UNIVERSIDADE DE SAO PAULO
INSTITUTO DE QUIMICA
DEPARTAMENTO DE QUIMICA FUNDAMENTAL

ESTUDO DE ESPÉCIES TRANSIENTES EM REAÇÕES
INICIADAS POR LASER

HARRALD VICTOR LINNERT
Tese de Doutorado

ORIENTADOR: Prof. Dr. JOSÉ MANUEL RIVEROS

SAO PAULO

1989

AGRADECIMENTOS

Ao professor José Manuel Riveros pela orientação segura e dedicada, assim como pela confiança transmitida durante o transcorrer deste trabalho.

Aos professores Avigdor M. Ronn, Paulo Celso Isolani, José Fernando G. Faigle e Francisco B. T. Pessine na etapa inicial do projeto subvencionado pelo MIC.

Ao Prof. Osvaldo Sala pelo uso do espectrômetro infrafermelho e de sua oficina mecânica.

Aos Srs. Mário Otsuka e José Roberto Galvase pela assistência dada na manutenção do laser e equipamentos em nossos laboratórios e a Paulo Pinto da Silva pela construção da cela de reação.

Aos amigos do bloco 4 pela agradável convivência.

Ao CNPq e à Fapesp pelos equipamentos fornecidos ao laboratório e pela concessão das bolsas de doutorado.

INDICE

1. Introdução ao Problema de Combustão	1
1.2. Técnicas Pulsadas de Lasers para o Estudo de Reações Elementares	2
1.3. Objetivos desta Tese	8
2. Arranjo Experimental	18
2.1. Experimentos com a Técnica de LIF	22
3. Resultados e Discussão	30
3.1. Eficiência na Formação das Espécies Transientes e a Atribuição das Emissões	33
3.2. O Modelo Cinético	37
3.2.1. A Relação Matemática correspondente à Curva de Emissão	43
3.3. Valores obtidos para as Constantes de Formação e de Decaimento	47
3.4. Emissões nos sistemas em mistura com ar/O ₂	54
3.5. Intensidade dos Sinais de Quimiluminescência	64
3.6. Valor do tempo inicial de Formação das Espécies Quimiluminescentes	67
3.7. Estudo do Comportamento das Curvas de Emissão das Espécies Transientes no Sistema Etanol-Gás/Buffer	70

3.8. Comportamento da Espécie OH em mistura com	
Gases relativamente reativos	74
3.8.1. Reações da Espécie OH com Hidrocarbonetos	82
3.9. Estudo do Sistema Etanol/Cl ₂ . Evidência Experimental	
da Cisão C-C	85
3.10. Conclusão	87
4. Aplicação da Teoria RRKM ao Processo de Dissociação	
Multifotônico da Molécula de Etanol	101
4.1. O Esquema de Reação	104
4.2. A Integração RRKM	107
4.3. O Modelo para a Molécula de Etanol	111
4.3.1. O Complexo Ativado	112
4.3.2. A Eliminação de H ₂ O	112
4.3.3. A Cisão C-C e C-OH	113
4.4. Cálculo da Energia Média das Moléculas	
Reagentes	114
4.5. Cálculo da Constante de Velocidade	
Unimolecular	122
4.5.1. O Processo de Eliminação de H ₂ O	123
4.5.2. Resultados do Cálculo da Constante de Velocidade	
para o Processo Unimolecular de Eliminação	
de H ₂ O	127
4.5.3. A Cisão C-C e C-OH	130
4.6. Conclusão	139
Nomenclatura - RRKM	147
Resumo	149
Abstract	152

ESTUDO DE ESPÉCIES TRANSIENTES EM REAÇÕES INICIADAS POR LASER

1. INTRODUÇÃO AO PROBLEMA DE COMBUSTÃO

As reações químicas responsáveis pela combustão de uma substância química são geralmente extremamente complexas por envolverem seqüências de reações radicalares, temperaturas elevadas, turbulência hidrodinâmica no caso do limite explosivo, e gradientes acentuados de concentração das espécies químicas ativas no processo. Estes aspectos são de muita relevância nas considerações práticas da combustão onde o controle de todos estes fatores não é sempre possível, ou até desejável em alguns casos.

Processos de combustão constituem um caso bem definido onde o detalhamento das reações elementares é de importância fundamental na compreensão do processo e no aperfeiçoamento do mesmo através da otimização das variáveis. O detalhamento destas reações envolve, em geral, o desenvolvimento de técnicas capazes de isolar em escala de laboratório as diversas reações individuais e posteriormente a modelagem de processos através de cálculos de simulação. Um caso bem sucedido desta abordagem ocorre no caso das

reações químicas na atmosfera superior, para as quais as constantes de velocidade de reações bimoleculares e termoleculares a baixas pressões tornam possível a etapa de modelagem mais simples.

Por outra parte, o estudo de reações elementares constitui uma das áreas de maior interesse e mais antiga em cinética química, especialmente aquelas que ocorrem em fase gasosa. O desenvolvimento de lasers e a sua aplicação em química em particular, abrem novas possibilidades que são exploradas nesta tese com o objetivo precípuo de contribuir ao conhecimento do comportamento de substâncias simples oxigenadas em ambientes similares ao de combustão. Este estudo foi motivado em grande parte pela falta quase absoluta de conhecimento sobre os processos responsáveis pela combustão do etanol apesar do seu uso extensivo no Brasil como combustível.

1.1. TÉCNICAS PULSADAS DE LASERS PARA O ESTUDO DE REAÇÕES ELEMENTARES

Reações químicas promovidas através de processos multifotônicos têm despertado interesse considerável como método de caracterização de reações elementares. Assim, reações unimoleculares podem ser provocadas por excitação

vibracional elevada, atingidas em escalas de tempo inferior aos tempos médios de colisão, ou mesmo por excitação eletrônica-vibracional como ocorre nos processos de ionização multifotônica. Reações bimoleculares também são suscetíveis de estudo através da geração de radicais livres, átomos ou fragmentos moleculares reativos por dissociação multifotônica, ou também por fotodissociação direta em processos monofotônicos. Em todos os casos, a resolução temporal ditada por lasers pulsados constitui uma característica muito importante e útil na elucidação de processos químicos que ocorrem através de uma seqüência de reações radicalares.

A fotólise induzida por um laser pulsado permite a iniciação de uma reação em uma escala de tempo curta comparada com a escala de tempo da reação. Este fator, aliado ao uso de luz monocromática de elevada densidade de energia fornece a formação de apenas algumas espécies químicas, reduzindo o número de reações competitivas, e proporcionando a possibilidade de isolar reações individuais. O processo fotoquímico pode ser iniciado por lasers que operam no ultravioleta⁽¹⁻²⁾, como os de excímero de ArF em 193 nm, de KrF em 248.5 nm ou de Nd:YAG quadruplicado em 266nm; e lasers que operam no infravermelho⁽³⁻⁴⁾, como o de CO₂ (9,6 μ m - 10,6 μ m), HF/DF (2,84 - 4,0 μ m) e CO (5,1 - 5,6 μ m).

A fotólise pulsada por laser deve ser contrastada com a radiólise pulsada^(7,8,9) e a descarga elétrica⁽¹⁰⁾ onde o processo de formação das espécies é relativamente longo, a seletividade é baixa e a distribuição energética não muito bem controlada.

A utilização de lasers para iniciar reações elementares características de processos químicos complicados, simplifica a questão da formação das espécies de interesse. Entretanto, o acompanhamento destas espécies, bem como de outras espécies transientes decorrentes das reações iniciais, em função do tempo exige o acoplamento de técnicas com elevado poder de resolução temporal, o que em geral requer técnicas espectroscópicas pulsadas. O acompanhamento temporal de espécies em estados eletrônicos excitados constitui o princípio da técnica de quimiluminescência dedicada a identificação de moléculas em estados excitados⁽¹¹⁾. O progresso da reação é medido em termos da variação da velocidade da concentração da espécie. O número dos fótons emitidos espontaneamente, a intensidade de fluorescência, é proporcional a concentração total da espécie transiente. Exemplos típicos de utilização desta técnica na caracterização de reações elementares são destacados no acompanhamento da fração de HCl excitado vibracionalmente a partir da reação de átomos de cloro com sulfeto de hidrogênio^(12,13); na emissão de $\text{CH}(B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\pi)$ e $\text{CH}(A^2\Delta \rightarrow X^2\pi)$ a partir da

dissociação ultravioleta de $\text{CH}_3\text{Br}^{(1)}$ ou medidas de $\text{CF}_2(v_2=5)/\text{CF}_2(v=0)^{(14)}$ em função da intensidade e fluência do laser de CO_2 , com o objetivo de determinar a razão entre as vias desses estados excitados; reações de quimiluminescência das espécies CH e C_2 em etanol irradiado com mistura de $\text{O}_2^{(15)}$; o monitoramento da quimiluminescência da espécie $\text{CH}(A^2\Delta)$ a partir da reação de C_2H com $\text{O}_2^{(16)}$; da reação de $\text{ND}(^1\Delta) + \text{DN}_3^{(17)}$; a observação de relaxação eletrônica durante a excitação multifotônica de $\text{OsO}_4^{(18)}$; o acompanhamento da supressão de $\text{CH}(A^2\Delta)$ a partir de $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, CHBr_3 , C_2H_2 e $\text{CF}_3\text{C}_2\text{H}$ irradiados com laser no ultravioleta^(19,20) em mistura com diversos gases (H_2 , CO , N_2O etc.); ou a supressão eletrônica e relaxação rotacional da espécie $\text{NH}(A^3\Pi)^{(21)}$. Uma outra técnica bastante sofisticada que tem sido utilizada para estes fins é a técnica de CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy)^(22,23), embora a sensibilidade da mesma não seja elevada, e possivelmente só seja útil em casos muito favoráveis. A fluorescência induzida por laser⁽²⁴⁾, LIF, têm sido a mais utilizada e conceitualmente é muito simples, mas pode ser aplicada apenas a moléculas e radicais simples onde o processo de fluorescência não é rapidamente suprimido por processos internos ou por colisão. Na fluorescência induzida por laser, utiliza-se um segundo laser sintonizado na absorção da espécie de interesse que induz uma transição eletrônica ressonante a partir de um nível vibracional particular no estado fundamental a um nível vibracional

particular em um estado eletrônico excitado. A molécula, ou radical, fluoresce com constante de tempo caracterizada pelo tempo de vida radiativa, e esta fluorescência é medida em função do tempo de atraso entre o laser gerador da fotólise e o laser responsável pela fluorescência, permitindo assim o monitoramento da evolução temporal (ou decaimento) da espécie em estudo em uma escala de tempo apropriada. O uso do monitoramento da evolução temporal de estados rovibrônicos por LIF é relativamente grande. O interesse inicial em elucidar o mecanismo de decomposição da molécula de cianeto de vinila, por dissociação multifotônica, permitiu a caracterização das espécies 1C_2 e $^3C_2(25)$ e $CN(X^2\Sigma^+)(26)$ por LIF. Por outro lado, estudos de relaxação vibracional em $^1C_2(v=1)$ e $^3C_2(v=1)$ pela fotólise com laser ArF em C_2H_2 e $CF_3CH_2CF_3(27,28)$; a supressão eletrônica de $OH(A^2\Sigma^+, v'=0)(29)$; reações de $OH + CH_3SH$ a partir da fotólise pulsada de $H_2O_2(30)$; a dependência da reação (31) $OH + C_2H_2$ com a pressão e a temperatura acima de 800 K em mistura com SF_6 , N_2 e H_2O_2 , e de CH com CH_3F , CH_2F_2 e $CHF_3(32)$; a emissão de HCO gerado na fotólise de $CH_3CHO(33)$ são igualmente destacados. Experimentos provendo a distribuição nascente de energia rotacional, vibracional e translacional de radicais CF_2 e $CFCl$ resultantes da dissociação unimolecular infravermelho de moléculas poliatômicas $(34-36)$ e de $CN(B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+)$ na fotólise de $HC_2CN(37)$ e C_2 na dissociação de $C_2H_2(38,39)$; e a dinâmica da reação de $H + O_2 \rightarrow OH + O$ a partir de átomos de H

originados pela fotólise de HI, HCL, HBr e H₂S e acompanhamento da emissão de OH⁽⁴⁰⁾ são uma amostra de outra utilização da técnica de LIF no desenvolvimento de alguns processos elementares. Em princípio, outras técnicas também podem ser utilizadas e algumas delas até de maneira mais extensa como é o caso da espectroscopia de absorção transiente⁽⁴¹⁾, para a qual torna-se necessário apenas um sistema convencional de espectroscopia de absorção acoplado a um sistema gatilhado de detecção que permita diferenciar a absorção transiente do nível normal de operação da lâmpada. A cinética de reação do radical NH₂ com O₂ e O₃ a partir da fotólise de NH₃⁽⁴²⁾ é um destaque da espectroscopia de absorção ressonante a laser. A espectroscopia optogalvânica⁽⁴³⁾, LOG, é uma técnica alternativa na caracterização de espécies atômicas ou moleculares geradas em descarga elétrica em sistemas gasosos a baixas pressões. O sinal optogalvânico é originado a partir da variação da impedância da descarga em resposta a absorção da radiação do laser. A variação da impedância é monitorada como uma variação da voltagem ao longo do tubo de descarga. A técnica espectroscópica de ressonância magnética a laser⁽⁴⁴⁾, LMR, associa a ressonância de uma frequência fixa do laser aos diferentes componentes do efeito Zeemann durante a sintonização do campo magnético B. Portanto, a sensibilidade desta técnica intracavidade é obtida pela modulação do campo magnético. Esta técnica é ilustrada na detecção da espécie OH (X²π) através da irradiação da mistura gasosa de

$\text{SF}_6\text{-H}_2\text{O}$ ⁽⁴⁵⁾ com um laser pulsado de CO_2 ; e aplicações de fluorescência e absorção ressonante⁽⁴⁶⁾ na investigação da cinética de reações de $\text{O} + \text{HO}_x$ e $\text{N} + \text{HO}_x$. Técnicas de espectroscopia de massa, embora de preço proibitivo, e em particular o acoplamento de técnicas de ionização multifotônica pulsadas oferecem outras possibilidades interessantes.

1.2. OBJETIVOS DESTA TESE

Esta tese está relacionada com a linha de pesquisa desenvolvida em anos recentes em nossos laboratórios. As reações provocadas por excitação multifotônica com laser de CO_2 pulsado têm sido estudadas detalhadamente para o $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ⁽⁴⁷⁾ e o $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ⁽⁴⁸⁾. Em ambos os casos, os produtos finais encontrados após irradiação, conforme determinação cromatográfica em fase gasosa, variam acentuadamente na sua proporção relativa no intervalo de pressão estudado (0.1 a 20 mm de Hg). Destacam-se, ainda, que na reação iniciada por laser com estes reagentes na presença de O_2 ocorre um processo de combustão incompleta. Tal processo e o fato de que em estudo realizado com CH_3OH , foram constatadas a formação das espécies C_2 , CH e OH em estado eletrônico excitado em decorrência da fragmentação molecular induzida pelo laser de CO_2 , motivou a idéia de se acompanhar a

evolução destas espécies no tempo por meio da espectroscopia de emissão na tentativa de elucidar o processo de combustão desses reagentes orgânicos.

O objetivo do trabalho foi o de detalhar, do ponto de vista químico e cinético, as reações das espécies transientes formadas a partir de substâncias orgânicas contendo C/H/O por irradiação com um laser de CO_2 em atmosferas típicas de combustão. Este objetivo está ligado a idéia de se tentar estabelecer algumas das reações elementares mais importantes na combustão de álcoois. É importante destacar que este estudo constitui apenas uma contribuição ao contexto das reações de combustão de álcoois e compostos semelhantes, uma vez que são mecanismos complexos como já foi demonstrado para o estudo do CH_3OH , onde 84 reações foram consideradas relevantes para a descrição total do sistema⁽⁴⁹⁾, e mais de 30 reações elementares importantes para o estudo de chama de CH_4 ⁽⁵⁰⁾.

O desenvolvimento deste estudo é delineado nas secções posteriores com a aparelhagem usada e os experimentos realizados (Cap. 2). Os precursores irradiados com o laser de CO_2 e as respectivas bandas de absorção destas substâncias são relatados na parte de resultados e discussão (Cap. 3). A eficiência na formação das espécies transientes e a atribuição das emissões estão detalhadas em uma secção inicial (3.1.) seguidas do modelo cinético (3.2.) utilizado, da relação matemática correspondente (3.2.1.) e

uma breve comparação dos valores obtidos da literatura (3.3.). Por fim, várias subsecções abordam o comportamento das espécies transientes originadas dos precursores em mistura com ar, oxigênio (3.4.), intensidade dos sinais de quimiluminescência (3.5.) e tempo inicial de formação das espécies (3.6.), reações com gases inertes (3.7.) e outros substratos reativos (3.8., 3.8.1. e 3.9.), na tentativa de elucidar e caracterizar as possíveis reações elementares destas espécies. Posteriormente, a partir do cálculo teórico RRKM, são detalhadas as prováveis vias de contribuição para a formação das espécies transientes baseado na amostra de etanol (Cap. 4). Este estudo insere o tratamento da energia média das moléculas reagentes e o cálculo da constante de velocidade de reação para as vias destacadas.

BIBLIOGRAFIA

1. Baronavski, A. P.; McDonald, J. R. Multiphoton Vacuum Ultraviolet Laser Dissociation of CH_3Br -Analysis of Chemiluminescent Products. Chem. Phys. Lett., 56 (2), 369-372, (1978)
2. Butler, J. E.; Goss, L. P.; Lin, M. C.; Hudgens, J. W. Production, Detection and Reactions of the CH Radical. Chem. Phys. Lett., 63 (1), 104, (1979)
3. Messing, I.; Sadowski, C. M.; Filseth, S. V. Absolute rate constant for the reaction of CH with O_2 . Chem. Phys. Lett., 66, 95, (1979)

4. Messing, I., Filseth, S.V.; Sadowski, C. M., Carrington, J. Absolute rate constants for the reactions of CH with O and N atoms.
J. Chem. Phys., 74 (7), 3874, (1981)
5. Wagal, S. S.; Carrington, T.; Filseth, S. V.; Sadowski, C. M. Absolute rate constants for the reactions of CH ($X^2\Pi$) with NO, NO₂, N₂O, and N₂ at Room Temperature.
Chem. Phys., 69 (1/2), 61, (1982)
6. Duncanson Jr., J.A.; Guillory, W. A. The state selective reactions of vibrationally excited CH($X^2\Pi$) with oxygen and nitrogen. J. Chem. Phys., 78 (8), 4958, (1983)
7. Clerc., M.; Schmidt, M. Nanosecond Kinetic Study of the Rotational Temperature Decay of the CH ($A^2\Delta-X^2\Pi$), Emission Produced by Pulse Radiolysis of CH₄ and C₂H₂. Faraday Discussions Chem. Soc., 53, 217-229, (1972)
8. Nielsen, D. J.; Munk, J.; Pagsberg, P.; Sillesen, A. Absolute Rate Constants for the Gas-Phase Reaction of OH Radicals with Cyclohexane and Ethane at 295 K.
9. Nielsen, D. J.; Sidebottom, H. W.; O'Farrel, D. J.; Donlon, M.; Treacy, J. Absolute and relative Rate Constants for the Gas-Phase Reaction of OH Radicals with CH₃NO₂, CD₃NO₂ and CH₃CH₂CH₃ at 295 K and 1 Atm.
Chem. Phys. Lett., 146 (3,4), 197-203 (1988)
10. Burris, J.; Butler, J. J.; McGee, TH. J.; Heaps, W. S. Collision Deactivation Rates for $A^2\Sigma^+$ ($v=1$) State of OH. Chem. Phys., 124 (2), 251-258, (1988)
11. Kovalenko, L. J.; Leone, S. R. Innovative Laser Techniques in Chemical Kinetics
J. Chem. Educ., 65(8), 681-687, (1988)

12. Braithwaite, M.; Leone, S. R. Laser - initiated chemical reactions: $\text{Cl} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{HCl} + \text{HS}$: Rate constant, product energy distribution, and direct detection of a chain mechanism.
J. Chem. Phys. 69, 839-845, (1978)
13. Nesbitt, D. J.; Leone, S. R. Laser-initiated chemical chain reactions.
J. Chem. Phys. 72, 1722-1732, (1980)
14. Stephenson, J. C.; King, D. S. Laser intensity effects in the IR multiphoton dissociation of CF_2HCl and CF_2CFCl . J. Chem. Phys. 78 (4), 1867-1875, (1983)
15. Riveros, J. M.; Isolani, P. C.; Leite, S. R. A. Chemiluminescence Induced in the Laser - Promoted Reaction of Ethanol with Oxygen.
Chem. Phys. Lett. 99 (5/6), 442-444, (1983)
16. Shokoohi, F.; Watson, T. A.; Reisler, H.; Kong, F.; Renlund, A. M.; Wittig, C. Photolytic Production of C_2H : Collisional Quenching of $\text{A}^2\Pi \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$ Infrared Emission and the removal of Excited C_2H .
J. Phys. Chem., 90 (22), 5695-5700 (1986)
17. Bloembergen, N.; Burak, I.; Mazur, E.; Simpson, T. B. Infrared Multiphoton Excitation of Small Molecules
Isr. J. Chem., 24 (3), 179-186, (1984)
18. Kompa, K. L.; Lamprecht, H.; Schröder, H.; Puretzky, A. A.; Tyakht, V. V. Study of the Visible emission induced by IR multiple-photon excitation of OsO_4 .
J. Chem. Phys., 84 (4), 2020 (1986)
19. Nokes, C. J.; Donovan, R. J. Time-Resolved Kinetics Studies of Electronically Excited CH Radicals. II. Quenching Efficiencies for $\text{CH}(\text{A}^2\Pi)$
Chem. Phys., 90 (1/2), 167, (1984)

20. Okabe, H.; Cody, R. J.; Allen Jr., J.E. Laser-Photolysis of $C_2(d^3\pi_g)$ and CF_3C_2H at 193 nm: Production of $C_2(d^3\pi_g)$ and $CH(A^2)$ and their quenching by Xe. Chem. Phys., 92 (1), 67-73, (1985)
21. Hofzumahaus, A.; Stuhl, F. Electronic quenching, rotational relaxation, and radiative lifetime of $NH(A^3\pi, v'=0, N')$. J. Chem. Phys., 82 (7), 3152, (1985)
22. Dreier, Th.; Wolfrum, J. Detection of the Free $OH(X^2\pi)$ Radical by CARS Spectroscopy. J. Chem. Phys., 80 (2), 957 (1984)
23. Schweitzer, E. L.; Steinfeld, J. I. Vibrational population distributions in infrared multiple-photon excitation probed by coherent anti-Stokes Raman spectroscopy. Chem. Phys., 108 (3), 343-348, (1986)
24. Crosley, D. R. Laser-Induced Fluorescence in Spectroscopy Dynamics, and Diagnostics. J. Chem. Educ., 59(6), 446-455, (1982)
25. Campbell, J. D.; Yu, M. H.; Mangir, M., Wittig, C. Optical time of flight spectroscopy: A method for the direct state selective measurement of photofragment recoil energies. J. Chem. Phys. 69, 3854, (1978)
26. Yu, M. H.; Levy, M. R., Wittig, C. The production of $CN(X^2\Sigma^+)$ and $C_2(a^3\pi_u)$ via the infrared multiple photon dissociation of C_2H_3CN . J. Chem. Phys. 72, 3789, (1980)

27. Donnelly, V. M.; McDonald, J. R. Reactions of $C_2(a^3\Pi_u)$ with CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , and O_2 using Multiphoton UV Excimer Laser Photolysis.
Chem. Phys. 39, 427, (1979)
28. Pasternack, L.; McDonald, J. R. Reactions of $C_2(X'\Sigma^+_g)$ Produced by Multiphoton UV Excimer Laser Photolysis.
Chem. Phys. 43, 173, (1979)
29. Copeland, R. A.; Crosley, D. R. Rotational Level Dependence of Electronic Quenching of OH ($A^2\Sigma^+$, $v'=0$)
Chem. Phys. Lett., 107 (3), 295, (1984)
30. Hynes, A. J.; Wine, P. H.; Kinetics of the OH + CH_3SH Reaction under Atmospheric Conditions.
J. Phys. Chem., 91 (13), 3672-3676, (1987)
31. Smith, G. P.; Fairchild, P. W.; Crosley, D. R. The pressure and temperature dependence of the OH + C_2H_2 reaction above 800 K.
J. Chem. Phys., 81 (6), 2667, (1984)
32. Zabarnick, S.; Fleming, J. W.; Lin, M. C. Kinetics and Mechanisms of CH Radical Reactions with Fluoromethanes and Carbon Tetrachloride.
Chem. Phys., 120 (2), 311-317, (1988)
33. Stone, B. M.; Noble, M.; Lee, E. K. C. Laser - Induced Fluorescence Emission from HCO Produced by 308 nm Excimer Laser Photodissociation of Acetaldehyde.
Chem. Phys. Lett., 118 (1), 83, (1985)

34. Stephenson, J. C.; King, D. S. Energy partitioning in the collision - free multiphoton dissociation of molecules: Energy of X CF₂ from CF₂HCl, CF₂Br₂, and CF₂Cl₂.
J. Chem. Phys. 69, 1485-1492, (1978)
35. King, D. S.; Stephenson, J. C. Initial Distribution of Energy in CF₂ (X) Produced by CO₂ Laser-Induced Dissociation of CF₂Cl₂ and CF₂Br₂.
Chem. Phys. Lett. 51, 48-52, (1977)
36. King, D. S.; Stephenson, J. C. Intrinsic Isotopic Selectivity Factors : CO₂ TEA Laser Photolysis of CF₂Cl₂.
J. Am. Chem. Soc. 100, 7151-7155, (1978)
37. Cody, R. J.; Dzvonik, M. J.; Glicker, S. The internal state distribution of CN radicals produced in the photolysis of HC₂CN and CH₃CN
J. Chem. Phys., 82 (7), 3100, (1985)
38. Urdahl, R. S.; Bao, Y.; Jackson, W. M. The Multiphoton Dissociation of C₂H₂ at 193 nm: Observation of the Swan and Deslandres-d'Azambuja Systems of Diatomic Carbon using Laser-Induced Fluorescence
Bull. Am. Phys. Soc., 33 (8), 1663 - WM 11 (1988)
39. Urdahl, R. S.; Bao, Y.; Jackson, W. M. Observation of the LIF Spectra of C₂(a³π_u) and C₂(A'π_u) from the Photolysis of C₂H₂ at 193 nm
Chem. Phys. Lett., 152 (6), 485-490, (1988)

40. Kleineremann, K. Laser Studies on the Dynamics of the Reaction $H + O_2 \rightarrow OH + O$ over a Broad Range of Collision Energies.
Radiochimica Acta, 43 (2), 118 (1988)
41. Demtröder, W. Laser Spectroscopy. Springer Series in Chemical Physics, Springer-Verlag Berlin, 1981, p. 375
42. Patrick, R.; Golden, D. M. Kinetics of the Reactions of NH_2 Radicals with O_3 and O_2 .
J. Phys. Chem., 88 (3), 491, (1984)
43. Webster, Ch. R.; Rettner, Ch. T. Laser Optogalvanic Spectroscopy of Molecules. Laser Focus ,1983
44. Demtröder, W. Laser Spectroscopy. Springer Series in Chemical Physics. Ed. Schöfer, F. P., Springer-Verlag Germany, p. 401, 1981
45. Geiger, J. S.; Smith, D. R.; Bonnett, J. D. Detection of Transient Laser Magnetic Resonance Signals in Pulsed CO_2 Laser Irradiation of SF_6/H_2O and SF_6/NO Mixtures.
Chem. Phys. 74, 239-245, (1983)
46. Brune, W. H.; Schwab, J. J.; Anderson, J. G. Laser Magnetic Resonance, Resonance Fluorescence, and Resonance Absorption Studies of the Reaction Kinetics of $O + OH \rightarrow H + O_2$, $O + HO_2 \rightarrow OH + O_2$ and $N + HO_2 \rightarrow$ Products at 300 K between 1 and 5 Torr.
J. Phys. Chem., 87 , 4503, (1983)
47. Leite, S.R.A.; Isolani, P.C.; Riveros, J.M. Laser-induced chemical reactions in ethanol by multiphoton absorption.
Can. J. Chem., 62, (7), 1380-1384, (1984)

48. Linnert, H.V. ; Isolani, P.C. Infrared Laser Induced Decomposition of Diethyl Ether: An End-Product Study. An. Acad. bras. Ci., 57(4), 401-407, (1985)
49. Westbrook, C.K.; Dryer, F.L. A Comprehensive Mechanism for Methanol Oxidation. Gordon and Breach Science Publishers, Inc. Combust. Sci. Tech. 20:125-140, (1979)
50. Olson, D. B.; Gardiner, Jr., W. C. An Evaluation of Methane Combustion Mechanisms. J. Phys. Chem., 81, 2514-2519, (1977)

2. ARRANJO EXPERIMENTAL

Os estudos deste trabalho foram realizados utilizando-se como fonte de excitação o laser de CO_2 - que emite radiação cujo comprimento de onda se situa na região espectral do infravermelho -, TEA, (Tachisto Inc., Needham, MA, USA, modelo Tac II 215G, cujo meio ativo é uma mistura gasosa constituída por CO_2 , N_2 e He) operando na linha P(20) da banda $00^\circ 1-02^\circ 0$ em $1046,8 \text{ cm}^{-1}$. A linha de emissão do laser, foi determinada com um analisador de espectro de CO_2 , modelo 16 A, da Optical Engineering, Inc., Santa Rosa, CA, USA, enquanto que a quantidade de energia por pulso incidente na amostra foi medida com um medidor de potência, modelo 210, da Coherent Radiation, Palo Alto, CA, USA, com sensor tipo calorímetro de disco (termopar). A quantidade de energia por pulso em todos os experimentos foi de 0,6 J.

As substâncias em fase de vapor são introduzidas através da linha de alto vácuo na cela, ao mesmo tempo em que é acompanhada a pressão em todo o sistema nos respectivos medidores de pressão. Outras entradas na linha de vácuo são usadas para a conexão de cilindros de gases (O_2 , gás inerte, etc...) para os estudos de misturas das substâncias precursoras e outros gases, permitindo o manuseio em fluxo ou de maneira estática. A linha de vácuo é mantida por uma bomba mecânica rotativa e uma bomba de

difusão, tendo-se acoplado a este sistema um manômetro de capacitância MKS Baratron, da MKS Instruments, Inc., Burlington, MA, USA, empregado no intervalo de 10^{-3} até 10,0 Torr, e um manômetro tipo Bourdon, da Wallace e Tiernan, Belleville, NJ, USA, de 0,0 a 100,0 Torr. Uma vez estabilizada a pressão da amostra irradia-se com o laser que induz a fotólise, acompanhando o registro das emissões no osciloscópio.

A cela de reação, própria para este tipo de experimento, é de latão (construída na oficina do IQ-USP) apresentando 34 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro, sendo dotada de janelas de NaCl, dispostas perpendicularmente ao eixo cilíndrico, para a irradiação da amostra com o laser de CO_2 . Outra janela, de quartzo, situada no centro da cela de reação permite através de uma foto multiplicadora adaptada à janela, sem nenhum arranjo óptico de focalização, a coleta do sinal de quimiluminescência. Para este sistema, lentes convergentes de TeCd ou SeZn de distância focal de 25,4 cm são usadas para focalizar o feixe do laser no centro da cela de reação.

Dois esquemas experimentais foram implantados para a análise dos sinais de quimiluminescência. No primeiro, o uso do monocromador, da Jobin-Yvon tipo E, não apresentou resultados favoráveis. A relativa distância a partir da fenda de entrada do monocromador ajustada à cela de reação

e da fenda de saída para a fotomultiplicadora, acarretou uma perda considerável do sinal de luminescência. Um arranjo óptico constituído de lentes de quartzo de focalização foi adaptado ao sistema, mas sem apresentar algum resultado significativo. No segundo, atualmente ainda em uso, o sinal de quimiluminescência (observado a partir do primeiro pulso do laser) é captado por uma fotomultiplicadora através de uma janela de quartzo situada na região focal em um ângulo de 90° em relação ao feixe do laser de CO_2 . Entre a abertura de entrada de luz da fotomultiplicadora e a janela de quartzo são interpostos os filtros de banda de passagem estreita de acordo com o tipo de experimento a ser realizado. A fotomultiplicadora, RCA C31034 A/02, de resposta espectral de 200 a 930 nm é alimentada por uma fonte de alta tensão 6516A DC, HP, (0-3000 V e 0-6 MA), e ajustada perpendicularmente à cela de reação. Os filtros - da Oriel - de interferência de banda estreita (30 nm), são caracterizados pela banda centrada em 508 nm (C_2), 433 nm (CH), 309 nm (OH) e 633 nm. O esquema experimental é apresentado na Figura 1.

Com relação ao perfil temporal do pulso infravermelho do laser de CO_2 , este foi determinado através de um detector Ge: Au(HS), 4748, modelo 4074 serial 3348, de Santa Barbara Research Center, Goleta, Califórnia, USA. O valor típico do pulso do laser de CO_2 é de 50 ns à meia altura (FWHM), com um pico contendo cerca de 65% da energia

e uma cauda de 1 μ s. O mesmo detector foi usado para o arranjo experimental na determinação do valor do tempo inicial de formação das espécies transientes, cujo esquema está delineado na Figura 2.

Por sua vez, as emissões captadas pela fotomultiplicadora são registradas no osciloscópio tendo-se acoplado no canal de entrada do mesmo um resistor de carga (340 e 750 ohms) para o ajuste do sinal a ser analisado. Tal circuito instrumental (a fotomultiplicadora, os cabos coaxiais, o resistor de carga e a entrada do osciloscópio) representa um circuito equivalente RC⁽¹⁾ de cerca de 130 ns. Quanto ao disparo do sistema de detecção, este foi determinado pela saída síncrona do laser de CO₂ conectado à entrada do trigger externo do osciloscópio em uso (ocasionando um atraso de cerca de 9 ns, para um cabo de 2 m de comprimento). A evolução temporal das emissões foi registrada nos osciloscópios 468 (digital com memória, 100 MHz) e 585A, da Tektronix Inc., Portland, Oregon, USA, com entradas acopladas a resistores de carga. O registro definitivo das curvas foi obtido por meio de fotos tiradas com uma câmera tipo Polaroid, modelo C-12' da Tektronix, ajustada à tela do osciloscópio. A sobreposição da curva obtida pela simulação (a ser discutido no modelo cinético) com a curva experimental, permitiu avaliar-se os valores das constantes cinéticas das espécies emissivas.

A identificação e dosagem dos produtos por cromatografia em fase gasosa foi realizada num cromatógrafo de gás CG-20D, com detector de condutividade térmica, da Instrumentos Científicos CG Ltda., São Paulo, SP, Brasil.

2.1. EXPERIMENTOS COM A TÉCNICA DE LIF

Deve ser destacado, principalmente por ter sido a base do projeto inicial desta tese, a tentativa do monitoramento das espécies transientes, C_2 e CH, com a técnica de fluorescência induzida por laser, LIF. Em resumo, o laser induz uma transição eletrônica ressonante a partir de um nível vibracional particular no estado fundamental (ou metaestável) a um nível vibracional particular em um estado excitado. A molécula ou radical, então, fluoresce ao estado inferior, e esta fluorescência é medida. Este laser (corante) é atrasado no tempo em relação ao laser que induz a fotólise, permitindo o monitoramento da evolução temporal (o decaimento) da espécie em estudo em uma escala de tempo após a dissociação do precursor. O arranjo experimental, Figura 3, segue o descrito anteriormente com algumas modificações no sistema eletrônico empregado. O sistema eletrônico consiste de um gerador de pulso (Tipo 162 da Tektronix, Inc. Portland, Oregon, USA) que alimenta simultaneamente dois integradores

boxcars que regulam a base de tempo de gatilhamento dos lasers. O primeiro boxcar (PAR modelo 160, Princeton, N. J.), ajustado para uma base de tempo de 50 μ s, com um ajuste fino que permite a escolha do intervalo de tempo : cerca de 500 ns, (em que se deseja obter a radiação proveniente do laser de corante após a formação da curva de emissão da espécie transiente obtida na fotólise) recebe o pulso do gerador e gatilha o laser de N₂ (PRA, Ontário, Canada, modelo LN 103, 377 nm) acoplado ao laser de corante (PRA, modelo LN 102) que apresenta um atraso de 60 μ s a partir do gatilhamento e da emissão de luz do mesmo em relação ao laser que induz a fotólise. O segundo boxcar (PAR, modelo CW1, ajustado para uma base de tempo de 0,1 msec) envia um sinal a um segundo gerador de pulso (Tipo 163 da Tektronix), o qual gatilha o laser de CO₂ (que induz a fotólise e apresenta um atraso de apenas 3 μ s do gatilhamento à emissão de luz) e o osciloscópio onde são registradas as curvas de emissão. Portanto, com este arranjo eletrônico ambos os lasers são disparados simultaneamente ou sincronizados de tal forma que o laser de corante é disparado com um atraso de alguns nanosegundos, de modo a permitir o monitoramento da espécie transiente em estudo. A cela de reação, em forma de cruz, construída na oficina do IQ-USP, apresenta um caminho óptico de 34 cm de comprimento e 2 cm de largura para o feixe do laser que induz a fotólise, selada por duas janelas de NaCl. Perpendicularmente, e passando pelo centro da cela, um outro eixo óptico referente ao feixe do laser de

corante complementa a forma em cruz. Este eixo de 30 cm de comprimento está selado com duas janelas de quartzo dispostas em um ângulo de Brewster, e contém internamente "baffles" (com uma abertura de cerca de 0,5 cm de diâmetro) que impedem que a luz eventualmente refletida chegue ao centro da cela de reação. A uma janela, de quartzo, localizada no centro da cela de reação é acoplada a fotomultiplicadora seguindo o arranjo destacado no processo de quimiluminescência.

Inicialmente, procuramos observar a fluorescência da espécie C_2 excitando a banda (0,0) do sistema Swan $d^3\pi_g - a^3\pi_u$ em 516 nm e monitorando a fluorescência na banda (0,1) da transição que ocorre em 563 nm. A amostra irradiada com o laser de CO_2 foi a molécula de etanol (2 Torr). Em várias tentativas, variando a pressão da amostra, deslocando o feixe do laser de corante com relação ao ponto focal ou variando o tempo de disparo do laser de corante em relação ao laser de CO_2 não foi detectada nenhuma fluorescência induzida da espécie C_2 . Por outro lado, testando o sistema com uma amostra conhecida, a acrilonitrila⁽²⁾ - uma das mais eficientes fontes de C_2 -, também, não nos foi possível detectar nenhuma fluorescência. O mesmo resultado foi obtido com a tentativa de diagnóstico do radical CH excitando a banda (0,0) do sistema $A^2\Delta - X^2\pi$ em 430 nm e tentando observar a fluorescência da banda vibrônica em 426 nm e em 435 nm. Somente em um estudo realizado com a molécula de NO_2 ,

divulgado na literatura³, foi diagnosticada a fluorescência da mesma, o que nos permitiu concluir já que a molécula de NO_2 compreende bandas agudas de absorção na região do espectro visível, e que são relativamente largas, que a luz proveniente do laser de corante é facilmente absorvida neste caso, mesmo que exista um intervalo de comprimento de onda relativamente largo (de alguns ns) para um determinado valor fixo de comprimento de onda. Portanto, a faixa de distribuição da energia (potência) do laser passa a ser relativamente grande o que compromete a monocromaticidade e conseqüentemente o "casamento" entre a linha de excitação do laser de corante e a linha de absorção da espécie transiente (que é bem definida). É importante frisar que este projeto foi subvencionado pelo MIC (Ministério da Indústria e Comércio) estando restrito a uma determinada verba referente à parte instrumental, o que inviabilizou a obtenção de equipamentos de melhor eficiência para este estudo. O próprio sistema de varredura do tempo de atraso entre os 2 lasers é bastante precário pela inexistência de um gerador de atraso digital, além do tempo de resposta do circuito do laser após ser gatilhado por um pulso externo.

ESQUEMA EXPERIMENTAL

Figura 1

1. Laser de CO₂
2. Lente de Seleneto de Zinco ($f=25$ cm)
3. Cella de reação
4. Anteparo de grafite
5. Contador de pulsos
6. Fotomultiplicadora
7. Fonte de alta tensão
8. Resistor de carga
9. Osciloscópio

ESQUEMA EXPERIMENTAL

Figura 2

1. Laser de CO_2
2. Lente de Seleneto de Zinco ($f=25 \text{ cm}$)
3. Cella de reação
4. Detector IV Ge: Au
5. Contador de pulsos
6. Fotomultiplicadora
7. Fonte de alta tensão
8. Resistor de carga
9. Osciloscópio
10. Resistor de carga

ESQUEMA EXPERIMENTAL

Figura 3

1. Laser de CO₂
2. Lente de Seleneto de Zinco ($f=25$ cm)
3. Cella de reação
4. Anteparo de Grafite
5. Laser de N₂ e corante
6. Boxcar
7. Gerador de pulsos
8. Boxcar
9. Gerador de pulsos
10. Osciloscópio

BIBLIOGRAFIA

1. Demas, J. N. Excited State Lifetime Measurements.
Academic Press, N.Y., (1983)
2. Reisler, H.; Mangir, M.; Wittig, Curt. Laser Kinetic Spectroscopy of Elementary Processes. Moore, C.B. Chemical and Biochemical Applications of Laser. Academic Press, 1980, V5, p. 138-174
3. Sakurai, K.; Capelle, G. Lifetime Measurement of NO_2 by Dye Laser Excitation.
J. Chem. Phys., 53, 3764-3765, (1970)

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A atribuição e a observação do comportamento das espécies intermediárias (CH , C_2 , OH), foi desenvolvida, no processo de dissociação multifotônica do metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, i-butanol, t-butanol, álcool isopropílico e éter dietílico. Quantitativamente, a evolução temporal destas espécies foi analisada em termos de uma constante de formação, k_1 , e de uma constante de decaimento de primeira ordem (ou pseudo-primeira ordem), k_2 , pelo método de ajuste de curva (simulação realizada com um programa em um microcomputador).

A escolha dessas substâncias precursoras abrangeu, também, o interesse de se verificar o comportamento das espécies transientes numa série primária, secundária e terciária de compostos de uma mesma função orgânica e em compostos relativamente grandes como o éter dietílico.

A absorção multifotônica dos álcoois e do éter dietílico é devida a uma larga banda de absorção destas substâncias⁽¹⁻⁵⁾ na região espectral do infravermelho de 9,6 μm emitida pelo laser, envolvendo os modos fundamentais de estiramento assimétrico C-O e balanço CH_3 para os álcoois e deformação (rock) do grupo metila $\text{CH}_3\text{-C}$, com alguma participação de balanço do metileno, $\text{C-CH}_2\text{-O}$ e estiramento

C-C do éter dietílico. Contudo, existe uma considerável interpenetração dessas bandas, o que permite o bombeamento da amostra por diversas linhas de emissão do laser de CO_2 . Deve ser destacado, que a elucidação da natureza do processo de absorção multifotônico não constitui objetivo deste trabalho. Entretanto o leitor pouco familiarizado e que deseje se aprofundar no assunto pode encontrar diversos artigos de revisão <4-14> a este respeito.

A Tabela 1, na página seguinte, contém os dados referentes às frequências e vibrações moleculares dos precursores irradiados neste estudo.

TABELA 1. FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS DE ABSORÇÃO DAS AMOSTRAS PRECURSORAS

Amostra	Atribuição	Frequência em cm^{-1}
Metanol ¹ (gás)	estiramento C-O	1034
	balanço CH_3	1074
Etanol ² (vapor)	est. assimétrico C-O	1089
	balanço CH_3	1062
	balanço CH_3	1033
n-Propanol ³ i-Propanol n-Butanol ³ i-Butanol ⁴ e t-Butanol ⁴	apresentam bandas vibracionais entre 1000 a 1100 cm^{-1} , correspondendo a uma mistura entre estiramento C-C, estiramento C-O (1000 cm^{-1}) e rock CH_3	
Éter Dietílico ⁵ (vapor)	estiramento C-C acoplado a balanço CH_3	1043 1153
	est. simétrico C-O-C	1077

3.1. EFICIENCIA NA FORMAÇÃO DAS ESPÉCIES TRANSIENTES E A ATRIBUIÇÃO DAS EMISSÕES

Os experimentos para a identificação das espécies transientes durante a dissociação das substâncias precursoras foram realizados variando-se a pressão desde 0,5 até 10 Torr . A intensidade da emissão da espécie transiente é proporcional a pressão inicial do precursor, no intervalo estabelecido.

As emissões foram observadas concomitantemente aos pulsos do laser de CO_2 . Observou-se emissões centradas em 309, 433,5, 508 e 633 nm. A emissão em 309 nm é atribuída a transição $A^2\Sigma^+ - X^2\pi$ do radical OH ⁽¹⁵⁾. A banda em 433,5 nm é reconhecida como sendo da transição $A^2\Delta - X^2\pi$ do radical CH ^(15,16) e a emissão observada com o filtro em 508 nm é atribuída a transição $d^3\pi_g - a^3\pi_u$ do sistema Swan para o radical C_2 ^(16,17). Estas emissões foram observadas também em estudos de excitação multifotônica ⁽¹⁶⁻²²⁾ e em trabalhos similares ⁽²³⁻³²⁾. Foi observado também uma emissão em 633 nm para a qual não temos ainda uma atribuição correta.

Quanto à eficiência das amostras como precursoras das espécies transientes, verificou-se, por exemplo, para a amostra de i-propanol e t-butanol que a intensidade das emissões era relativamente fraca (resultando apenas um ruído

de fundo) a qualquer pressão do sistema, de acordo com as condições experimentais. Esta observação de natureza qualitativa é interessante e surpreendente embora a sua interpretação não seja óbvia pela ausência de outros dados auxiliares relevantes. Por exemplo, nenhuma tentativa foi realizada para medir o rendimento global por pulso do laser na decomposição induzida por excitação multifotônica para cada álcool através do monitoramento em tempo real dos produtos primários de dissociação, ou através de medidas de cromatografia de gás. Esta informação é importante para se estabelecer se o problema está relacionado com o coeficiente de absorção para um fóton, fator que determina essencialmente o número de espécies que atinge o quase-contínuo, ou se esta observação está ligada a um problema de natureza química induzida na cauda do pulso do laser. É importante frisar que estes resultados são surpreendentes já que a própria banda de absorção destes álcoois se torna larga nos álcoois superiores com apreciável interpenetração das bandas vibracionais, e pela expectativa de que nos álcoois ramificados a dissociação seja favorecida pela elevada densidade de estados esperada mesmo a baixas energias de excitação devido ao maior número de vibrações de baixas frequências. Um modo apurado de se verificar a eficiência destes precursores, seria o de realizar um estudo variando o comprimento de onda de radiação do laser, de modo a se analisar se ocorre um processo relativamente mais seletivo com respeito à absorção multifotônica e como

conseqüência favorecer uma das vias de formação destas espécies transientes, desprezando-se, portanto, em parte o efeito da interpenetração de bandas (ou mesmo uma análise do rendimento dos produtos finais oriundos da decomposição). Em assim sendo, ficaria caracterizada a importância da ligação C-O nos álcoois primários, secundários ou terciários, onde a formação das espécies transientes nos precursores primários é favorecida (caso não participe de um rápido relaxamento ou processo reativo).

Por outro lado, uma outra questão pode ser aventada: caso o processo de absorção multifotônica seja eficiente, qual seria o comportamento durante a distribuição de energia a todos modos normais de vibração da molécula em estudo? Algum canal primário de reação é favorecido em detrimento de outro que originaria estas espécies transientes?

Neste contexto, foi verificada a eficiência do álcool alílico como precursor das espécies transientes em estudo, aventando a possibilidade de um mecanismo singular de formação da espécie OH, em detrimento dos radicais C_2 e CH. Devido à estrutura parcial deste álcool corresponder à molécula de etileno - a qual não apresenta reação⁽³³⁾ quando irradiada com a linha P(20) a $9.6\ \mu\text{m}$; mas sim em $10.6\ \mu\text{m}$ e com baixo rendimento - tornou-se importante verificar a hipótese da possível não formação das espécies C_2 e CH. A

absorção da energia proveniente do laser pela banda relacionada à ligação C-D e consequente ruptura poderia favorecer, somente, a geração da espécie OH. Porém, durante o experimento foram verificadas todas as espécies mencionadas, provando - em parte - um possível mecanismo de redistribuição de energia aos modos normais de vibração da molécula, descartando um processo de dissociação seletivo.

Por fim, a presença de "seqüestradores" de radicais livres pode auxiliar na determinação de um mecanismo relativamente rápido de recombinação de radicais livres envolvidos nestes sistemas, esclarecendo o possível impedimento da emissão.

Estas considerações nos levam a sugerir uma possível área de prosseguimento destes estudos a fim de elucidar esta questão. Por outro lado, no decorrer das próximas secções algumas das sugestões aventadas serão também analisadas.

3.2. O MODELO CINÉTICO

Vimos na secção anterior a eficiência na formação das espécies CH, C₂ e OH dos diversos precursores irradiados com a radiação proveniente do laser de CO₂. Quantitativamente a evolução temporal destas espécies foi determinada a partir de um modelo cinético simples para os processos de formação e de decaimento. Em grande parte, nesta tese, será dada ênfase ao comportamento do inverso da constante de decaimento, isto é, $1/k_2$, o valor da vida média radiativa da espécie transiente. Em termos comparativos, isto permite uma interpretação clara da dinâmica do comportamento destas espécies transientes.

O formato observado para as curvas de emissão em função do tempo nos permite sugerir a necessidade de se considerar simultaneamente o processo de formação e desaparecimento (radiativo e reativo) das espécies transientes. Nenhum dos fragmentos identificados por espectroscopia de emissão pode ser atribuído a um produto primário da decomposição multifotônica, e portanto deve envolver um processo sequencial mais complicado. Medidas realizadas para medir a demora no aparecimento do limiar de emissão de CH, C₂ e OH excitados eletronicamente revelam que existe um período de "indução" de 60 a 75 ns após o disparo

do laser de CO_2 sem distinção apreciável para os diversos fragmentos.

O modelo mais aceitável para o aparecimento destas espécies consiste em assumir uma seqüência de processos unimoleculares induzidos por absorção multifotônica dos fragmentos sucessivos, e modulados por colisões com moléculas do gás precursor ou de algum outro substrato. Um exemplo típico deste processo é

Esta seqüência de processos se torna viável durante a irradiação com a cauda do pulso do laser, de tempo longo e portanto contendo densidade de energia apreciável mesmo com baixa intensidade. Esta cauda atua essencialmente como um processo de aquecimento intenso para os diversos intermediários da dissociação permitindo atingir o quase-contínuo dos mesmos e a formação subsequente de espécies altamente energéticas^(20,34,35).

O mecanismo exato da formação das três espécies de interesse não foi identificado mas, conforme explicado acima, deve corresponder a um mecanismo semelhante para os diversos precursores e para os processos de combustão em chamas de substâncias orgânicas. Contudo, este processo

depende da distribuição de energia ao longo do pulso do laser de CO_2 , do grau de focalização da radiação e da pressão da substância precursora e de outras substâncias presentes. O efeito da pressão do precursor é complicado já que de um lado favorece a formação de espécies transientes enquanto que, por outra parte aumenta a capacidade calorífica da amostra tornando mais eficiente o processo de desativação colisional.

A possibilidade de que C_2 , CH e OH eletronicamente excitados sejam formados a partir de processos bimoleculares deve também ser considerada especialmente no caso das misturas com O_2 , onde átomos de H podem reagir rapidamente para formar OH, ou onde fragmentos como CH_3 podem dar origem a átomos de O. Contudo, os requisitos energéticos se tornam mais críticos já que implicaria na necessidade de átomos "quentes" com energia translacional elevada para dar origem aos fragmentos em estados eletrônicos excitados. Nestes casos, as reações também podem ser desfavorecidas pela necessidade de cruzamento de superfície de energia potencial para produzir um produto em estado eletrônico excitado. Os resultados obtidos não favorecem a interpretação de processos bimoleculares.

Em função destas considerações, decidiu-se modelar a etapa de formação das espécies transientes como uma reação de primeira ordem a partir de um dos fragmentos obtidos por

dissociação multifotônica primária, ou por dissociação posterior. No caso dos álcoois, e usando etanol como um exemplo, vários produtos primários são possíveis³⁴. (Ver também Cap. 4).

Obviamente, as espécies emissivas observadas nesta tese não devem se originar dos mesmos fragmentos. Este modelo equivale a assumir que após um tempo de indução os precursores das espécies emissivas podem ser caracterizados por uma cinética do tipo

$$P \longrightarrow E^* \quad (1)$$

O processo de decaimento da emissão é em princípio mais simples de ser analisado e contém as informações de interesse para nosso trabalho. A cinética associada a vida média radiativa fenomenológica de uma espécie excitada em fase gasosa pode ser modelada de maneira adequada através de um processo de primeira ordem, ou de pseudo-primeira-ordem, quando processos bimoleculares de desativação ou de reação química são dominantes. A determinação da vida média

radiativa intrínseca não é uma tarefa trivial já que esta determinação é fortemente dependente da maneira como as espécies são produzidas, da vizinhança na qual a experiência é realizada (campos elétricos e magnéticos) e a influência destes fatores nos processos de relaxação não radiativa. Este último fator não é muito importante no caso de moléculas diatômicas onde a densidade de estados é baixa.

Para um sistema onde a excitação ocorre num processo ideal representado por uma fonte de luz pulsada cuja largura é menor do que o valor da vida radiativa do estado excitado, e na ausência de processos químicos que regeneram as espécies ativadas, a dependência da concentração da espécie excitada (E^*) com o tempo é simplesmente

$$\ln(E^*) = \ln(E^*)_0 - [k_{rad} + k_{sup}(M)]t,$$

onde k_{rad} representa a constante de decaimento radiativa e k_{sup} a constante de supressão do álcool, no caso das emissões observadas no composto puro. Este segundo termo inclui a rigor o processo de supressão e o processo reativo.

Para uma determinada experiência, onde $(M) \gg (E^*)$, esta expressão se reduz a

$$(E^*) = (E^*)_0 \exp(-kt) \quad (2)$$

$$\text{com } k = k_{rad} + k_{sup}(M).$$

A análise das curvas de emissão na presença de outros substratos, tais como gases inertes, hidrocarbonetos, etc., deve incorporar um termo adicional na expressão $d(E^*)/dt = -k_{rad}(E^*) - k_{sup}(M)(E^*) - k_{som}(S)(E^*)$ onde a constante k_{som} representa a soma das contribuições de supressão e de reação química.

Para as condições experimentais presentes neste estudo, a curva de decaimento pode ser tratada de maneira análoga a expressão (2)

$$d(E^*)/dt = -k'(E^*) \quad (3),$$

$$\text{onde } k' = k_{rad} + k_{sup}(M) + k_{som}(S).$$

Assim, o gráfico de $\ln(E^*)$ versus t do trecho da curva referente ao decaimento pode ser aproveitado para determinar um valor efetivo da vida média radiativa da espécie emissiva para cada condição experimental.

A vida média radiativa intrínseca e as diversas constantes de velocidade podem ser obtidas a partir de um procedimento análogo ao utilizado no caso da análise cinética de Stern-Volmer⁽³⁷⁾, mas fazendo uso do gráfico de k' em função da pressão de (M) , ou de (S) . Neste caso, as constantes k_{sup} e k_{som} representam a soma das constantes de reação e de supressão, esta última comum em sistemas orgânicos, por exemplo na presença de oxigênio⁽³⁸⁾.

3.2.1. A RELAÇÃO MATEMÁTICA CORRESPONDENTE A CURVA DE EMISSÃO

Tipicamente, o processo descrito neste trabalho segue o seguinte esquema geral,

onde, P é a espécie precursora discutida na secção anterior, E* é a espécie excitada num nível eletrónico superior e E é o produto, ou a espécie no estado fundamental. A formação e decaimento das espécie emissiva, obedece a seguinte relação:

$$d[E^*]/dt = k_1[P] - k_2[E]$$

e E é formado pelo decaimento de primeira-ordem de E*, assim

$$d[E]/dt = k_2[E^*].$$

A cinética do precursor P é possivelmente mais complicada já que em geral vários canais de reação existem em princípio para esta espécie, entre elas a formação dos fragmentos CH, C₂ e OH no estado eletrónico excitado. Assim, a evolução de P em função do tempo pode ser representada por $P = P_0 \exp(-Kt)$, onde $K = \sum k_i$,^o representa o somatório de todas as constantes de primeira-ordem ou de pseudo-primeira-

ordem que caracterizam o desaparecimento da espécie P. A fração de P que se transforma em [E*] é simplesmente $[A] = k_1 P / K$. Usando esta expressão e integrando a equação, tem-se

$$E^* = \{ (A_0 \times k_1) [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \} / (k_2 - k_1),$$

onde k_1 , k_2 , e $[A]_0$ devem ser determinados e t é dado em μs .

De posse da relação que descreve o fenômeno de emissão das espécies procedeu-se à simulação das curvas de emissão. Diversos valores de k_1 e k_2 são estimados até a obtenção da melhor curva calculada que se sobreponha à curva experimental. Nesta relação $[A]_0$ corresponde a concentração inicial do precursor da espécie emissiva. Assim, a evolução temporal das espécies pode ser acompanhada, onde a intensidade da emissão é proporcional a concentração da espécie E* em um determinado tempo t . O valor de $[A]_0$ corresponde ao máximo de intensidade da curva de emissão em unidades arbitrárias.

Esta relação, em síntese, é a diferença entre duas exponenciais oriundas da condição de um processo de primeira-ordem ou pseudo-primeira-ordem concernente às constantes de velocidade de formação e de decaimento das espécies emissivas analisadas.

Este tratamento cinético despreza a possível contribuição da difusão da espécie emissiva ao decaimento do

sinal observado na fotomultiplicadora. Esta aproximação se baseia no fato de que as espécies emissivas devem se formar na cela no ponto focal do pulso do laser, região esta que possui a maior densidade de energia, ou na pior hipótese num cone de proporções reduzidas com o centro no ponto focal. A fotomultiplicadora com janela lateral é ajustada com relação ao ponto focal de maneira a maximizar o sinal de emissão. Uma estimativa do efeito da difusão pode ser obtida calculando o tempo médio entre colisões e o percurso médio de uma molécula a 10 Torr de pressão. Usando as expressões válidas para o movimento de esferas rígidas a 298 K, tem-se (por ex., para a espécie OH) uma seção de choque de $1,26 \times 10^{-16} \text{ m}^2$, um percurso livre médio de $1,7 \times 10^{-3} \text{ cm}$ e uma velocidade média de $6,09 \times 10^4 \text{ cm/s}$. Resulta, portanto, um tempo médio de colisões de 28 nanosegundos. Assim, no intervalo de 5 microsegundos a probabilidade de encontrar a espécie emissiva a 0,25 cm da região de observação é muito baixa ($\approx 1/10^{29}$) para o cálculo do movimento randômico em uma dimensão.

Um segundo aspecto cinético importante se refere a possível regeneração de algumas das espécies excitadas através de reações rápidas no ponto focal da emissão. Este problema que não é contemplado pela expressão geral utilizada será discutida na interpretação dos dados.

Finalmente, uma questão de natureza experimental deve, também, ser considerada para obter valores das constantes de velocidade que não sejam distorcidas pelo sistema de amostragem. Em experiências pulsadas, é necessário conhecer o tempo de resposta do sistema de detecção e a resposta da espécie em estudo ao formato do estímulo responsável pela sua formação. O primeiro problema pode ser desconsiderado para esta situação, já que a curva de emissão é registrada durante 10 ou mais microsegundos e o próprio tempo de subida da emissão é da ordem de centenas de nanosegundos no melhor dos casos, bem acima da resposta encontrada experimentalmente para este sistema de detecção. A segunda questão é mais complexa. Idealmente, é possível derivar a resposta verdadeira da espécie em estudo ao formato do estímulo responsável pela sua formação através do processo de deconvolução³⁷ a partir da curva de excitação proporcionada pelo pulso do laser e a curva experimental de emissão. O modelo cinético utilizado de certa maneira leva em conta o processo de formação das espécies emissivas uma vez que não existe uma relação direta entre o pulso do laser e a formação das espécies sob observação. Neste caso, por falta de melhor critério e de não saber exatamente como tratar o problema da excitação multifotônica de fragmentos sucessivos, pressupõem-se que a formação das espécies emissivas ocorre a partir de um determinado tempo de irradiação. Isto equivale a dizer que as espécies precursoras são tratadas pelo valor médio de fótons

absorvidos, cuja evolução é a que é medida no processo de formação. A grande dúvida representada neste caso é a de que diversas contribuições originem as espécies transientes e que ainda possuam tempos de formação diferentes, de maneira tal que o processo de formação não possa ser representado por uma simples exponencial. As experiências de fluorescência induzida por laser, em princípio, seriam úteis para esclarecer esta situação.

Para aos resultados obtidos nesta tese, o desvio dos valores das constantes de velocidade capazes de reproduzir as curvas experimentais é estimado em torno de 15%, já que em algumas curvas registradas os decaimentos não obedecem estritamente a uma exponencial (geralmente nas experiências em que o precursor encontra-se em mistura com outros gases).

3. 3. VALORES OBTIDOS PARA AS CONSTANTES DE FORMAÇÃO E DE DECAIMENTO

Os valores das constantes de formação k_1 e de decaimento k_2 para as amostras de metanol, etanol e éter dietílico são apresentados na Tabela 2. Devido à baixa intensidade das emissões de quimiluminescência observadas na irradiação do isopropanol, não foi possível obter o

registro das curvas das espécies transientes para este precursor.

De acordo com os valores da Tabela 2, as espécies CH e C₂ apresentam valores similares de k₁ e k₂ para a mesma pressão de etanol irradiado, 10 Torr . Por sua vez, o radical OH apresenta um valor de k₁ inferior e um k₂ superior comparado aos valores das primeiras espécies. Este comportamento pode ser uma indicação de que as espécies CH e C₂ se originam através de um processo químico semelhante , e diferente do processo de formação do radical OH.

A pressões de 2 Torr de etanol, os valores obtidos nas primeiras experiências com o osciloscópio Tektronix 585 (que não possui capacidade de armazenamento) indicam uma clara tendência de diminuição de k₁ e k₂. Esta diminuição foi entendida inicialmente como sendo devida a diminuição do processo reativo dos fragmentos com o próprio etanol. De fato a partir dos valores a 10 Torr e 2 Torr é possível calcular as constantes k_{reacão} para CH, C₂ e OH cujos valores respectivamente são de 5,37x10⁻¹², 5,43x10⁻¹² e 6,72x10⁻¹² cm³ molecúla⁻¹ s⁻¹. Entretanto, estes cálculos são pouco confiáveis, já que em experiências realizadas posteriormente com o osciloscópio Tektronix 468 esta diferença de k₂ e k₁ não foi observada.

Cabe mencionar que a análise cinética proposta acarreta maior incerteza numa situação como a atual onde o processo de formação da espécie emissiva (representada pela

constante k_1) é consideravelmente mais lenta que o processo de decaimento. De fato, em alguns casos a vida média do processo de formação praticamente excede a largura do pulso do laser, após o qual deve-se imaginar uma interrupção na formação dos fragmentos aqui observados. A dificuldade de se medir a largura do pulso do laser, pulso a pulso, pela ausência de um detector apropriado não permite usar este parâmetro para modificar a cinética correspondente. Por outra parte, verifica-se que a relação k_2/k_1 permanece praticamente constante para os diversos fragmentos indicando que as aparentes mudanças nos valores absolutos não estejam relacionados com o sistema químico, mas simplesmente com a variação do pulso do laser a cada disparo.

As amostras de metanol e éter dietílico apresentam valores relativamente próximos aos analisados para o etanol. Para estes casos foi necessário utilizar uma pressão inicial maior de maneira a se obter uma relação sinal/ruído apropriada para uma análise detalhada. Embora não exista um estudo em função da pressão, os valores obtidos para k_1 e k_2 estão sujeitos as mesmas incertezas apontadas acima.

Com relação aos demais álcoois, vemos na Tabela 3 que os valores das constantes de formação e de decaimento estão em concordância com os demais resultados, principalmente com o etanol. Em síntese, uma mesma natureza de formação destas espécies transientes pelos álcoois pode ser relacionada, independente, portanto, do precursor irradiado com a energia proveniente do laser de CO_2 .

TABELA 2. VALORES DAS CONSTANTES DE FORMAÇÃO E DE DECAIMENTO DAS ESPÉCIES TRANSIENTES

Radical	Amostra (Torr)	k_1 / s^{-1}	k_2 / s^{-1}	$10^4 / k_2$ (s)
CH	Etanol			
	10	$5,5 \times 10^5$	$2,6 \times 10^6$	0,38
	2,0	$3,5 \times 10^5$	$1,72 \times 10^6$	0,58
	Metanol			
	11,3	$3,68 \times 10^5$	$1,66 \times 10^6$	0,60
	Éter Dietílico			
	6,75	$3,3 \times 10^5$	$1,58 \times 10^6$	0,63
C ₂	Etanol			
	10	$5,8 \times 10^5$	$2,67 \times 10^6$	0,38
	2,0	$3,5 \times 10^5$	$1,78 \times 10^6$	0,56
	Metanol			
	12,75	$3,8 \times 10^5$	$1,8 \times 10^6$	0,56
	Éter Dietílico			
	6,75	$2,6 \times 10^5$	$1,2 \times 10^6$	0,83
OH	Etanol			
	10	$4,62 \times 10^5$	$2,3 \times 10^6$	0,44
	3	$2,6 \times 10^5$	$1,2 \times 10^6$	0,83
	2	$2,8 \times 10^5$	$1,3 \times 10^6$	0,77
	Metanol			
	15	$4,0 \times 10^5$	$1,2 \times 10^6$	0,83
	Éter Dietílico			
	7,5	$2,55 \times 10^5$	$1,6 \times 10^6$	0,63

TABELA 3. VALORES DAS CONSTANTES DE FORMAÇÃO E DE DECAIMENTO DAS ESPÉCIES TRANSIENTES ANALISADAS A PARTIR DOS SEGUINTES PRECURSORES: n-PROPANOL, n-BUTANOL, e i-BUTANOL

Radical	Precursor (Torr)	k_1 / s^{-1}	k_2 / s^{-1}	t_0^6 / k_2 (s)
n-Propanol				
CH	3,6	$4,0 \times 10^5$	$1,72 \times 10^6$	0,58
C ₂	2,1	$3,5 \times 10^5$	$2,7 \times 10^6$	0,37
OH	2,1	$4,2 \times 10^5$	$2,0 \times 10^6$	0,50
n-Butanol				
CH	1,83	$3,65 \times 10^5$	$1,82 \times 10^6$	0,55
	4,50	$3,80 \times 10^5$	$1,84 \times 10^6$	0,54
C ₂	1,88	$5,1 \times 10^5$	$2,7 \times 10^6$	0,37
	5,08	$5,8 \times 10^5$	$2,67 \times 10^6$	0,38
OH	2,65	$4,2 \times 10^5$	$2,0 \times 10^6$	0,50
	6,00	$4,2 \times 10^5$	$2,0 \times 10^6$	0,50
i-Butanol				
CH	3,65	$4,0 \times 10^5$	$1,76 \times 10^6$	0,59
	4,76	$3,8 \times 10^5$	$1,84 \times 10^6$	0,54
C ₂	3,45	$5,8 \times 10^5$	$2,67 \times 10^6$	0,38
OH	com relativo ruído			
álcool alílico				
CH	3,43	$3,8 \times 10^5$	$1,84 \times 10^6$	0,54
C ₂	5,10	$5,6 \times 10^5$	$2,5 \times 10^6$	0,40

Baseados nos valores apresentados, podemos comparar de modo conciso alguns resultados obtidos da literatura, para as três espécies em estudo, com outros precursores e diferentes técnicas experimentais.

As medidas obtidas por nós para a emissão de CH revelam uma constante de decaimento entre 538 a 581 ns, valor este próximo da vida média radiativa de $\text{CH}(\Delta^2-2\pi)$ determinado tanto por radiólise⁽³⁹⁾ de CH_4 como por dissociação multifotônica no ultravioleta de CH_3Br ⁽²⁰⁾, 568 ns; C_2H_2 ⁽²¹⁾, 500 ns; $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ⁽²²⁾, 543 ns e $\text{CF}_3\text{C}_2\text{H}$ ⁽¹⁷⁾, 660 ns e ainda do valor teórico⁽³³⁾ de 525 ns. Este fato reforça a idéia de que a variação observada em função da pressão do etanol não é significativa, e portanto deve se considerar a reação de CH com o próprio etanol como sendo bastante lenta.

Para a emissão da espécie C_2 , os valores obtidos para a vida média radiativa, $1/k_2$, são apreciavelmente superiores aos encontrados na literatura^(17,21,24,40,41), de 119, 106 e 97 ns. Esta divergência não é fácil de se explicar já que é difícil imaginar um processo que resulte num aumento da vida média radiativa. Existem duas interpretações possíveis para estes valores: 1) a lentidão do processo de formação conforme já mencionado anteriormente distorce as medidas e impede medidas de constantes de decaimento dessa rapidez, $k_2 \approx 1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$; 2) a existência de reações do C_2 com o próprio etanol e outros fragmentos que regeneram C_2 seriam assim, responsáveis por sustentar a presença desta espécie por tempos prolongados. Esta hipótese

parece pouco provável já que implicaria em constantes de velocidade acima de $3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, no limite da constante de colisão de esferas rígidas, e ocasionaria um desvio do decaimento exponencial. Este problema será abordado posteriormente.

Para a emissão de OH os valores oscilam de 545, 769 e 833 ns estes últimos próximos aos obtidos na emissão da espécie para a descarga elétrica⁽⁴²⁾ de H_2O , 690 a 730 ns; e na fluorescência de OH⁽⁴³⁻⁴⁴⁾, 714 e 687 ns, respectivamente. Um valor teórico, determinado recentemente⁽³⁹⁾, de 673 ns está em excelente acordo com outros valores experimentais de 686 e 693 ns obtidos por excitação fluorescente por laser⁽⁴⁵⁾.

As medidas realizadas para os diversos precursores sugerem, dentro das limitações do método, que os processos de formação de uma determinada espécie emissiva sejam semelhantes. Isto de certa maneira não é uma surpresa haja vista a presença constante destes fragmentos em processos de combustão de moléculas as mais variadas. Outrossim, fica estabelecido que a formação de OH deve seguir logicamente um caminho diferente da formação de C_2 e CH.

Como o comportamento na série dos álcoois é relativamente regular serão verificados nas próximas secções misturas do precursor com ar, oxigênio e outros gases de maneira a caracterizar algumas reações elementares destas espécies radicalares.

3.4. EMISSÕES NOS SISTEMAS EM MISTURA COM AR/O₂

Os primeiros estudos de combustão dos álcoois, por nós registrados, teve início durante o projeto subvencionado pelo MIC, tendo-se dado ênfase a análise dos produtos finais. O precursor, etanol a uma pressão parcial de 5 Torr, misturado a uma pressão parcial de oxigênio de 40 Torr, e uma vez irradiado com apenas um pulso de energia proveniente do laser de CO₂, apresentou uma forte luminescência em todo o volume da cela de reação. Este fenômeno caracterizado também como uma explosão pode ser explicado como uma quebra dielétrica induzida pela radiação do laser gerando um mecanismo de reação em cadeia. Dióxido de carbono e H₂O como produtos finais majoritários, e traços de CH₄ e CO, assim como etanol remanescente, foram detectados por cromatografia em fase gasosa e por espectroscopia no infravermelho, caracterizando assim uma combustão incompleta. Analogamente éter dietílico em mistura com oxigênio apresentou o mesmo fenômeno e produtos finais<44>. Entretanto, a pressões parciais de O₂ inferiores a 40 Torr, observa-se uma luminescência azulada em torno da região focal caracterizando, de certa forma, o fenômeno de combustão em uma escala consideravelmente menor com traços de CO₂ como um dos produtos finais estáveis. Até este momento e nos capítulos ulteriores, quando nos referirmos à processos de combustão estaremos baseando nossos

conhecimentos iniciais sobre este assunto nos experimentos acima relatados.

O processo de combustão, induzido pelo laser de CO_2 , dos precursores mencionados nesta tese, foi inicialmente, analisado a partir do comportamento das espécies transientes formadas. O desenvolvimento subsequente deste estudo ocorreu da seguinte maneira: os precursores em mistura com ar ou O_2 , foram analisados através dos valores das constantes de formação e de decaimento nos sistemas a) etanol/ar b) éter dietílico/ar e c) etanol/ O_2 . Os valores das constantes obtidas estão na Tabela 4 e 5, e as curvas de emissão são apresentadas nas páginas seguintes.

O sistema éter dietílico/ar apresentou um pequeno decréscimo para as constantes k_1 e k_2 (induzindo um maior tempo de emissão) nas emissões das espécies OH e CH comparados aos valores da Tabela 2, mesmo com o aumento da pressão total inicial do sistema. O mesmo ocorreu no sistema etanol/ar, onde somente a emissão C_2 não apresentou nenhuma mudança significativa. Nestes termos, o fenômeno que resulta num prolongamento relativo da vida média deve estar relacionado a reações de regeneração da espécie emissiva por intermédio de reações bimoleculares fomentadas neste sistema.

De acordo com os valores da Tabela 5 (sistema etanol/ O_2), para pressões de 10 Torr de etanol, o aumento da

pressão parcial de O_2 acarreta um pequeno decréscimo de k_1 e de k_2 , nas espécies CH e OH, comparado ao valor da Tabela 2, alcançando alguns máximos (em termos do tempo de emissão induzida) para o maior valor da pressão parcial de O_2 apresentada. Os sistemas em mistura com O_2 e ar resultaram em um mesmo comportamento, isto é, um aumento da vida média do radical provavelmente através de um processo regenerativo das espécies transientes. Essa emissão induzida é mais prolongada para a espécie radicalar OH, depois CH e por fim C_2 principalmente com o aumento da pressão de oxigênio no sistema. O efeito da adição de O_2 para o decaimento da espécie OH foi observado por Jolly et alli.⁽⁴⁷⁾, - no estudo da fotólise do ácido fórmico, onde o decaimento desta espécie foi acompanhada pela técnica de absorção ressonante -, na qual com pequena quantidade de O_2 (~0,5 Torr) resultou um decaimento lento e não-exponencial da emissão de OH (provavelmente devido à formação relativamente abundante da espécie), seguindo o mesmo comportamento observado em nosso estudo. Somente a pressões elevadas de O_2 (acima de 475 Torr), Jolly⁽⁴⁷⁾ observou que o decaimento da emissão de OH passou a ser exponencial e a constante de velocidade aumentava com a pressão de O_2 adicionada, fato sugerido por Wine et alli⁽⁴⁸⁾. Já, Burris et alli.⁽⁴⁹⁾ monitorando o estado rotacional de $Q_1(3)$ por fluorescência, na presença de 51 mTorr de O_2 , observou um valor em torno de 521 ns, em um processo de supressão da emissão da espécie OH.

Ainda a partir dos valores das constantes de decaimento obtidas do sistema etanol/ O_2 , é possível por meio do gráfico dos valores de decaimento em função da pressão de O_2 relacionar um valor extrapolado para $P_{Oxigênio} = \text{zero}$. Os resultados são da ordem de $1,98 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ($1/k_2 = 505 \text{ ns}$) para o radical CH, $2,79 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ($1/k_2 = 358 \text{ ns}$) para C_2 e $1,37 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ($1/k_2 = 730 \text{ ns}$) para a espécie OH, a pressões parciais de etanol de 10 Torr. Comparando $1/k_2$ com os valores da tabela 2, para etanol = 10 Torr, pode-se assumir⁽²⁰⁾ que a vida média radiativa obtida por extrapolação a pressão zero - de oxigênio - é similar a vida média radiativa das espécies transientes em estudo. Concomitantemente, obteve-se, também, os valores da constante bimolecular de supressão, a partir do gráfico do decaimento, k_2 , em função da pressão de oxigênio, para as três espécies em estudo. Esses valores foram calculados por regressão linear, e são apresentados na Tabela 6.

INTENSIDADE DE QUIMILUMINESCÊNCIA

(unidades arbitrárias)

1 μ seg.

Quimiluminescência (radical CH)
com resolução temporal apresentando
o efeito do tempo de decaimento na
emissão espontânea.

INTENSIDADE DE QUIMILUMINESCÊNCIA
(unidades arbitrárias)

Quimiluminescência (radical C_2) com resolução temporal
apresentando o efeito do tempo de decaimento
na emissão espontânea.

INTENSIDADE DE QUIMILUMINESCÊNCIA

(unidades arbitrárias)

Quimiluminescência (radical OH) com resolução temporal apresentando o efeito do tempo de decaimento na emissão espontânea.

TABELA 4. VALORES DAS CONSTANTES DE FORMAÇÃO E DECAIMENTO DAS ESPÉCIES TRANSIENTES NOS SISTEMAS ÉTER/AR E ETANOL/AR

Radical	Amostra (Torr)	Reagente (Torr)	k_1 / s^{-1}	k_2 / s^{-1}	$10^4 / k_2$ (s)
OH	Éter Dietílico	ar			
	6,75	2,3	$1,6 \times 10^5$	$7,5 \times 10^5$	1,33
	5,25	17,3	$2,4 \times 10^5$	$1,2 \times 10^6$	0,83
	3,75	9,0	$1,5 \times 10^5$	9×10^5	1,11
	Etanol	ar			
	2,0	0,5	$2,0 \times 10^5$	$1,0 \times 10^6$	1,00
C ₂	Éter Dietílico	ar			
	6,75	6,75	$2,6 \times 10^5$	$1,2 \times 10^6$	0,83
	Etanol	ar			
	2,0	0,5	$3,4 \times 10^5$	$1,67 \times 10^6$	0,60
CH	Éter Dietílico	ar			
	3,75	3,75	$2,1 \times 10^5$	$1,0 \times 10^6$	1,00
	Etanol	ar			
	2,0	0,5	$3,62 \times 10^5$	$1,67 \times 10^6$	0,60

TABELA 5. VALORES DAS CONSTANTES DE FORMAÇÃO E DE DECAIMENTO
PARA O SISTEMA ETANOL/O₂

Radical	Amostra (Torr)	Reagente (Torr)	k_1 / s^{-1}	k_2 / s^{-1}	$10^6 / k_2$ (s)	
CH	Etanol	O ₂				
		10	0,5	$4,2 \times 10^5$	$2,0 \times 10^6$	0,50
			1,0	$3,0 \times 10^5$	$1,5 \times 10^6$	0,67
			1,5	$3,0 \times 10^5$	$1,4 \times 10^6$	0,71
			2,0	$2,85 \times 10^5$	$1,4 \times 10^6$	0,71
			2,5	$2,5 \times 10^5$	$1,1 \times 10^6$	0,91
			3,0	$2,5 \times 10^5$	$1,1 \times 10^6$	0,91
C ₂	10	0,5	$5,8 \times 10^5$	$2,7 \times 10^6$	0,37	
		1,0	$5,3 \times 10^5$	$2,5 \times 10^6$	0,40	
	9	1,5	$4,6 \times 10^5$	$2,1 \times 10^6$	0,48	
		2,0	$5,6 \times 10^5$	$2,4 \times 10^6$	0,42	
		2,5	$4,0 \times 10^5$	$2,0 \times 10^6$	0,50	
OH	10	0,25	$2,67 \times 10^5$	$1,26 \times 10^6$	0,79	
			0,5	$3,0 \times 10^5$	$1,42 \times 10^6$	0,70
			1,5	$2,5 \times 10^5$	$1,12 \times 10^6$	0,89
			2,0	$2,5 \times 10^5$	$1,13 \times 10^6$	0,89
			3,0	$1,52 \times 10^5$	$6,77 \times 10^5$	1,48
	9,0	0,4	$3,8 \times 10^5$	$1,65 \times 10^6$	0,61	
			0,8	$3,9 \times 10^5$	$1,9 \times 10^6$	0,53
	3,0	0,5	$2,22 \times 10^5$	$1,05 \times 10^6$	0,95	
			1,0	$2,1 \times 10^5$	$9,6 \times 10^5$	1,04

TABELA 6. VALORES DE DECAIMENTO EXTRAPOLADOS A PRESSÃO DE OXIGÊNIO IGUAL A ZERO (k^I), E DAS CONSTANTES BIMOLECULARES DE SUPRESSÃO (k^{II}), PARA O SISTEMA ETANOL/ O_2

 $P_{\text{Etanol}} = 10 \text{ Torr}$

Radical	Reagente	$k^I_{\text{Etanol}} / s^{-1}$	$k^{II}_{\text{Reagente}} / (s^{-1} / \text{Torr})$
---------	----------	--------------------------------	---

C_2	O_2	$2,79 \times 10^6$ (358 ns)	$3,0 \times 10^5$
CH	O_2	$1,98 \times 10^6$ (505 ns)	$3,26 \times 10^5$
OH	O_2	$1,45 \times 10^6$ (690 ns)	$2,25 \times 10^5$ (*)
OH	O_2	$1,37 \times 10^6$ (730 ns)	$1,33 \times 10^5$

(*) Foram considerados todos os valores de k_2 , independente do melhor coeficiente de correlação.

Método: Regressão linear

3.5. INTENSIDADE DOS SINAIS DE QUIMILUMINESCENCIA

A intensidade relativa dos sinais de quimiluminescência representa, também, um estudo adicional do comportamento das espécies transientes obtidas através do processo de dissociação multifotônica. A intensidade do sinal de quimiluminescência é proporcional à concentração das espécies que emitem e está, também, relacionada com o rendimento da fotodissociação. Uma outra informação que pode ser derivada deste estudo é o valor da constante de supressão (no sistema a baixas pressões) em mistura com outros gases⁽¹⁷⁾.

Neste estudo, verificou-se a intensidade relativa das espécies radicalares usando o etanol como molécula precursora na presença e ausência de O_2 .

O valor máximo de intensidade relativa para as três espécies intermediárias, foi em torno de 1,5 Torr de O_2 adicionado ao sistema, com pressões de etanol de 10 Torr, conforme os resultados apresentados na Tabela 7. Das três espécies em estudo, neste sistema, a que apresentou maior eficiência de intensidade relativa foi o radical OH. Este resultado está relacionado com o processo observado na secção anterior, onde a espécie OH - nos sistemas com

mistura de O_2 - apresenta uma emissão induzida relativamente mais prolongada em relação às outras espécies.

Segundo Simpson, Nagata e col.⁽²²⁾ os gráficos $\ln$ da Intensidade de Quimiluminescência em função da pressão de Oxigênio, e da constante de decaimento k_2 em função $1/(P_{\text{oxigênio}})^2$, devem expor um sistema com um processo de dissociação multifotônico, livre de colisões, se resultarem em retas. Em nosso estudo, tal relação não é obedecida talvez pela complexidade sequencial do processo químico. A excitação do etanol é sabidamente dependente da pressão e da intensidade do pulso do laser⁽³⁴⁾, enquanto que a formação das espécies radicalares depende da energia da cauda do pulso do laser. Este último aspecto não foi investigado detalhadamente devido à necessidade de um detector mais confiável.

O aumento expressivo nas intensidades com a adição de O_2 está associado, obviamente, a participação do oxigênio em reações bimoleculares com alguns dos fragmentos que permitem a formação particularmente do radical OH. Este radical é com certeza uma das espécies mais importantes num processo de combustão e a sua formação é favorecida em sistemas onde O_2 participa em reações que originam $O_2H\cdot$, e mesmo por reações $O\cdot$. O fato desta intensidade decrescer a partir de uma relação etanol/oxigênio ideal, deve ser atribuída ao efeito de relaxação por colisões exercida na própria etapa de formação.

TABELA 7. VALORES DE INTENSIDADE RELATIVA DE
QUIMILUMINESCENCIA

Radical	Precursor (Torr)	Reagente (Torr)	Intensidade (unid.arb.)
CH	Etanol	O ₂	
		---	14
		0,5	14
		1,0	25
		1,5	33
		2,0	17,5
		2,5	10
		3,0	5,5
C ₂	10	---	27,5
		0,5	11
		1,0	22,5
	9	1,5	14
		2,0	4
		2,5	4
OH	10	---	5
		0,25	22,5
		0,5	35
		1,0	60
		1,5	62
		2,0	62
		3,0	12
	3	---	5
		0,1	5
		0,5	12
		1,0	14

3.6. VALOR DO TEMPO INICIAL DE FORMAÇÃO DAS ESPÉCIES QUIMILUMINESCENTES

Em decorrência das análises efetuadas nas secções anteriores, o tempo de emissão e a intensidade relativa, houve o interesse de se verificar o valor do tempo inicial de formação das espécies transientes (C_2 , CH e OH).

Tal estudo foi desenvolvido utilizando o pulso do laser de CO_2 como referência, e registrando o sinal de emissão e o pulso concomitantemente usando o modo "chopper" do osciloscópio 468 da Tektronix. A medida do valor do intervalo entre o pulso do laser e o início da emissão foi obtido por um dispositivo de leitura do próprio osciloscópio. No esquema experimental, na Figura 2, o detector infravermelho de Ge:Au(HS) capta o feixe do laser após a passagem do mesmo pela cela de reação, e a tensão de saída é lida em um dos canais do osciloscópio. Ao mesmo tempo a emissão da espécie transiente é captada pela fotomultiplicadora que envia o sinal para o registro no outro canal do osciloscópio. O valor do tempo inicial de formação das espécies transientes é indicado na Tabela 8 e o precursor irradiado foi o etanol puro a uma pressão de 4,87 Torr. em todos os experimentos (média de 3 medidas).

TABELA 8. TEMPO INICIAL DE FORMAÇÃO DAS ESPÉCIES TRANSIENTES

OH	C ₂	CH
(em microsegundos)		
0,21	0,155	0,14
0,25	0,195	0,135
0,20	0,185	0,14
0,20	0,195	0,14
0,275	0,185	0,145

Estes resultados são extremamente interessantes pela tendência bem definida através de várias medidas, mesmo havendo uma flutuação nos valores devido a possíveis variações no formato do pulso do laser. Como CH e C₂ sejam possivelmente formados através da mesma seqüência de etapas envolvendo etileno - acetileno - etc., é interessante verificar que o intervalo de 40 ns entre o aparecimento de CH* e C₂*, no estado eletrônico excitado, indica necessidade de um bombeio mais prolongado para a obtenção de C₂* ou mesmo a possibilidade de CH ser formado por uma espécie precursora anterior a espécie responsável por C₂. Uma maneira simples de visualizar isto é através dos valores da entalpia de formação (ΔH°_{fo} (g)), por exemplo, nas seguintes reações⁽¹⁹⁻²¹⁾:

Fica também claramente constatado que OH é formado muito lentamente, o que iria reforçar a idéia de que estas espécies não se originam diretamente da dissociação primária do etanol em C_2H_5 e OH.

3.7. ESTUDO DO COMPORTAMENTO DAS CURVAS DE EMISSÃO DAS ESPÉCIES TRANSIENTES NO SISTEMA ETANOL-GÁS "BUFFER"

A análise das curvas de emissão das espécies transientes, CH, C_2 e OH, em mistura com a amostra precursora com um gás buffer, foi desenvolvida de modo a se verificar a possível influência de processos de relaxamento. Os seguintes sistemas foram estudados: a) etanol-argônio, b) etanol-oxigênio/argônio e etanol-hélio. O gás buffer atua como um diluente - inibindo em parte a recombinação de radicais livres - ou mesmo dificultando a participação de um processo de população vibracional entre os elementos formados. O comportamento destas espécies transientes foi analisado em termos das constantes de formação, k_1 e com maior destaque para a constante de decaimento, k_2 , (Tabela 9 e 10).

Os valores obtidos para o processo da vida média radiativa, $1/k_2$, da espécie OH($A^2\Sigma^+$), indicam para o sistema etanol-hélio, que na presença de He não ocorre relaxamento vibracional o que demonstra ser este pouco eficiente como supressor de emissão de OH em estado eletrônico excitado, sob estas condições experimentais.

Mesmo para o sistema etanol-argônio não foram observadas variações significativas no valor da constante de

emissão da espécie OH, e mesmo para C_2 e CH, no intervalo dos parâmetros experimentais utilizados (Tabela 9 e 10). Somente, para o sistema etanol-argônio/ O_2 foi possível observar um relativo aumento da vida média radiativa ($1/k_2$), 800 ns, sempre a uma pressão parcial de oxigênio menor ou igual que a de argônio e a uma pressão parcial de etanol fixa (7.5 Torr). A pressão total do sistema foi variada de 7.5 até 30 Torr. A adição de O_2 , no sistema, provoca este relativo aumento no tempo de vida médio correspondente à emissão da espécie OH, conforme observado, também, por Jolly et alii⁽⁴⁷⁾ e Wine et alii⁽⁴⁸⁾. Para estes autores, a preocupação inicial, foi a de não provocar uma supressão "induzida" da emissão da espécie transiente, portanto não foram realizados estudos com uma pressão parcial do buffer em grande excesso.

Pode-se apurar, também deste experimento, a relativa importância da presença de oxigênio no sistema, no que tange a participar de processos de formação da espécie OH resultando em um prolongamento da vida média radiativa.

TABELA 9. VALORES DAS CONSTANTES DE FORMAÇÃO, k_1 , E DE DECAIMENTO, k_2 , OBSERVADOS NOS SISTEMAS ETANOL-ARGÔNIO, ETANOL-ARGÔNIO/O₂ E ETANOL-He

Radical	P _{ETOH}	P _{Reagente}	k_1/s^{-1}	k_2/s^{-1}	$10^6/k_2$
	(Torr)				(s)
OH	5,44	---	$3,8 \times 10^5$	$2,0 \times 10^6$	0,54
Argônio					
	5,44	4,39	$4,2 \times 10^5$	$2,0 \times 10^6$	0,50
	5,44	3,93	$4,2 \times 10^5$	$2,0 \times 10^6$	0,50
	5,44	2,26	$4,2 \times 10^5$	$2,0 \times 10^6$	0,50
	5,44	1,66	$4,2 \times 10^5$	$2,0 \times 10^6$	0,50
Argônio/O ₂					
	7,50	15 / 4,1	$2,6 \times 10^5$	$1,25 \times 10^6$	0,80
		15 / 7,1	$2,5 \times 10^5$	$1,2 \times 10^6$	0,83
		10 / 4,1	$2,6 \times 10^5$	$1,2 \times 10^6$	0,83
		7 / 4,1	$2,6 \times 10^5$	$1,25 \times 10^6$	0,80
		4.8 / 4,1	$3,3 \times 10^5$	$1,5 \times 10^6$	0,67
		1.9 / 4,1	$4,1 \times 10^5$	$2,0 \times 10^6$	0,50
He					
		0,75	$4,2 \times 10^5$	$2,0 \times 10^6$	0,50
		4,87	$3,2 \times 10^5$	$1,2 \times 10^6$	0,83

TABELA 10. VALORES DAS CONSTANTES DE FORMAÇÃO, k_1 , E DE DECAIMENTO, k_2 , OBTIDOS DAS EMISSÕES DOS RADICAIS CH E C_2 , NO SISTEMA ETANOL/ARGÔNIO

Radical	P _{ETOH}	P _{Argônio}	k ₁ / s ⁻¹	k ₂ / s ⁻¹	10 ⁶ / k ₂
	(Torr)				(s)

Argônio					
C ₂	2,77	3,08	4,2x10 ⁵	1,86x10 ⁶	0,54
	2,77	----	4,2x10 ⁵	1,86x10 ⁶	0,54
Argônio					
CH	2,52	2,33	4,0x10 ⁵	1,86x10 ⁶	0,54
	2,52	----	4,0x10 ⁵	1,86x10 ⁶	0,54

3.8. COMPORTAMENTO DA ESPÉCIE OH EM MISTURA COM GASES RELATIVAMENTE REATIVOS

O comportamento da emissão radiativa da espécie OH foi observada para misturas do precursor com gases relativamente reativos como: H_2 , Cl_2 , CO e NO.

Em uma primeira etapa, estudou-se a vida média radiativa da espécie OH ($A^2\Sigma^+$) no sistema etanol- H_2 . O objetivo deste experimento foi de verificar uma possível formação de H_2O ou a atuação do H_2 , no sistema, como um gás buffer, provocando a supressão da emissão. A partir dos resultados relatados na Tabela 11, verifica-se que não ocorreu nenhuma variação significativa no valor da vida média radiativa, $1/k_2$, da espécie OH, nestas condições experimentais.

No entanto, um processo interessante foi o da emissão de OH em presença de CO, resultando em um valor menor da vida média radiativa, $1/k_2$, comparada ao valor obtido no sistema com etanol puro. Uma possível explicação para o fenômeno é a reação de formação de CO_2 (50°):

Para um valor da vida média radiativa independente e relativamente constante com o aumento da pressão de CO

(com uma pressão fixa de etanol de 4.87 Torr) no sistema ,
Tabela 11, duas hipóteses podem ser aventadas para explicar
o efeito: 1) que um processo químico prepondere, por ex.: o
processo (I) ; e 2) que um relaxamento vibracional ocorra
durante o processo,

A elucidação das hipóteses citadas seria possível
a partir da análise das emissões das espécies $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$,
 $\text{CO}(2\pi)$ e CO_2^+ , o que permitiria assegurar a validade da
reação (I) e discernir ainda as prováveis reações⁽⁵¹⁻⁵²⁾:

Quanto ao estudo do sistema etanol/ Cl_2 , a espécie
transiente OH não apresentou emissão durante o processo de
irradiação da amostra pelo laser de CO_2 na cela de reação.
Com uma pressão parcial de etanol de 5 Torr e de 1 Torr de
 Cl_2 , foram analisados, somente, as espécies CH e C_2 (Tabela
12) ; e mesmo a partir de uma pressão parcial de 2 Torr de
 Cl_2 a emissão foi inibida.

Isto evidencia que a natureza do mecanismo de formação das espécies CH e C₂ pode ocorrer, também, de modo preponderante a partir de um dos processos primários de dissociação da molécula de etanol⁽³⁴⁾ puro,

com um desmembramento do etileno nas espécies intermediárias já estudadas. Contudo, deve existir, também, uma competição entre um processo primário (direto, IIa) e este processo (IIb), secundário, de formação das espécies intermediárias. Entretanto, o mecanismo de formação da espécie OH deve estar relacionado, devido a esta evidência experimental, ao processo secundário (IIb), por exemplo, a partir do radical $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ (mesmo com um $\Delta H^\circ_f = 111 \text{ kcal/mol}$ para o processo $\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{OH}$) - ou pela energia remanescente da cauda do pulso do laser, que viabiliza a decomposição de alguns produtos oriundos da dissociação da molécula irradiada. Neste contexto, fica claro que a ação da molécula de Cl₂ como inibidora de radicais livres "seqüestra" as espécies radicalares através da participação de reações com alguns dos produtos formados pela dissociação da molécula de etanol.

Por último, a análise do sistema do precursor em mistura com ND, apresentou somente um prolongamento da vida

média radiativa da espécie C_2 . Tal efeito, foi observável com os seguintes precursores: etanol, n-butanol e álcool alílico. Com base neste fato, é provável que a ação de recombinação do NO com algum dos produtos oriundos da dissociação multifotônica esteja impedindo uma combinação da própria espécie C_2 com estes últimos. Tal argumento pode ser aventado, devido ao fato de que as duas outras espécies, OH e CH, não apresentaram variações no valor de suas vidas médias radiativas (Tabela 13). A influência do NO é interessante já que é conhecidamente um forte inibidor de reações de radicais livres. Observa-se entretanto, e em analogia ao efeito observado na decomposição multifotônica de etanol, que não há aparentemente nenhuma influência do NO nestes sistemas. A explicação mais convincente para este caso é que ao contrário dos sistemas cinéticos homogêneos, no arranjo experimental de nossas experiências, existe uma alta concentração de radicais e fragmentos apenas na região do focal e portanto a concentração efetiva de NO para fins de supressão de radicais é largamente diluída. Ao contrário do efeito causado pelo Cl_2 , que reage de maneira simples, as reações com participação de NO são bastante complexas.

TABELA 11. VALORES DE k_1 E k_2 OBTIDOS DO COMPORTAMENTO DA ESPÉCIE OH NOS SISTEMAS ETANOL/CO E ETANOL/H₂

Radical	Precursor (Torr)	Reagente (Torr)	k_1 / s^{-1}	k_2 / s^{-1}	$10^4 / k_2$ (s)
OH	Etanol 4,87	---	$4,2 \times 10^5$	$2,0 \times 10^6$	0,50
		---	$4,2 \times 10^5$	$2,4 \times 10^6$	0,42
	CO	0,75	$1,1 \times 10^6$	$4,5 \times 10^6$	0,22
		2,25	$1,0 \times 10^6$	$4,2 \times 10^6$	0,24
		3,75	$1,0 \times 10^6$	$5,0 \times 10^6$	0,20
		5,25	$1,0 \times 10^6$	$3,5 \times 10^6$	0,29
		7,50	$1,0 \times 10^6$	$5,0 \times 10^6$	0,20
	H ₂	5,70	$4,2 \times 10^5$	$2,0 \times 10^6$	0,50
		5,44	$4,2 \times 10^5$	$2,0 \times 10^6$	0,50
		5,44	$4,2 \times 10^5$	$1,87 \times 10^6$	0,54
		5,44	$4,7 \times 10^5$	$2,3 \times 10^6$	0,44

TABELA 12. VALORES DAS CONSTANTES DE FORMAÇÃO, k_1 , E DE DECAIMENTO, k_2 , OBTIDOS DAS EMISSÕES DOS RADICAIS CH E C_2 , NOS SISTEMAS ETANOL/ Cl_2 E ETANOL/ARGÔNIO

Radical	P_{ETOH} (Torr)	$P_{Reagente}$	k_1/s^{-1}	k_2/s^{-1}	$10^4/k_2$
Argônio					
C_2	2,77	3,08	$4,2 \times 10^5$	$1,86 \times 10^6$	0,54
	2,77	----	$4,2 \times 10^5$	$1,86 \times 10^6$	0,54
Cl_2					
	5,00	1,00	$2,7 \times 10^5$	$1,3 \times 10^6$	0,77
Argônio					
CH	2,52	2,33	$4,0 \times 10^5$	$1,86 \times 10^6$	0,54
	2,52	----	$4,0 \times 10^5$	$1,86 \times 10^6$	0,54
Cl_2					
	5,00	1,00	$2,5 \times 10^5$	$1,3 \times 10^6$	0,77

TABELA 13. VALORES DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA OS
SISTEMAS EM MISTURA COM NO

Radical	Precursor (Torr)	NO (Torr)	k_1 / s^{-1}	k_2 / s^{-1}	$10^4 / k_2$ (s)
CH	Etanol				
	3,65	2,25	$3,9 \times 10^5$	$1,84 \times 10^6$	0,54
	4,50	0,44	$3,9 \times 10^5$	$1,84 \times 10^6$	0,54
	4,56	5,36	$3,9 \times 10^5$	$1,84 \times 10^6$	0,54
	3,72	--	$3,9 \times 10^5$	$1,84 \times 10^6$	0,54
C ₂	4,66	0,44	$5,8 \times 10^5$	$2,67 \times 10^6$	0,38
	5,00	--	$5,8 \times 10^5$	$2,67 \times 10^6$	0,38
	4,78	4,67	$4,1 \times 10^5$	$1,86 \times 10^6$	0,54
	5,08	--	$5,8 \times 10^5$	$2,67 \times 10^6$	0,38
	4,98	4,98	$4,1 \times 10^5$	$1,86 \times 10^6$	0,54
OH	5,70	--	$4,2 \times 10^5$	$2,2 \times 10^6$	0,46
	5,66	1,64	$4,2 \times 10^5$	$2,2 \times 10^6$	0,46
	5,65	3,36	$4,2 \times 10^5$	$2,2 \times 10^6$	0,46

TABELA 13. VALORES DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA OS
SISTEMAS EM MISTURA COM NO
(continuação)

Radical	Precursor (Torr)	NO (Torr)	k_1 / s^{-1}	k_2 / s^{-1}	$10^4 / k_2$ (s)

CH	n-Butanol				
	3,00	--	$3,9 \times 10^5$	$1,84 \times 10^4$	0,54
	3,80	3,00	$3,9 \times 10^5$	$1,84 \times 10^4$	0,54
C ₂					
	5,28	--	$5,8 \times 10^5$	$2,67 \times 10^4$	0,38
	4,95	2,25	$4,1 \times 10^5$	$1,86 \times 10^4$	0,54
álcool alílico					
CH					
	3,65	--	$3,9 \times 10^5$	$1,84 \times 10^4$	0,54
	3,65	2,45	$3,9 \times 10^5$	$1,84 \times 10^4$	0,54
C ₂					
	3,70	--	$5,8 \times 10^5$	$2,67 \times 10^4$	0,38
	3,64	2,76	$4,1 \times 10^5$	$1,86 \times 10^4$	0,54

3.8.1. REAÇÕES DA ESPÉCIE OH COM HIDROCARBONETOS

A relativa importância da espécie OH em processos de combustão e a própria reatividade deste radical em fase gasosa, gerou o interesse em se simular algumas reações do mesmo em presença de hidrocarbonetos. Tal estudo está relacionado com o processo de dissociação dos precursores irradiados uma vez que, alguns dos produtos da dissociação podem tanto reagir com a espécie transiente como participar da formação dos mesmos.

O precursor da espécie OH foi a molécula de etanol a uma pressão de 4,87 Torr em todos os experimentos. A Tabela 14 contém os valores obtidos.

A partir dos valores de emissão radiativa, $1/k_2$, da espécie OH na ausência e presença de CH_4 , C_2H_6 e C_3H_6 (propileno), observa-se um decréscimo significativo no decaimento quando da irradiação de etanol em mistura destes gases. Um dos processos reativos que pode estar ocorrendo neste estudo seriam reações de abstração de H por parte do radical OH conforme já detectado em estudos relacionados com processos de emissão radiativa de OH na presença de C_2H_6 , e resultando em 148 ns (em presença de 60 Torr, 725 Torr de He a 297 K) ⁽⁵³⁾, 141 ns a 295 K ⁽⁵⁴⁾, 128 ns a 296 K ⁽⁵⁵⁾, 2,3 ns a 295 K ⁽⁵⁶⁾ e 156 ns a 292 K ⁽⁵⁷⁾.

O valor obtido, 222 ns (500 ns com o precursor puro), demonstra em parte que C_2H_4 e C_3H_4 são relativamente mais reativos que o CH_4 . No experimento com CH_4 , somente com o aumento da pressão neste no sistema é que o tempo da emissão radiativa de OH diminuiu, resultando, possivelmente, também além de um processo reativo em um processo de relaxação vibracional com remoção de OH excitado eletronicamente (processo de relaxação vibracional por colisões). No entanto, a diminuição do tempo de formação quando da adição de hidrocarbonetos, demonstra a ocorrência de um processo rápido e provavelmente químico nos estudos realizados com a espécie transiente OH.

TABELA 14. VALORES DE k_1 E k_2 PARA AS REAÇÕES DE OH COM
HIDROCARBONETOS.

Radical	Precursor (Torr)	Reagente (Torr)	k_1 / s^{-1}	k_2 / s^{-1}	$10^4 / k_2$ (s)
OH	Etanol	---	$4,2 \times 10^5$	$2,0 \times 10^6$	0,50
		---	$4,2 \times 10^5$	$2,4 \times 10^6$	0,42
	C ₂ H ₆	0,75	$7,2 \times 10^5$	$4,5 \times 10^6$	0,22
		1,50	$8,8 \times 10^5$	$4,5 \times 10^6$	0,22
	CH ₄	0,75	$4,2 \times 10^5$	$2,1 \times 10^6$	0,48
		1,50	$4,0 \times 10^5$	$2,0 \times 10^6$	0,50
		2,25	$4,2 \times 10^5$	$2,0 \times 10^6$	0,50
		3,75	$4,0 \times 10^5$	$2,6 \times 10^6$	0,39
		4,50	$7,5 \times 10^5$	$2,80 \times 10^6$	0,36
	Propileno	0,75	$9,0 \times 10^5$	$5,0 \times 10^6$	0,20
		1,50	$7,5 \times 10^5$	$5,0 \times 10^6$	0,20
		2,25	$7,5 \times 10^5$	$3,0 \times 10^6$	0,33

3.9. ESTUDO DO SISTEMA ETANOL/ Cl_2 . EVIDÊNCIA EXPERIMENTAL DA CISAÇÃO C-C.

A viabilidade de que um dos processos primários de elevada endotermicidade, indicados para a dissociação multifotônica do etanol, possa ser a formação dos radicais $\cdot\text{CH}_3$ e $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ foi corroborada, também, com uma outra experiência realizada no laboratório, com o estudo do sistema etanol/ Cl_2 . Neste sistema (com excesso de Cl_2), em decorrência da dissociação da molécula de etanol, a combinação $\text{Cl}-\text{CH}_3$ ($E_a \approx 0,5$ a $1,5$ kcal/mol⁽⁵⁸⁾) é favorecida. Por sua vez, os reagentes são expostos a uma condição de temperatura vibracional elevada^(7,59), durante um curto intervalo de tempo, no processo de irradiação pelo pulso do laser de CO_2 , de modo que a energia de ativação para tais reações, salvo algumas exceções, é plenamente atingida.

Cloreto de metila foi detectado por cromatografia em fase gasosa, utilizando-se coluna Porapak-S (a 50°C) após a irradiação de 5 Torr de etanol em presença de 20 Torr de Cl_2 (200 pulsos, 0.5 J/pulso; linha P(20) a $9.6\ \mu\text{m}$). Em outros experimentos, verificou-se que a pressões parciais equivalentes dos gases no sistema, ou mesmo para pressões inferiores de Cl_2 , o CH_3Cl é detectado como um dos produtos finais após a irradiação do sistema. Além dos produtos finais, provenientes da dissociação do etanol já estudados,

e do CH_3Cl , outros produtos (provavelmente clorados) resultantes foram detectados, porém não identificados.

A hipótese de formação de Cloreto de Etila foi, analogamente, testada experimentalmente, contudo tal composto não foi detectado por cromatografia em fase gasosa no estudo do sistema etanol/ Cl_2 . Isto é um forte indício de que o processo $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \cdot\text{OH}$ é pouco favorável, nestas condições (conquanto $\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \cdot\text{Cl}$ apresenta uma $E_a \approx 0,2$ a $1,0 \text{ kcal/mol}^{(40)}$) de acordo com outras observações anteriores.

Os padrões utilizados para a identificação e dosagem dos produtos, pela técnica de cromatografia em fase gasosa, do cloreto de etila e cloreto de metila foram da Matheson Gas Products.

3.10. CONCLUSÃO

As espécies transientes, CH, C₂ e OH, originadas no processo de absorção multifotônico são parte do complexo de reações que caracterizam as transformações químicas responsáveis pela combustão e que terminam em produtos finais estáveis. Estas mesmas espécies são características de sistemas a altas temperaturas. A presença constante destas espécies não significa entretanto que todas sejam determinantes no processo da combustão. De fato, CH é uma das espécies mais reativas existentes na combustão de hidrocarbonetos, não sendo assim o fator limitante na propagação da chama ou ignição. A espécie CH reage nestes casos com oxigênio atômico ou com O₂ para formar CO, e com menor probabilidade CHO⁺ + e⁻. Já no caso da espécie OH, a velocidade da reação

influi acentuadamente na propagação da chama. Estas conclusões, contudo, são válidas para as espécies no estado fundamental não havendo informação a respeito da influência destas espécies em estados eletrônicos excitados.

A eficiência na formação das espécies excitadas varia segundo o precursor, sendo mais favorável para os álcoois homólogos não-ramificados: metílico, etílico, n-propílico, n-butílico e alílico. A análise quantitativa do

comportamento cinético das espécies transientes detectadas neste estudo merecem um comentário especial. As observações relatadas nesta tese representam uma análise detalhada de observações feitas por diversos autores. As dificuldades encontradas na análise das curvas de emissão sugerem claramente que: i) processos multifotônicos vibracionais acarretam muita incerteza no processo de formação das espécies transientes no que se refere ao mecanismo e tempo de indução; ii) o uso do laser TEA de CO_2 , multimodo, e sem algum artifício para tornar o formato do pulso razoavelmente retangular deve ser tomado como uma ferramenta qualitativa para estes estudos, ao contrário de possível utilização de lasers no ultravioleta capazes de induzir a fotodissociação diretamente. A própria análise das curvas de emissão parte de uma aproximação simples para o processo cinético. O ajuste das curvas calculadas teoricamente descrevem razoavelmente bem as curvas experimentais na região onde as curvas apresentam um máximo, mas o comportamento a tempos longos frequentemente demonstra que o processo global contém outros processos adicionais que fazem com que o decaimento não seja simplesmente exponencial. Dentro destas limitações, os valores verificados para as constantes de formação e de decaimento seguiram uma regularidade dentro da série de compostos orgânicos nos sistemas estudados. A constante de formação apresentou para a maioria dos álcoois, irradiados com o laser de CO_2 , uma certa variação que pode ser interpretada como uma modificação quanto à natureza de

formação das espécies transientes, sem alterar, entretanto, o processo de decaimento. Nos sistemas em mistura com uma certa pressão parcial de ar ou de oxigênio as espécies emissivas CH e OH apresentaram um prolongamento relativo do tempo de decaimento e, em geral, não-exponencial, ao mesmo tempo que a intensidade relativa dos sinais de quimiluminescência atinge um máximo e é mais significativa para a espécie OH. Nos estudos do precursor (etanol) em mistura com argônio, hélio e oxigênio/argônio somente neste último sistema a espécie OH apresentou um relativo aumento no valor da vida média radiativa e permaneceu constante para os demais, comparado às emissões nos sistemas puros. Mesmo a presença de um inibidor de reações de radicais livres, como NO, não afetou de maneira considerável os valores iniciais obtidos das constantes para as espécies estudadas, nas condições experimentais. Entretanto uma pressão parcial elevada do reagente acaba suprimindo o fenômeno de luminescência. Por outro lado, uma diminuição significativa da vida média radiativa da espécie OH foi observada para o precursor em presença de CO, reagente este encontrado como produto final da fotodissociação do etanol (os produtos predominantes oriundos da decomposição multifotônica do etanol são: H_2 , CO, CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 e C_2H_6). Isto evidenciaria que os processos químicos de formação de CO_2 (produto da combustão incompleta do etanol induzida pela irradiação com o laser de CO_2) ou processos de relaxação, a pressões parciais relativamente maiores de CO, são possíveis

de ocorrer nestes precursores, uma vez que os produtos finais ou mesmo subprodutos podem reagir. Analogamente, a reatividade da espécie OH na presença de etano e propileno, deve estar relacionada com processos de abstração de hidrogênio por parte do OH, resultando num valor relativamente menor para as medidas de vida média radiativa obtidas. O próprio fato de se não verificar emissão da espécie OH nos sistemas precursor/ Cl_2 e a confirmação da formação dos radicais CH_3 e CH_2OH na dissociação multifotônica de etanol (corroborada com o cálculo teórico RRKM, apresentado a seguir no capítulo 4) são fortes evidências experimentais de que as espécies transientes devem ser originadas de fragmentos, ou produtos da decomposição do precursor, vibracionalmente quentes, considerando-se a própria energia remanescente da cauda do pulso do laser de CO_2 .

A proposta de estabelecer algumas das reações mais importantes na combustão dos álcoois não termina aqui, pois uma vez implantada a técnica de fluorescência induzida por laser, LIF, o processo de acompanhamento das espécies transientes pode ser destacado a partir de pressões relativamente baixas, inferiores a 1 Torr, sem nenhum prejuízo de sensibilidade na detecção das espécies envolvidas. Tal processo elimina a necessidade de produção de uma elevada quantidade da espécie transiente a ser estudada e diminui consideravelmente reações indesejáveis

como processos colisionais durante o acompanhamento da evolução temporal. Esta técnica será associada ao processo de dissociação dos precursores pelo laser pulsado de CO_2 e por um laser pulsado excímero a ser adquirido brevemente em nossos laboratórios. Outra técnica, a de se acompanhar reações entre íons e moléculas neutras em fase gasosa a pressões relativamente baixas, em torno de 10^{-5} Torr, por Ressonância Ciclotrônica de Ions com transformada de Fourier, permitirá, em parte, se estabelecer algumas reações presentes num plasma no processo de iniciação da combustão. Assim, a partir de íons aprisionados em uma cela e simultaneamente excitados, o decaimento do sinal de excitação pode ser acompanhado em reações que se deseje simular. Paralelamente, desenvolvendo estudos com precursores deuterados, por exemplo o etanol, existe a possibilidade de se acompanhar tanto o processo de luminescência quanto a origem da formação da espécie OH na formação dos produtos finais detectados. As técnicas a serem desenvolvidas contribuirão não só para complementar os estudos já realizados com relação ao processo de combustão dos álcoois, como também permitirão verificar como alguns poluentes oriundos da combustão podem ser inibidos, resultados estes que poderão ser extrapolados no desencadeamento de reações que perturbam o equilíbrio da atmosfera terrestre.

BIBLIOGRAFIA

1. Herzberg, G.; Infrared and Raman Spectra. D. van Nostrand N.Y. Cap. III,3 p. 335
2. Barnes, J.; Hallam, H.E. Infrared Cryogenic Studies. Part 5 - Ethanol and Ethanol-d in Argon Matrices. Trans. Faraday Soc., 66, 1932-1940, (1970)
3. Fukushima, K.; Zwolinski, B. J. Normal Coordinate Treatment of n-Propanol and its Deutero Analog. J. Mol. Spectroscop., 26, 368-383, (1968)
4. Crowder, G. A.; Townsend, M. J. Vibrational Spectra of 1-Butanol. J. Mol. Structure, 42, 27-30, (1977)
5. Wieser, H.; Laidlaw, W. G.; Krueger, P. J. ; Fuhrer, H. Vibrational spectra and a valence force field for conformers of diethyl ether and deuterated analogues. Spectrochim. Acta, 24A, 1055-1089, (1968)
6. Moore, C. B., Lasers in Chemistry. Ann. Rev. Phys. Chem., 22, 387-428, (1971)
7. Bailey, R. T.; Cruickshank, F. R. Infrared Laser Photochemistry. Ann. Rep. Chem. Soc., 75, 49-97, (1978)
8. Schulz, P. A.; Sudbo, Aa. S.; Krajnovich, D. J.; Kwok, H. S.; Shen, Y. R.; Lee, Y. T. Multiphoton Dissociation of Polyatomic Molecules. Ann. Rev. Phys. Chem., 30, 379-409, (1979)

9. Stenholm, S. Laser-induced Multiphoton Transitions
Contemp. Phys., 20 (1), 37-54, (1979)
10. Harrison, R. G.; Butcher, S. R. Multiple Photon Infrared
Processes in Polyatomic Molecules.
Contemp. Phys. 21 (1), 19-41, (1980)
11. Ambartzumian, R. V.; Letokhov, V. S. Chemical and
Biochemical Applications of Lasers. Vol. III. (C. B.
Moore, ed.), p. 167. Academic Press, N. Y. (1977)
12. Ambartzumian, R. V.; Letokhov, V. S. Selective
Dissociation of Polyatomic Molecules by Intense
Infrared Laser Fields. Acc. Chem. Res., 10, 61, (1977)
13. Quack, M. Theory of unimolecular reactions induced by
monochromatic infrared radiation.
J. Chem. Phys., 69 (3), 1282-1307, (1978)
14. Lupo, D. W.; Quack, M. IR - Laser Photochemistry
Chem. Rev., 87 (1), 181-216, (1987)
15. Gaydon, A.G. The Spectroscopy of Flames, 2nd Ed.
(Chapman and Hall, London, 1974)
16. Riveros, J. M.; Isolani, P. C.; Leite, S. R. A.
Chemiluminescence induced in the Laser - promoted
Reaction of Ethanol with oxygen.
Chem. Phys. Lett., 99 (5,6), 442-444, (1983)

17. Okabe, H.; Cody, R.J.; Allen Jr., J.E. Laser Photolysis of C_2H_2 and CF_3C_2H at 193 nm: Production of $C_2(d^3\pi_g)$ and $CH(A^2\Delta)$ and their quenching by Xe. Chem. Phys., 92 (1), 67-73, (1985)

18. Pasternack, L.; Nilson, H.H.; McDonald, J.R. Reactions of Free Radicals Produced by Laser Photolysis. J. Chem. Educ., 59 (6), 456, (1982)

19. Bialkowski, S. E.; Guillory, W. A. The IR multiphoton photochemistry of methanol. J. Chem. Phys., 67 (5), 2061-2067, (1977);
Nokes, C.H.; Donovan, R.J. Time-Resolved Kinetics Studies of Electronically Excited CH Radicals. II. Quenching Efficiencies for $CH(A^2\Delta)$. Chem. Phys., 90 (1,2), 167-174, (1984)

20. Baronavski, A. P.; McDonald, J. R. Multiphoton Vacuum Ultraviolet Laser Dissociation of CH_3Br -Analysis of Chemiluminescent Products. Chem. Phys. Lett., 56 (2), 369-372, 1978

21. McDonald, J. R.; Baronavski, A. P.; Donnelly, V. M. Multiphoton-Vacuum-Ultraviolet Laser Photodissociation of Acetylene: Emission from Electronically Excited Fragments. Chem. Phys., 33 (2), 161-170, (1978)

22. Simpson, T.B.; Black, J.G.; Eyrak, I.; Yablonovitch, E.; Bloembergen, N. Infrared multiphoton excitation of polyatomic molecules. J. Chem. Phys., 83 (2), 628-640, (1985);
Nagata, T.; Suzuki, M.; Suzuki, K.; Kondow, T.; Kuchitsu, K. Λ -Doublet Populations in $CH(A^2\Delta)$ Produced in the 193 nm Multiphoton Dissociation of $(CH_3)_2CO$, $(CD_3)_2CO$, $(CH_3)_2S$ and CH_3NO_2 . Chem. Phys., 88 (1), 163-170, (1984)

23. Copeland, R. A. ; Crosley, D. R. Rotational Level Dependence of Electronic Quenching of OH ($A^2\Sigma^+$, $v'=0$). Chem. Phys. Lett., 107 (3), 295-300, (1984)
24. Castillejo, M.; Figuera, J.M.; Martin, M. $C_2(d^3\pi_g)$ Formation in the ArF-Laser MPA of vinyl Chloride. Quenching by O_2 . Chem. Phys. Lett., 107 (6), 561-564, (1984)
25. Campbell, D. A.; Collisional effects on laser-induced fluorescence measurements of hydroxide concentrations in a combustion environment. 1. Effects for $v'=0$ excitation. Appl. Optics, 23 (5), 689, (1984)
26. Smith, G.P.; Fairchild, P.W.; Crosley, D.R. The pressure and temperature dependence of the OH + C_2H_2 reaction above 800 K. J. Chem. Phys., 81 (6), 2667-2677, (1984)
27. Becker, K. H.; Horie, O.; Wiesen, P. The formation of CH radicals during the photolysis of CH_2N_2 in the presence of hydrogen and oxygen atoms. J. Photochem., 24 (3), 293-297, (1984)
28. Husain, D.; Plane, J.M.C.; Xiang, Ch. C. The collisional cross sections for quenching of OH ($A^2\Sigma^+$) by HCl and DCl determined by time - resolved Resonance Fluorescence OH ($A^2\Sigma^+-X^2\Pi$). J. Photochem., 26 (1), 1-8, (1984)
29. Zellner, R.; Loreng, K. Laser Photolysis / Resonance Fluorescence Study of the Rate Constants for the Reactions of OH Radicals with C_2H_4 and C_3H_4 . J. Phys. Chem., 88 (5), 984-989, (1984)

30. McKendrick, C. B.; Kerr, E. A.; Wilkinson, J. P. T.
OH ($A^2\Sigma^+-X^2\Pi$) Photofragment Emission from Two-Photon
Photolysis of Hydrogen Peroxide at 193.3 nm.
J. Phys. Chem., 88 (18), 3930-3932, (1984)

31. Bagratashvili, V. N. ; Kuzmin, M. V. ; Osmanov, R. R. ;
Pulitin, F. N.; Vereshchagina, L. N. Anomalous Gas
Pressure Effects in IRMD of Molecules of the
Homologous series $C_nH_{2n+1}OH$ ($n=1-4$).
Chem. Phys. Lett., 120 (2), 211-216, (1985)

32. Bauer, W., Becker, K. H.; Bielefeld, M. ; Meuser, R.
Lifetime Measurements on Electronically Excited
 $C_2(A^1\Pi_u)$ by LIF.
Chem. Phys. Lett., 123 (1,2), 33-36, (1985)

33. Chekalin, N.V.; Letokhov, V.S.; Likhman, V.N.; Shibanov,
A.N. Primary products of Multiphoton Dissociation of
the C_2H_4 molecule in an intense IR Field.
Chem. Phys., 36, 415-421, (1979)

34. Hall Jr., J. H.; Lesiecki, M. L.; Guillory, W. A. The
Mechanism of the Laser-induced Infrared Photolysis of
Ethylene.
J. Chem. Phys., 68 (5), 2247-2251, (1978)

35. Isolani, P.C.; Riveros, J.M.; Schweitzer, E.L.; Steinfeld,
J. I. resultados não publicados.

36. Leite, S. R. A.; Isolani, P. C.; Riveros, J. M. Laser-
induced chemical reactions in ethanol by multiphoton
absorption. Can. J. Chem., 62 (7), 1380-1384, (1984)

37. Demas, J. N. Excited State Lifetime Measurements. Acad. Press, (1983)
38. Birkis, J. B. Photophysics of Aromatic Molecules. Wiley (Interscience), N.Y., (1970)
39. Bauschlicher, Jr. Ch.; Langhoff, Sph. R. Theoretical determination of the radiative lifetime of the $A^2\Sigma^+$ state of OH. J. Chem. Phys., 87 (8), 4665-4672, (1987)
40. Urdahl, R. S.; Bao, Y.; Jackson, W. M. The Multiphoton Dissociation of C_2H_2 at 193 nm: Observation of the Swan and Deslandres - d'Azambuja Systems of Diatomic Carbon using Laser-Induced Fluorescence. Bull. Am. Phys. Soc., 33 (8), WM11, 1663, (1988)
41. Naulin, C.; Costes, M.; Dorthé, G. C_2 Radicals in a Supersonic Molecular Beam. Radiative Lifetime of the $d^3\Pi_g$ State Measured by Laser-Induced Fluorescence. Chem. Phys. Lett., 143 (5), 496-500, (1988)
42. Gerber, T.; Lüthy, W. The formation of OH ($A^2\Sigma^+$) from H_2O in a longitudinal discharge. J. Chem. Phys., 79 , (11), 5445-5447, (1983)
43. Chan, C. Y.; O'Brien, R. J.; Hard, T. M.; Cook, T. B. Comments on "Laser-Excited Fluorescence of the Hydroxyl Radical: Relaxation Coefficients at Atmospheric Pressure". J. Phys. Chem., 88 (13), 2924-2925, (1984)

44. Burris, J.; Butler, J. J.; McGee, Th. J.; Heaps, W. S.
Collision Deactivation Rates for $A^2\Sigma^+$ ($v=1$) State of
OH. Chem. Phys., 124 (2), 251-258 (1988)
45. Copeland, R. A.; Jeffries, J. B.; Crosley, D. R.
Transition Probabilities in OH $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_1$: Bands with
 $v'=0$ and 1, $v''=0$ to 4.
Chem. Phys. Lett., 138 (5), 425, (1987)
46. Linnert, H. V.; Isolani, P. C. Infrared Laser Induced
Decomposition of Diethyl Ether: An End-Product Study.
An. Acad. bras. Ci., 57 (4), 401-408, (1985)
47. Jolly, G. S.; McKenney, D. J.; Singleton, D. L.;
Paraskevopoulos, G.; Bossard, A. R. Rate Constant and
Mechanism for the Reaction of Hydroxyl Radical with
Formic Acid.
J. Phys. Chem., 90 (24), 6557-6562, (1986)
48. Wine, P. H.; Astalos, R. J.; Mauldin, R. L., III. Kinetic
and Mechanistic Study of the OH + HCOOH Reaction.
J. Phys. Chem., 89 (12), 2620-2624, (1985)
49. Burris, J.; Butler, J. J.; McGee, Th. J.; Heaps, W. S.
Collisional Deactivation Rates for $A^2\Sigma^+$ ($v=1$) State
of OH.
Chem. Phys., 124 (2), 251-258, (1988)

50. Larson, C. W.; Stewart, P.H.; Golden, D.M. Pressure and Temperature Dependence of Reactions Proceeding via a Bond Complex. An Approach for Combustion and Atmospheric Chemistry Modelers. Application to $\text{HO} + \text{CO} \rightarrow [\text{HOOCO}] \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$.
Int. J. Chem. Kinet. 20 (1), 27-40, (1988)
51. Lin, M. C. Chemical CO and CO_2 lasers produced from the $\text{CH} + \text{O}_2$ reaction.
J. Chem. Phys., 61 (5), 1835-1843, (1974)
52. Mac Gowan, Wn. The Excited State in Chemical Physics. Vol XXVIII, (Wiley), Adv. Chem. Phys. 1975
53. Stachnik, R. A.; Molina, L. T.; Molina, M. J. Comments on " Laser-Excited Fluorescence of the Hydroxyl Radical: Relaxation coefficients at Atmospheric Pressure ". J. Phys. Chem., 88 (13), 2922, (1984)
54. Smith, C. A.; Molina, L. T.; Lamb, J. J.; Molina, M. J. Kinetics of the Reaction of OH with Pernitric and Nitric Acids.
Intern. J. Chem. Kinet., 16 (1), 41-55, (1984)
55. Howard, C. J.; Evenson, K. M. Rate Constants for the reaction of OH with ethane and some halogen substituted ethanes at 296 K.
J. Chem. Phys., 64 (11), 4303-4306, (1976)

56. Overend, R. P.; Paraskevoupulos, G.; Cvetanovic, R. J.
Rates of OH Radical Reactions. I. Reactions with H_2 ,
 CH_4 , C_2H_6 , and C_3H_8 at 295 K.
Can. J. Chem., 53 (22), 3374-3382, (1975)
57. Tully, F. P.; Droege, A. T.; Kozykowski, M. L.; Melius,
C. Hydrogen-Atom Abstraction from Alkanes by OH.
2.Ethane. J. Phys. Chem., 90 (4), 691, (1986)
58. Baseado em $I_2 + CH_3 \rightarrow CH_3I + I$ (260 - 316 °C).
Flowers, M.C.; Benson, S. W. Kinetics of the Gas-Phase
Reaction of CH_3I with HI.
J. Chem. Phys., 38 (4), 882-889 (1963);
Handbook of Bimolecular and Termolecular Gas Reactions.
V1. ed. Kerr, J. A.; Moss, S. J., CRC, 1981, Table 42
59. Grunwald, E.; Dever, D. F.; Keehn, P. M. " Megawatt
Infrared Laser Chemistry ", Wiley, 1978
60. Baseado em $Et + I_2 \rightarrow EtI + I$. Hartley, D. B.;
Benson, S. W. Kinetics of the Reaction of HI with Ethyl
Iodide and the Heat of Formation of the Ethyl Radical.
J. Chem. Phys., 39 132-137, (1963);
Handbook of Bimolecular and Termolecular Gas Reactions.
V1. ed. Kerr, J. A.; Moss, S. J., CRC, 1981, Table 79

4. APLICAÇÃO DA TEORIA RRKM AO PROCESSO DE DISSOCIAÇÃO MULTIFOTÔNICO DA MOLÉCULA DE ETANOL

Nos capítulos precedentes foi descrito o comportamento químico e cinético de algumas espécies transientes formadas em um processo fotoquímico, induzido pelo laser de CO_2 , a partir de diversos álcoois. Uma vez destacada a reatividade química, o estudo da origem de formação destas espécies torna-se interessante para a compreensão do mecanismo concernente ao processo de combustão induzido pelo laser de CO_2 . Em particular, a elucidação da etapa inicial de tal processo, permitirá desvendar as vias intermediárias responsáveis pela formação dos produtos finais das reações em estudo.

Reações químicas induzidas em moléculas por excitação multifotônica vibracional, podem apresentar vários canais primários de reação que por sua vez são função da energia interna. A dependência energética das vias de decomposição podem ser calculada através da teoria RRKM, de modo a se caracterizar a energia média⁽¹⁻³⁾ das moléculas reagentes numa situação que pressupõe válida as condições das teorias estatísticas. No modelo aceito para estes fenômenos a energia é acumulada por uma absorção sequencial

de vários fótons infravermelhos resultando que, para moléculas de tamanho médio (como o etanol), o processo de absorção passa a ser incoerente a energias relativamente baixas. Assim, uma molécula parcialmente ativada deve continuar a absorver energia do laser, k_{up} , relaxar por um processo radiativo ou não-radiativo, k_{down} , ou a energias acima do limiar de reação, fornecer a decomposição unimolecular. A evolução das moléculas irradiadas, pode em princípio, ser determinada através de constantes de velocidade para cada um dos processos e o processo todo descrito por equações tipo mestre. Algumas reações são induzidas durante um pulso de laser suficientemente intenso, durante o qual as moléculas reagentes continuam a absorver energia até que, numa visão simplista, k_{up} é igual a constante de decomposição unimolecular. Portanto, o conjunto de moléculas reagente apresentam uma distribuição de energia interna não bem especificada. Aquelas com energia acima do limiar são passíveis de reagir com uma constante de velocidade unimolecular $k(E)$. Contudo, na ausência do campo do laser, a reação compete com o processo de transferência de energia intramolecular, responsável pela desativação das moléculas excitadas, e o eventual retorno ao estado normal. Uma vez transposto o limiar de reação, um outro fator, a pressão da amostra, pode caracterizar a predominância de uma ou outra via de dissociação competitiva de acordo com os produtos formados.

Uma análise destes argumentos foi desenvolvida para a dissociação multifotônica da molécula de etanol, para a compreensão da origem de formação das espécies transientes^(4, 5) e dos produtos de dissociação⁽⁶⁾, com o uso de um programa baseado nos conceitos da teoria RRKM⁽⁷⁻¹³⁾, adaptado a um microcomputador PC. Esta teoria têm demonstrado ser extremamente útil⁽¹⁴⁻¹⁹⁾ para casos semelhantes.

Em uma primeira parte, verificaremos a dependência energética das vias de decomposição da molécula de etanol, enquanto na segunda será dado ênfase ao cálculo da constante de dissociação unimolecular, após uma breve introdução à teoria RRKM. Em particular, este cálculo serve para entender a origem das diferenças observadas entre a reação de pirólise a pressões de 300 Torr e a reação iniciada por absorção multifotônica a baixas pressões.

4.1. O ESQUEMA DE REAÇÃO

O esquema de reação, na teoria RRKM⁽¹²⁾ (Rice, Ramsperger, Kassel e Marcus), segue uma versão mais detalhada do processo RRK⁽¹²⁾, superposta ao esquema original de Lindemann:

A molécula reagente A é energizada, (I), por colisões ou - por excitação vibracional multifotônica, em nosso caso - podendo ser desenergizada, (II), ao colidir com moléculas normais M do sistema, ou progredir para uma configuração correta característica do estado de transição para a reação, (III), e consequentemente originar os produtos de reação, (IV).

Em uma primeira consideração, a constante de velocidade de energização k_1 é determinada em função da energia por um tratamento mecânico-estatístico-quântico no caso de reações térmicas. A constante de velocidade de

desenergização k_2 , considerada independente da energia, é equacionada ao número de colisão Z ou a λZ , onde λ é eficiência de desativação colisional. A terceira etapa é descrita pela Teoria da Velocidade Absoluta, considerando que a concentração de $[A^\ddagger]$ do complexo, que transpõe a barreira energética em direção favorável à reação, pode ser descrita através de uma relação de equilíbrio entre A^* e $A^\ddagger$. Devido à isto, duas etapas são descritas distintamente, (III) e (IV). A velocidade com a qual as moléculas passam a uma configuração crítica, o complexo ativado, é caracterizada por uma constante de velocidade unimolecular que depende da energia, $k_*(E^*)$

$$k_*(E^*) = L^* \frac{Q_1^\ddagger}{Q_1} \{ \Sigma P(E_{vr}^+) \} / h N(E^*) .$$

Nesta expressão ΣP é o número de estados vibracionais-rotacionais do complexo ativado com energias internas até $E^+ = E - E_0$, onde E_0 é o limiar da reação, definida como a diferença entre as energias do ponto-zero dos estados fundamentais do complexo $A^\ddagger$ e da molécula reagente A ; $N(E^*)$ é a densidade de estados vibracionais-rotacionais da molécula energizada, com $E^* = E_{v^*} + E_{r^*}$. A grandeza, E^+ compreende, a energia vibracional e rotacional não fixa e uma energia $\underline{x}$ associada com o movimento translacional de $A^\ddagger$ na coordenada de reação:

$E^+ = E_{vr^+} + x = E_{v^+} + E_{r^+} + x$. Finalmente, Q_1^+ e Q_1 são, respectivamente, as funções de partição rotacional do complexo ativado e da molécula reagente.

A elaboração de um modelo para a molécula reagente, A, exige o conhecimento dos parâmetros associados com os movimentos internos da molécula (vibrações e rotações internas), os momentos de inércia e o diâmetro de colisão. Esses dados são obtidos de medidas experimentais encontrados na literatura, ou podem ser estimados por métodos empíricos. Os mesmos parâmetros (exceto para o diâmetro de colisão) devem ser especificados para o complexo. Normalmente, o complexo ativado obedece à certa classificação: "rígido" ou "livre", pré-requisito para qualquer consideração quantitativa. Um complexo rígido é assumido em certas reações que envolvem simultaneamente a formação e quebra de ligações. Isto se reflete em muitos casos num o fator-A relativamente reduzido ($\approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$). Complexos livres são plausíveis para reações que envolvem cisão de ligações, originando fragmentos, onde o complexo ativado apresenta, em geral, um ou mais graus de liberdade rotacionais. A molécula reagente pode ou não conter rotações internas, no entanto sempre em quantidade inferior ao complexo. Se em um determinado processo resultar que os graus de liberdade rotacionais mantém-se no mesmo estado quântico durante a reação, este modo é denominado de adiabático, caso contrário passa a ser um modo ativo, e pode

contribuir com sua energia não fixa para o andamento da reação. Por outro lado, uma seleção empírica das propriedades do complexo ativado pode ser elaborada de modo a reproduzir os valores experimentais de S^* (entropia de ativação) e de A_{∞} (o fator de Arrhenius a pressões elevadas), quando disponíveis.

4.2. A INTEGRAÇÃO RRKM

O processo de integração, no cálculo da constante unimolecular, k_{uni} , foi desenvolvido por uma soma em etapas de pequenos incrementos de energia E^+ , conforme o tratamento de P. J. Robinson e K.A. Holbrook⁽¹²⁾, obedecendo à seguinte expressão matemática:

$$k_{uni} = \frac{L^+ Q_1^+}{h Q_1 Q_2} \exp(-E_0/RT) \Delta E^+ \left(\sum_{i=1}^{i_{max}} \left[\frac{\{\Sigma P(E_{vr}^+)\} \exp(-E^+/RT)}{1 + k_{\infty}(E^*)/Z_p} \right]_i \right)$$

com

$$k_{\infty}(E^*) = L^+ \frac{Q_1^+}{Q_1} \{\Sigma P(E_{vr}^+)\} / h N(E^*)$$

e $E^* = E_0 + E^+ , \Delta E^+ = (i + 1/2) E^+.$

Nesta expressão, as contribuições rotacionais são tratadas e incluídas nas funções de partição rotacional do

complexo ativado, Q_1^+ , e da molécula energizada, Q_1 , considerando-se que os graus de liberdade rotacionais de uma molécula podem ser representados como um conjunto de rotores rígidos independentes de uma ou duas dimensões⁽¹³⁾. Assim, para uma dimensão temos $Q_r = (8\pi^3 I k T)^{1/2} / h \sigma$; duas dimensões, $Q_r = 8\pi^2 k T I / h^2 \sigma$; e três dimensões, $Q_r = \pi^{1/2} (8\pi^2 k T / h^2)^{3/2} (I_A I_B I_C)^{1/2}$ correspondendo este último à rotação de uma molécula não-linear como um todo⁽¹²⁾. O termo referente à função de partição vibracional Q_2 e Q_2^+ para, respectivamente, a molécula energizada e o complexo ativado, é considerado através da expressão para osciladores harmônicos quânticos^(12, 13),

$$Q_v = \prod_{i=1}^s (1 - \exp(-h\nu_i / kT))^{-1},$$

onde nas expressões acima T é a temperatura em graus Kelvin; k é a constante de Boltzmann; h é a constante de Planck; ν_i são as frequências vibracionais; I é o momento de inércia e σ é o fator de simetria.

Os termos $P(E_{vr}^+)$ e $N(E^*)$ correspondem, respectivamente, ao número de estados vibracionais-rotacionais do complexo ativado e a densidade de estados vibracionais-rotacionais da molécula energizada. Whitten e Rabinovitch^(20, 21) relacionaram uma expressão analítica, a partir da aproximação semi-clássica de Marcus-Rice⁽²²⁾, para o cálculo desses termos que segue a seguinte versão numérica:

$$\sum_{E_v, r=0}^{E_v, r} P(E_v, r) = \frac{Q_r}{(kT)^{1/2r} r(1+s+1/2r) \pi h \nu_i} (E_v, r + aE_z)^{s+1/2r}$$

$$N(E_v, r) = \frac{Q_r (E_v, r + aE_z)^{s+1/2r} - 1}{(kT)^{1/2r} r(s+1/2r) \pi h \nu_i} \left[1 - \beta \left(\frac{dw}{dE'} \right) \right]$$

Para um oscilador quântico com uma energia não fixa E_v , tem-se uma energia vibracional total acima do estado fundamental dada por $E_v + aE_z$, onde E_z é a energia do ponto zero, $1/2h\nu$, e "a" é um fator de correção em função dos modos de vibração da molécula. Analogamente, os parâmetros $\beta = (\beta = ((s-1)/s)(\langle v^2 \rangle / \langle v \rangle^2))$ onde $\langle v \rangle$ e $\langle v^2 \rangle$ são a frequência média e a média do quadrado da frequência da molécula, respectivamente - e, a energia reduzida E' ($E' = E_v / E_z$), são parâmetros correlacionados ao fator "a". Complementando, r é o número de rotações; Q_r a função de partição rotacional; s é o número de frequências vibracionais da molécula; ν_i , os modos vibracionais; h a constante de Planck, e k a constante de Boltzmann.

A energia de ativação concernente à integração RRKM está necessariamente ligada, em princípio, a medidas experimentais encontradas na literatura referentes ao processo em questão ou através de dados de moléculas que apresentem estruturas análogas.

Entretanto, a energia crítica, E_0 , é postulada empiricamente ou calculada a partir do valor da energia de ativação a pressões elevadas, E_∞ , pela relação,

$$E_0 = E_\infty - 1/2 (r_+ - r + 2)RT + \langle E_{\downarrow} \rangle - \langle E_{\downarrow+} \rangle$$

onde $\langle E_{\downarrow} \rangle$ e $\langle E_{\downarrow+} \rangle$ são, respectivamente, a energia interna média de todas moléculas A (relativo ao estado fundamental) e a energia interna média do complexo ativado em seus graus de liberdade (relativo ao estado fundamental). Esses parâmetros são obtidos em tabelas⁽²³⁾ de funções termodinâmicas para o oscilador harmônico $\langle E_{\downarrow} \rangle = RT \Sigma (H^\circ - H_0^\circ) / RT$, ou a partir da função⁽¹²⁾ $\langle E \rangle = kT^2 d \ln Q / dT$. Os termos r , e r_+ correspondem, respectivamente, as rotações da molécula A e do complexo ativado A⁺.

4.3. O MODELO PARA A MOLÉCULA DE ETANOL

A molécula de etanol, grupo pontual C_s , é caracterizada de modo a obedecer a geometria e valores das frequências vibracionais relacionadas por Barnes e Hallam⁽²⁴⁾. Inicialmente, nenhum grau de liberdade rotacional foi assumido para a molécula energizada A, de etanol, e, portanto, nenhum grau de liberdade rotacional ativo troca sua energia livremente com os demais graus de liberdade da molécula para participar do processo reativo.

O valor do diâmetro de colisão, necessário para o cálculo do número de colisões Z, a uma determinada temperatura segue as seguintes considerações: a molécula normal de etanol, A, difere da molécula A*, energizada de etanol. Portanto, são duas entidades distintas (e o fator 1/2 não é considerado nesta relação); mas as massas, $M_{A^*} = M_A$ levam a um valor da massa reduzida $\mu = M_A/2$, para este caso. A amostra em fase de vapor sendo irradiada em uma cela a temperatura ambiente resulta em um número de colisões de $1.55 \times 10^7 \text{ Torr}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

4.3.1. O COMPLEXO ATIVADO

Um dos principais parâmetros que caracterizam o possível complexo ativado, em uma reação unimolecular em fase gasosa, é o valor do fator pré-exponencial, cujos valores relativamente elevados são atribuídos a estados de transição livres⁽⁹⁾ (por ex.: em torno de $10^{15} - 10^{16} \text{ s}^{-1}$). No entanto, na pirólise do etanol⁽²⁵⁾ o valor do fator-A é relativamente baixo, 10^{13-8} s^{-1} , não obstante, resultarem diversos produtos correspondentes da reação. Provavelmente, isto se deve a um processo misto envolvendo diversos canais de reação, e conseqüente reação dos próprios produtos formados.

4.3.2. A ELIMINAÇÃO DE H_2O

O processo de eliminação de H_2O , cujo modelo segue um complexo ativado de quatro-centros, é análogo a eliminação HX em haletos de alquila e em $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ ⁽¹²⁾. A comparação dos dados destes sistemas permite avaliar-se para o processo de dissociação do etanol⁽⁴⁾ uma energia de ativação de 65 kcal/mol e um fator de freqüência em torno de 10^{13} s^{-1} .

As vibrações do complexo ativado $A^\ddagger$ foram determinadas de modo a conter 12 vibrações fora do anel, correspondendo à vibrações da própria molécula de etanol⁽²⁴⁾, e da molécula de etileno⁽²⁴⁾; 6 vibrações do anel: 5 do próprio etanol e uma da molécula de H_2O (ν_2)⁽²⁴⁾; e duas vibrações da molécula de metanol⁽²⁴⁾, correspondendo à vibrações de C-OH e CO.

4.3.3. A CISÃO C-C E C-OH

Os processos de cisão C-C e C-OH compreendem um estado de transição livre, com uma energia de ativação de 82 kcal/mol e 85 kcal/mol, respectivamente. As vibrações do complexo ativado correspondem às frequências vibracionais do radical CH_3 ^(27,28) e CH_2OH ⁽²⁹⁾, para a cisão C-C; e dos radicais C_2H_5 ⁽²⁰⁾ e OH, para a cisão C-OH; complementadas com as vibrações da molécula de etanol. Quaisquer variações efetuadas durante o cálculo estão indicadas no texto.

4.4. CALCULO DA ENERGIA MÉDIA DAS MOLÉCULAS REAGENTES

A excitação multifotônica vibracional infravermelho da molécula de etanol pode alcançar valores de energia para os quais a cisão C-C, e a eliminação de H₂O, são ambas acessíveis. Nas condições padrões (1.0 J/p, 5 Torr EtOH, 1.7 μ s de largura do pulso) a razão relativa entre as vias competitivas (a partir do rendimento dos produtos^{<4>}) pode ser aventada e determinada pela razão dos valores de $k_{\infty}(E^*)$ - que por outro lado, implicará numa energia média interna E^* -, calculados para os respectivos canais de reação em estudo, pela teoria RRKM.

Os parâmetros relacionados com o complexo ativado para o processo de eliminação de H₂O e os processos radicalares é o seguinte: Uma rotação interna é considerada para o complexo ativado, de modo que os momentos de inércia da molécula reagente e do complexo ativado são diferentes.

Os parâmetros utilizados para o cálculo de $k_{\infty}(E^*)$ para o processo de eliminação de H₂O, da cisão C-C e C-OH estão relacionados nas páginas seguintes.

PARAMETROS PARA O CALCULO RRKM DE $k_a(E^*)$ PARA A DISSOCIAÇÃO
UNIMOLECULAR DO ETANOL.

	Eliminação de H ₂ O	Cisão C-C
Freqüências do reagente / cm ⁻¹	3676, 2989(2), 2943 2949, 2901, 1490 1452(2), 1415, 1394 1251, 1241, 1089 1062, 1033, 885 801, 419, 243, 201	idem
Freq. estado de transição / cm ⁻¹	3106, 2946(3), 1609(2) 1453(2), 1341(2) 1246(2), 1056(3) 972(2), 843(2)	3676, 2954(5) 1490, 1246(2) 726(2), 702(2) 801, 530(3) 111(2)
nº de rotores da molécula reagente, r	0	0
nº de rotores do complexo ativado, r ⁺	1	1
I / 10 ⁻⁴⁰ gcm ²	2.68, 153, 169 *	2.68, 153, 169*
I _{r⁺} / gcm ²	4.72 x 10 ⁻⁴⁰ *	1.826 x 10 ⁻³⁸
E ₀ , kcal/mol	60.09	77.09
log A/s ⁻¹	12.26	15.15
L _r	2	1
Q _r	105898	105898
Q _{1⁺} /Q ₁	23.5	145.99
* baseado na molécula de C ₂ H ₅ Cl ⁽³¹⁾		
Os parâmetros básicos são os mesmos da Tabela 2		

PARAMETROS PARA O CALCULO RRKM DE $k_{\infty}(E^*)$ PARA A DISSOCIAÇÃO
UNIMOLECULAR DO ETANOL.

Cisão C-OH

Freqüências do	3676, 2989(2), 2943
reagente / cm^{-1}	2949, 2901, 1490
	1452(2), 1415, 1394
	1251, 1241, 1089
	1062, 1033, 885
	801, 419, 243, 201
Freq. estado de	
transição / cm^{-1}	3676, 3114, 3036
	2987, 2920, 2844
	1442(2), 1383
	1369, 1133, 1025
	1185, 726(2), 801
	532, 530, 419
nº de rotores da	
molécula reagente, r	0
nº de rotores do	
complexo ativado, $r^{\ddagger}$	1
$I / 10^{-40} \text{ gcm}^2$	2.68, 153, 169 *
$I^{\ddagger}_{\text{C}_2\text{H}_5} / \text{gcm}^2$	5.28, 3.47, 3.47
E_0 , kcal/mol	83.6
$\log A/\text{s}^{-1}$	15
$L^{\ddagger}$	1
Q_r	105898
$Q_1^{\ddagger}/Q_1$	4.85×10^3

* baseado na molécula de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}^{(31)}$

Os parâmetros básicos são os mesmos da Tabela 2

PARAMETROS BASICOS

$$\begin{aligned} \sigma_d &= 5 \times 10^{-8} \text{ cm}, & \mu &= M_A/2 = 17 \text{ g mol}^{-1} \\ \beta &= 1.256923 & E_z &= 48.427 \text{ kcal/mol} \\ E^*(Nvr) &= 95 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

VALORES CALCULADOS DE $k_{\text{a}}(E^*)$

$$k_{\text{a}}(E^*) / \text{s}^{-1}$$

E^* (kcal/mol)	Eliminação de H_2O	Cisão C-C	Cisão C-OH
---------------------	------------------------------------	-----------	------------

80	5.60×10^8	3.979×10^7	
85	1.608×10^9	1.659×10^9	2.59×10^8
90	3.916×10^9	1.896×10^{10}	1.06×10^{10}
95	8.420×10^9	1.179×10^{11}	1.07×10^{11}
100	1.643×10^{10}	5.079×10^{11}	6.02×10^{11}
105	2.977×10^{10}	1.705×10^{12}	2.41×10^{12}
110		4.774×10^{12}	7.62×10^{12}

VALORES CALCULADOS DURANTE A INTEGRAÇÃO

CISÃO C-C				ELIMINAÇÃO DE H ₂ O		
E*	Evr+	ΣP(Evr+)	N*(Evr)	Evr+	ΣP(Evr+)	N*(Evr)
80	2.91	1.73x10 ⁹	6.65x10 ¹⁶	19.91	7.55x10 ¹⁰	6.65x10 ¹⁶
85	7.91	1.62x10 ¹¹	7.19x10 ¹⁷	24.91	4.89x10 ¹¹	1.50x10 ¹⁷
90	12.91	4.04x10 ¹²	1.57x10 ¹⁸	29.91	2.59x10 ¹²	3.26x10 ¹⁷
95	17.91	5.31x10 ¹³	3.31x10 ¹⁸	34.91	1.18x10 ¹³	6.87x10 ¹⁷
100	22.91	4.69x10 ¹⁴	6.79x10 ¹⁸	39.91	4.71x10 ¹³	1.41x10 ¹⁸
105	27.91	3.15x10 ¹⁵	1.36x10 ¹⁹	44.91	1.71x10 ¹⁴	2.83x10 ¹⁸
110	32.91	1.72x10 ¹⁶	2.65x10 ¹⁹			

Cisão C-OH

E*	Evr+	ΣP(Evr+)	N*(Evr)
85	1.4	7.629x10 ⁸	1.499x10 ¹⁷
90	6.4	6.777x10 ¹⁰	3.265x10 ¹⁷
95	11.4	1.446x10 ¹²	6.896x10 ¹⁷
100	16.4	1.676x10 ¹³	1.416x10 ¹⁸
105	21.4	1.340x10 ¹⁴	2.831x10 ¹⁸
110	26.4	8.286x10 ¹⁴	5.527x10 ¹⁸

Obs.: E* e Evr+ em kcal/mol; N*(Evr) em (kcal/mol)⁻¹

O cálculo de $k_{\infty}(E^*)$, a constante de velocidade da etapa determinante ,

$$A^* \xrightarrow{k_{\infty}(E^*)} A^+ ,$$

foi efetuado de acordo com a expressão

$$k_{\infty}(E^*) = L^+ \frac{Q_1^+}{Q_1} \{ \sum P(E_{vr}^+) \} / hN(E^*)$$

cujos termos são os mesmos apresentados anteriormente, segundo a integração RRKM.

Por sua vez, os valores obtidos no cálculo, estão expostos para uma temperatura vibracional, T_v , de 1500 K. Sabe-se^(32,33) que o pulso de laser de CO_2 , focalizado, pode fornecer potências da ordem de megawatts, ou mesmo gigawatts, portanto temperaturas superiores a 1000 K são obtidas. De posse deste conhecimento, pode-se relacionar a T_v de uma molécula excitada vibracionalmente com a expressão numérica⁽³⁴⁾,

$$T_v = \frac{\langle n \rangle h\nu}{nk}$$

onde, $\langle n \rangle$ = nº de fótons; n = graus de liberdade da molécula; e $\langle n \rangle h\nu$ = energia média do fóton absorvido pela molécula. Levando em conta $\langle n \rangle \approx 22$ fótons (cerca de 66 kcal/mol : a energia de ativação, E_a , para o processo de

eliminação molecular de H_2O , por exemplo), obtém-se uma temperatura vibracional igual a 1577 K.

Observa-se a partir do diagrama $k_{\text{a}}(E^*)$ versus E^* - Diagrama 1 -, para uma energia interna de 85 kcal/mol, que a razão entre as constantes de velocidade de reação para a via de reação de cisão C-C e a de eliminação de H_2O apresenta uma proporção de 1:1. Para valores superiores de energia interna ($E^* > 85$ kcal/mol), a constante de reação do processo de cisão C-C, na dissociação da molécula de etanol, passa a preponderar significativamente, de acordo com o modelo estipulado. Isto foi confirmado experimentalmente⁴, resultando que determinados produtos de reação (CH_4 , C_2H_4) são originados a partir de uma elevada via energética de reação.

Já, a relação entre a via de cisão C-OH e da eliminação molecular de H_2O apresenta uma proporção de 1:1 para um valor próximo a 90 kcal/mol. Portanto, para valores de energia interna, $E^* > 90$ kcal/mol a constante de reação do processo de cisão C-OH prepondera com relação a eliminação de H_2O . Em relação, aos processos de cisão C-C e C-OH, tem-se uma proporção de 1:1 a um valor de E^* de 95 kcal/mol, preponderando um pouco o último processo a energias internas mais elevadas, isto é, $E^* > 100$ kcal/mol.

DIAGRAMA 1.RRKM - $\log k_a(E^*)$ vs E^*

Portanto, esse comportamento da dependência de $k(E)$ em função da energia interna, E^* , nos permite indicar, por exemplo, a predominância de uma determinada via de reação, de acordo com a quantidade de energia absorvida pela molécula reagente. Note-se, entretanto, que os produtos finais oriundos da dissociação multifotônica da molécula de etanol⁽⁴⁾ apresentaram, também, uma dependência com a pressão da amostra. Veremos esta dependência no capítulo subsequente.

4.5. CALCULO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE UNIMOLECULAR

A dissociação por excitação multifotônica vibracional da molécula de etanol⁽⁴⁾ apresentou uma dependência com a pressão da amostra e intensidade do laser de CO₂. A reação que constitui no processo de menor energia é a eliminação molecular^(4,35): $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$, a qual é particularmente importante a baixas pressões e baixa intensidade de laser. A partir desta via deve-se ter a formação de algumas das espécies transientes relatadas, na primeira parte desta tese, devido a processos do tipo:

A pressões elevadas e elevada intensidade de laser outros canais de reação passam a ter certa importância, porém, de maior endotermicidade:

O cálculo comparativo das constantes de velocidade dos processos unimoleculares de eliminação de H₂O e de formação de radicais livres permitirá uma compreensão do comportamento deste sistema, (e de outros recentemente

estudados: a dissociação multifotônica do éter dietílico⁽³⁴⁾) como também da natureza de formação das espécies transientes⁽³⁵⁾. Vale ressaltar que, o comportamento deste sistema é diferente do observado numa pirólise convencional⁽²⁵⁾, onde os produtos formados são o resultado de reações radicalares. A pirólise do etanol a temperaturas próximas de 600 °C e a intervalos de pressões de 50 a 350 Torr foi assumida como sendo uma reação homogênea de radicais livres, cuja etapa inicial seria a cisão C-C. Os produtos majoritários, na primeira etapa da reação, foram H₂, CO, CH₄ e CH₃CHO. A 300 Torr, a adição de NO inibia fortemente a reação, caracterizando assim um mecanismo de radicais livres. Analogamente, um outro estudo⁽³⁷⁾ apresentou H₂ e CH₃CHO como produtos majoritários e, ainda também, um processo de iniciação proposto⁽³⁸⁾ como sendo a partir da dissociação da ligação C-H.

4.5.1. O PROCESSO DE ELIMINAÇÃO DE H₂O

Pela própria natureza do complexo ativado (complexo rígido), foi assumido em um primeiro modelo⁽³⁹⁾ que não existe diferença na geometria do complexo ativado comparada à molécula inicial, e como não são consideradas rotações internas ativas, tem-se que os momentos de inércia, tanto da molécula A como do complexo A[‡], são praticamente

iguais, $I_A = I_{A^*}$. Portanto, as contribuições da função de partição rotacionais da molécula e do complexo ativado podem ser igualadas, permitindo uma aproximação simples, $Q_1 + / Q_1 = 1$ (neste primeiro modelo, ver as Tabelas nas páginas seguintes). O fator pré-exponencial, fator-A, em torno de $10^{-13} s^{-1}$, é congruente com o tipo de complexo ativado de quatro-centros. Em um outro modelo (Tabela 3), uma rotação interna, $r = 1$, para o complexo ativado é considerada, de maneira que $I_A \neq I_{A^*}$. Deve ser ressaltado, ainda, a contribuição das três rotações da molécula como um todo por meio da função de partição Q_r .

TABELA 1.FREQÜÊNCIAS VIBRACIONAIS DA MOLÉCULA DE ETANOL E DO COMPLEXO ATIVADO

ELIMINAÇÃO DE H ₂ O	
Vibrações da molécula de Etanol	Vibrações do complexo ativado
Freqüências / cm ⁻¹	Freqüências / cm ⁻¹
3676	3106
2989(2), 2943	2946(3)
2949, 2901	1609(2)
1490, 1452(2)	1453(2)
1415, 1394	1341(2)
1251, 1241	1246(2)
1089, 1062	1056(3)
1033	972(2)
885, 801	843(2)
419	coordenada de reação
234, 201	201
s 21	19
r 0	0

$$S_{\text{v}}(\text{A}) = 5.52 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_{\text{v}}(\text{A}^+) = 3.065 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\ln A_{\text{v}}/\text{s}^{-1} = 12.99 \quad ; \quad A_{\text{v}} = 9.79 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

$$r=r^+=0$$

$$T=624 \text{ K}$$

TABELA 2. PARAMETROS BASICOS.

$L^+ = 2$, $Q_1^+/Q_1 = 1$, $\sigma_d = 5 \times 10^{-8}$ cm , $\mu = M_A/2 = 17$ g mol $^{-1}$
 $\beta = 1.256923$, $E_{\pm} = 48.427$ kcal/mol , $E_{\infty} = 65$ kcal/mol
 $E^*(Nvr) = 95$ kcal/mol
 $\lambda = 1$,

TABELA 3. FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS DA MOLÉCULA DE ETANOL E DO COMPLEXO ATIVADO. UM ROTOR LIVRE, $r^+=1$.

Vibrações da molécula de etanol / cm $^{-1}$	Vibrações do complexo ativado / cm $^{-1}$
---	---

idem Tabela 1

3106

2946(3), 1609(2)

1453(2), 1341(2)

1246(2), 1056(3)

972(2), 843(2)

$S_v(A^+) = 8.196$ cal K $^{-1}$ mol $^{-1}$

$\log_{10} A/s^{-1}$ de $A^+ = 14.44$ ----> $A/s^{-1} = 2.692 \times 10^{14}$

$T = 624$ K , $r=0$, $r^+=1$, $Q_1^+/Q_1 = 15.16$

$E_0 = 65$ kcal/mol , $E^* = 95$ kcal/mol

$I_{r^+} = 4.72 \times 10^{-40}$ g cm 2 (baseado na molécula de C $_2$ H $_5$ Cl(31))

4.5.2. RESULTADOS DO CALCULO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE PARA O PROCESSO UNIMOLECULAR DE ELIMINAÇÃO DE H₂O

O cálculo da constante de velocidade, k_{uni} , segundo a integração e os parâmetros apresentados anteriormente, foi realizado em função da variação da pressão da molécula reagente e estão delineados no Diagrama 2. Os termos empíricos e os calculados são apresentados a seguir:

1) Para $r+ = r = 0$

$$\begin{aligned} E_a &= 65 \text{ kcal/mol} & E_{vr+} &= 30.36 \text{ kcal/mol} \\ k_{\bullet}(E^*) &= 2.167 \times 10^7 \text{ s}^{-1} & E_o &= 64.64 \text{ kcal/mol} \\ \Sigma P(E_{vr+}) &= 1.955 \times 10^{11} \\ N(E_{vr*}) &= 1.892 \times 10^{17} (\text{kcal/mol})^{-1} \\ Q_{1+}/Q_1 &= 1 & T d \ln Q_{2+}/dT &= 3.767 \\ \langle E_{v+} \rangle &= 4.671 \text{ kcal/mol} \\ Q_r &= 28414 & T d \ln Q_2/dT &= 4.479 \end{aligned}$$

2) Para $r = 0$ e $r+ = 1$

$$\begin{aligned} E_a &= 65 \text{ kcal/mol} & E_{vr+} &= 30 \text{ kcal/mol} \\ E_o &= 65 \text{ kcal/mol} & E^* &= 95 \text{ kcal/mol} \\ k_{\bullet}(E^*) &= 1.234 \times 10^7 \text{ s}^{-1} \\ \Sigma P(E_{vr+}) &= 7.181 \times 10^{11} & N(E_{vr*}) &= 1.850 \times 10^{17} (\text{kcal/mol})^{-1} \\ Q_{2+} &= 3.1373 & Q_{1+}/Q_1 &= 15.16 \\ T d \ln Q_{2+}/dT &= 2.981 \\ \langle E_{v+} \rangle &= 3.696 \text{ kcal/mol} \\ A &= 2.692 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \\ Q_r &= 28414 & T d \ln Q_2/dT &= 4.479 \end{aligned}$$

VALORES DA CONSTANTE DE VELOCIDADE UNIMOLECULAR EM FUNÇÃO DA
PRESSÃO DA AMOSTRA.

ELIMINAÇÃO DE H ₂ O		
	$r = r + 0$	$r = 0, \quad r + 1$
Pressão (Torr)	$10^4 k_{uni} / s^{-1}$	$10^4 k_{uni} / s^{-1}$
0.001	2.420	0.159
0.005	3.705	0.699
0.01	3.893	1.369
0.1	4.628	1.689
1		2.569
5	4.837	2.881
10	4.841	2.949
1000	4.844	3.042

VALORES DO $\log (k_{uni})$ EM FUNÇÃO DO $\log$ Pressão

ELIMINAÇÃO DE H ₂ O		
	$r = r_t = 0$	$r = 0, r_t = 1$
<hr/>		
$\log P/\text{Torr.}$	$\log (k_{uni}/s^{-1})$	$\log (k_{uni}/s^{-1})$
- 3	- 5.62	- 4.79
- 2.3	- 5.43	- 4.16
- 2	- 5.41	- 3.87
- 1	- 5.33	- 3.77
0.699	- 5.32	- 3.54
1	- 5.32	- 3.53
3	- 5.31	- 3.52

4.5.3. A CISA O C-C e C-OH

Quatro modelos, para a cisão C-C, foram destacados de modo a exemplificar as nuances entre a utilização de valores do fator-A e do número de rotações do complexo.

Para efeitos práticos, no modelo I, a coordenada de reação foi tratada considerando-se o complexo como a decomposição de uma molécula diatômica na qual a massa dos átomos são as massas dos fragmentos⁽³⁹⁾. O fator- $A \approx 10^{14} \text{ s}^{-1}$ e um rotor livre, para o modelo I, contrastam com o modelo II: $A \approx 10^{14} \text{ s}^{-1}$ e $r=6$ (seis rotores livres); neste sistema diatômico. Entretanto, na consideração de um modelo que corresponda à geometria dos radicais livres formados (modelo tetraédrico para o radical CH_3 (C_3v)^(27, 28) e o modelo baseado na molécula de metanol⁽⁴⁰⁾ - na obtenção do momento de inércia - e do radical CH_2OH ⁽²⁹⁾), foram determinados os complexos III e IV. Para estes últimos, considerou-se 6 rotações ativas para o complexo ativado e, em particular, no desenvolvimento do cálculo com o complexo IV admitiu-se um rotor livre, $r=1$, para a molécula reagente. A elevação do grau de liberdade rotacional origina uma variação no momento de inércia, $I_A \neq I_A^+$, de modo que as vibrações da molécula energizada - uma vez passando a ser uma molécula ativa - passam a ser rotações internas ativas participando do processo reativo. Quanto à coordenada de reação foram destacadas, para os complexos I e II,

respectivamente, as frequências em 885 cm^{-1} (CCO estiramento simétrico) e em 419 cm^{-1} (balanço CCO); e para os complexos III e IV a vibração em 419 cm^{-1} (balanço CCO), relacionando com este último um movimento torsional (243 cm^{-1}) que contribui com uma rotação na molécula reagente.

No processo referente a cisão C-OH, destaca-se o modelo correspondente a uma molécula, aproximadamente, topo simétrica para o radical $\text{C}_2\text{H}_5^{\cdot(41)}$ ($\sigma=3$) e uma molécula diatômica para o radical OH. A coordenada de reação, a torsão em 201 cm^{-1} e um rotor livre para o complexo ativado, definem este processo. Analogamente à via de cisão C-C, o fator A de cerca de 16.2 s^{-1} caracteriza um complexo livre.

PARAMETROS BASICOS PARA OS PROCESSOS C-C E C-OH

$E_a = 82\text{ kcal/mol}$ para a cisão C-C

$E_a = 85\text{ kcal/mol}$ para a cisão C-OH

$E^* = 95\text{ kcal/mol}$

$L^* = 1$ $Z = 1.55 \times 10^7\text{ Torr}^{-1}\text{ s}^{-1}$ (a 298 K)

Molécula de Etanol: Vibrações = idem a molécula reagente da
eliminação de H_2O

momento de inércia / g cm^2 da molécula reagente

$$I_A = 2.68 \times 10^{-40}$$

$$I_B = 1.53 \times 10^{-38}$$

$$I_C = 1.69 \times 10^{-38}$$

$$\sigma = 1$$

PARAMETROS REFERENTES AOS QUATRO MODELOS DE COMPLEXOS
ATIVADOS PARA A CISAQ C-C

	COMPLEXO ATIVADO			
	I	II	III	IV
E_0	78.62	74.77	73.44	75.16
E_{vr+}	16.38	20.23	21.56	19.84
$P(E_{vr+})$	6.906×10^{12}	1.093×10^{25}	2.053×10^{19}	7.773×10^{19}
$N^*(E_{vr})$	1.856×10^{17}	1.856×10^{17}	1.848×10^{17}	3.089×10^{19}
$k_{\#}(E^*)$	3.675×10^{10}	4.337×10^{32}	1.619×10^{21}	1.158×10^{19}
$T d \ln Q_2^+ / dT$	5.703	6.308	7.385	5.745
Q_1^+ / Q_1	94.18	7.02×10^{11}	1.39×10^6	9.14×10^4
Q_2	24.692	24.692	24.692	10.592
Q_2^+	182.488	1642.718	514.968	47.569
$\langle E_{\downarrow} \rangle$	5.553	5.553	5.553	4.629
$\langle E_{\downarrow}^+ \rangle$	7.071	7.822	9.158	7.124
$\log A / s^{-1}$	14.95	16.16	16.13	15.07
s^+	19	14	14	14
r^+	1	6	6	6
r	0	0	0	1

Obs.: $N^*(E_{vr})$ em unidades de $(\text{kcal/mol})^{r/2 - 1}$

$E^+, E_0, \langle E_{\downarrow} \rangle$ e $\langle E_{\downarrow}^+ \rangle$ em kcal/mol e $k_{\#}(E^*)$ em s^{-1}

FREQÜÊNCIAS VIBRACIONAIS - Cisão C-C

Complexo I / cm^{-1} : 3676, 2954(4), 1490, 1246(2), 726(2),
702(2), 530(3), 801, 111(2)
coordenada de reação: 885 (CCO est. sim)
I / g cm^2 : 1.826×10^{-38}
 $\sigma = 1$
C-C $\approx$ 0.33 nm

Complexo II / cm^{-1} : 3100, 2100(5), 300(2), 200(6)
coordenada de reação: 419 (balanço CCO)

Complexo III / cm^{-1} : 1517, 75(2), 657(3), 527(2), 329(2),
266(4)
coordenada de reação: 419 (balanço CCO)

Complexo IV / cm^{-1} : 1517, 759(2), 657(3), 527(2), 329(2),
266(4)
coordenada de reação: 419 (balanço CCO)

PARAMETROS DO COMPLEXO ATIVADO PARA A CISAO C-OH

E ₀	89.9 kcal/mol
E _{v_r+}	5.1 kcal/mol
P(E _{v_r+})	2.726×10 ⁹
N*(E _{v_r+})	1.850×10 ¹⁷ (kcal/mol) ⁻¹
k _a (E*)	2.342×10 ⁶ s ⁻¹
TdlnQ ₂ ⁺ /dT	3.9375
Q ₁ ⁺ /Q ₁	15.16
Q ₂	24.692
Q ₂ ⁺	8.747
⟨E _v ⟩	4.629
⟨E _v ⟩	4.883
log A/s ⁻¹	15
s ⁺	19
r ⁺	1
r	0

FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS - CISAO C-OH

Complexo ativado / cm⁻¹ : 3676, 3114, 3036, 2987, 2920
 2844, 1442(2), 1383, 1369
 1185, 1133, 1025, 801, 726(2)
 532, 530, 419

coordenada de reação: 201 (tensão OH)

I_{C₂H₅} / g cm² = 5.43, 4.34, 4.34 × 10⁻⁴⁰

VALORES DA CONSTANTE DE VELOCIDADE UNIMOLECULAR EM FUNÇÃO DA
PRESSÃO PARA A CISÃO C-C

COMPLEXO ATIVADO				
k_{uni} / s^{-1}				
Pressão (Torr)	I	II	III	IV
0.001	4.030×10^{-9}	4.796×10^{-8}	1.114×10^{-7}	3.246×10^{-7}
0.005	1.889×10^{-8}	2.398×10^{-7}	5.571×10^{-7}	1.623×10^{-6}
0.007		3.357×10^{-7}	7.799×10^{-7}	2.272×10^{-6}
0.01	3.562×10^{-8}	4.796×10^{-7}	1.114×10^{-6}	3.246×10^{-6}
0.1	2.315×10^{-7}	4.796×10^{-6}	1.114×10^{-5}	3.245×10^{-5}
1	9.879×10^{-7}			
5		2.398×10^{-4}	5.569×10^{-4}	1.606×10^{-3}
10	2.819×10^{-6}	4.796×10^{-4}	1.114×10^{-3}	3.184×10^{-3}
1000	7.784×10^{-6}	4.796×10^{-2}	0.1088	0.2351

VALORES DA CONSTANTE DE VELOCIDADE UNIMOLECULAR EM FUNÇÃO DA
PRESSÃO PARA A CISÃO C-OH

Pressão (Torr)	$10^9 k_{uni} / s^{-1}$	$\log_{10}$ Pressão	$\log_{10} k_{uni} / s^{-1}$
0.001	0.261	-3	-9.58
0.005	1.287	-2.3	-8.89
0.01	2.534	-2	-8.59
0.1	21.01	-1	-7.68
1	111.4	0	-6.95
5	255.6	0.699	-6.59
10	337.8	1	-6.47
1000	810.7	3	-6.09

A seguir são apresentados os logarítmos referentes aos valores de k_{uni} obtidos na página anterior, para a cisão C-C:

VALORES DO $\log(k_{uni})$ EM FUNÇÃO DO $\log$ Pressão Para a Cisão C-C

COMPLEXO ATIVADO				
$\log_{10}(k_{uni}/s^{-1})$				
<hr/>				
$\log_{10}P/Torr$	I	II	III	IV
-3	-8.39	-7.32	-6.95	-6.49
-2.3	-7.72	-6.62	-6.25	-5.79
-2.15		-6.47	-6.11	-5.64
-2	-7.45	-6.32	-5.95	-5.49
-1	-6.64	-5.32	-4.95	-4.49
0	-6.01			
0.699		-3.62	-3.25	-2.79
1	-5.55	-3.32	-2.95	-2.49
3	-5.11	-1.32	-1.96	-0.63

Os valores destacados para os processos de cisão C-C, C-OH e eliminação de H_2O , são melhor visualizados em um diagrama - Diagrama 2 - $\log_{10} (k_{uni}/s^{-1})$ versus $\log_{10} P$, com o efeito da variação do número de rotores livres nos processos - partindo do modelo simplificado para o modelo próximo do real -, em particular para a cisão C-C. No entanto, o comportamento da reação em função da pressão da amostra, nos permite indicar que a baixas pressões prevalece a eliminação molecular de H_2O , enquanto que a pressões relativamente maiores o processo de cisão C-C tende a predominar. Este comportamento obtido com a integração RRKM corrobora o comportamento experimental divulgado na dissociação multifotônica da molécula de etanol^{<4>}. Quanto à cisão C-OH, observa-se que este processo é pouco favorável em relação às duas outras vias de reação. Isto pode ser uma boa evidência de que no estudo da parte inicial desta tese, a formação da espécie transiente OH não ocorra por um processo primário, mas sim por reações secundárias e decorrentes das duas outras vias de reação mais favoráveis.

DIAGRAMA 2.RRKM - $\log(k \text{ uni})$ vs $\log \text{ Press\~ao}$

4.6. CONCLUSÃO

O comportamento, observado nos dois diagramas ($\log k_{un}$ vs Pressão e $\log k_{\infty}(E^*)$ vs E^*), está relacionado com o processo de absorção e redistribuição da energia interna aos modos normais de vibração e níveis energéticos da molécula da seguinte maneira: A elevada intensidade de laser e pressão de amostra, a energia absorvida maior ou igual a E_0 , sendo canalizada para a coordenada de reação (ou níveis ativos), em um regime de curto intervalo de tempo, favorecerá o processo de maior energia de ativação que compreende um maior fator de Arrhenius. A vida média da molécula A^* , estimada em $1/k_{\infty}(E^*)$, é relativamente maior que o intervalo de tempo entre as vibrações moleculares (cerca de 10^{-13} seg) de modo que, a formação das duas vias de reação sofrem uma competição, onde a via de menor energia é desativada antes da de maior energia de ativação. A pressões elevadas ocorre uma competição entre a reação e a desenergização colisional. As moléculas energizadas com energia próximas ao valor de energia crítica, E_0 , têm uma vida média longa antes da reação, e podem sofrer desenergização. As moléculas de elevado conteúdo de energização contribuem, portanto, mais facilmente para o processo correspondente a elevada energia de ativação.

Por conseguinte, o processo de desativação $k_2 \approx Z$ (o termo de desativação independente da energia), ou mesmo

um processo de relaxação, predomina sobre a eliminação molecular de H_2O a elevadas pressões.

Finalizando, verificamos de modo conciso que o comportamento do fenômeno apresentado durante a dissociação unimolecular multifotônica da amostra de etanol, pode ser interpretado à luz da teoria RRKM, permitindo, ainda, a visualização de novos horizontes no que concerne à interpretação de outras vias de dissociação do próprio etanol (competitivas de acordo com a energia envolvida), e de compostos outros que apresentam dissociação multifotônica, através de novos métodos computacionais e modelos teóricos⁽⁴¹⁻⁴²⁻⁴³⁾.

Dentre um dos objetivos, a de obter uma interpretação da origem de formação das espécies transientes a partir dos álcoois, temos que: a) o cálculo das constantes de velocidade para os processos competitivos corrobora o fato experimental⁽⁴⁾; b) a origem das espécies transientes torna-se mais clara a partir da aceitação de que os fragmentos oriundos de uma etapa inicial da dissociação devem, por sua vez, se decompor em frações menores, de acordo com a energia envolvida, e formar as espécies transientes já analisadas; c) e, por fim, uma possível continuação, aplicar os conhecimentos adquiridos, nesta parte, em um modelo de dissociação dos fragmentos que origine as espécies transientes já estudadas.

BIBLIOGRAFIA

1. Farneth, W. E.; Thomsen, M. W.; Schultz, N. L.; Davies, M. A. Infrared Multiphoton Photochemistry of Vinyccyclopropane. Variation of Yield and Branching Ratio with Experimental Parameters.
J. Am. Chem. Soc., 103 (14), 4001-4006, (1981)
2. Farneth, W. E. ; Thomsen, M. W. ; Johnson, D. G.,; Zimmerman, P. G. Infrared Multiphoton Activation as a Research Tool in Mechanistic Organic Chemistry.
Spectrochimica Acta, 43A, (2), 181-188, (1987)
3. Kato, S.; Makide, Y.; Tominaga, T.; Takeuchi, K. Infrared Multiphoton Dissociation of Heptafluoropropane.
J. Phys. Chem., 91 (16), 4278-4284, (1987)
4. Linnert, H. V.; Riveros, J. M. Estudo de Espécies Transientes em Reações Iniciadas por Laser.
40ª Reunião Anual da SBPC, S. Paulo 1988 Seção 89-D.2.4
5. Isolani, P.C.; Linnert, H.V.; Riveros, J.M.; Faigle, J.G. Estudos da Reação de Combustão de Etanol, Induzida por Laser. An. Acad. bras. Ci., 57(4), 523 (1985)
6. Leite, S. R. A.; Isolani, P. C.; Riveros, J. M. Laser-induced Chemical Reactions in Ethanol by Multiphoton Absorption. Can. J. Chem., 62 (7), 1380-1384, 1984
7. Marcus, R. A. Recombination of Methyl Radicals and Atomic Cracking of Ethyl Radicals.
J. Chem. Phys., 20 (3), 364-368, 1952

8. Marcus, R. A. Lifetimes of Active Molecules. II
J. Chem. Phys., 20 (3), 355-359, 1952
9. Marcus, R. A. Unimolecular Dissociations and Free Radical
Recombination Reactions.
J. Chem. Phys., 20 (3), 359-364, (1952)
10. Wieder, G.M.; Marcus, R. A. Dissociation and Isomerization
of Vibrationally Excited Species. II. Unimolecular Re -
action Rate and its Application.
J. Chem. Phys., 37 (8), 1835-1852, 1962
11. Marcus, R.A. Dissociation and Isomerization of Vibratio-
nally Excited Species. III.
J. Chem. Phys., 43, 2658-2661, (1965)
12. Robinson, P. J.; Holbrook, K. A. Unimolecular Reactions.
Wiley-Interscience, 1972
13. Forst, W. Theory of Unimolecular Reactions. Academic
Press, Inc., 1973
14. Rabinovitch, B.S.; Setser, D.W. Unimolecular Decomposition
and Some Isotope Effects of Simple Alkanes and Alkyl
Radicals. Adv. Photochem., 3, 1-82, (1964)
15. Reisler, H.; Wittig, C. Photo-Initiated Unimolecular
Reactions. Ann. Rev. Phys. Chem., 37, 307-349, (1986)
16. Bernstein, R. B.; Zewail, A. H. Chemical Reaction
Dynamics and Marcus Contributions.
J. Phys. Chem., 90 (16), 3467-3469, (1986)

17. Danen, W. C.; Setser, D. W.; Nguyen, H. H.; Ibrahim, Md. Sani B. Infrared Laser Multiphoton Absorption and Reaction of Organic Compounds: Synthetically Unique Reaction Control.
Spectrochim. Acta, 43A (2), 173-179, (1987)
18. Marcus, R. A. On the Theory of the State Distribution of the Reaction Products and Rates of Unimolecular Dissociations. Chem. Phys. Lett., 144 (2), 208-214, (1988)
19. Klippenstein, S.J.; Marcus, R. A. Unimolecular Reaction Rate Theory for highly Flexible Transition States. Use of Conventional Coordinates.
J. Phys. Chem., 92 (11), 3105-3109, (1988)
20. Whitten, G. Z.; Rabinovitch, B.S. Approximation for Rotation-Vibration Energy Level Sums.
J. Chem. Phys., 41, 1883 (1964)
21. Tardy, D.C.; Rabinovitch, B.S.; Whitten, G.Z." Vibration -Rotation Energy-Level Density Calculations "
J. Chem. Phys., 48, 1427 (1968)
22. Marcus, R. A.; Rice, D. K., J.Phys. and Colloid Chem., 55, 894 (1951)
23. Davidson, N. Statistical Mechanics. McGraw-Hill, N.Y., 1962
24. Barnes, R. J.; Hallam, H. E. Infrared Cryogenic Studies Part 5. Ethanol and Ethanol-d in Argon Matrices.
Trans. Faraday Soc., 66, 1932-1940, (1970)
25. Barnard, J.A.; Hughes, H.W.D. The Pyrolysis of Ethanol.
Trans. Faraday Soc., 56, 55-63, (1960)

26. Herzberg, G. Infrared and Raman Spectra. D. van Nostrand Comp. Inc., N.Y., 1945
27. Forst, W. Thermal Decomposition of Azomethane. II. The Unimolecular Decomposition of Hexafluoroethane: Thermal Activation. J.Chem.Phys., 44 (6), 2349-2360 (1966)
28. Johnston, H. S. Advan. Chem. Phys., 3, 133-170, (1961); Herzberg, G. Proc. Roy. Soc. Soc. London A262, 291 (1961)
29. Jacox, M. E.; Milligan, D. E. Matrix Isolation Study of the Vacuum - Ultraviolet Photolysis of Methanol - The Infrared Spectrum of the CH_2OH Free Radical. J. Molec. Spectrosc., 47, 148-162, (1973); Herzberg, G. Infrared and Raman Spectra. D. van Nostrand N. Y., 335 (1945)
30. Chettur, G.; Snelson, A. Alkylperoxy and Alkyl Radicals. 4. Matrix IR Spectra and UV Photolysis of $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ and C_2H_5 Radicals. J. Phys. Chem., 91 (13), 3483-3488, (1987)
31. Hassler, J.C.; Setser, D.W. RRKM Calculated Unimolecular Reaction Rates for Chemically and Thermally Activated $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, 1,1- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, and 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. J. Chem. Phys., 45 (9), 3246-3257 (1966)
32. Grunwald, E.; Dever, D. F.; Keehn, P. M. "Megawatt Infrared Laser Chemistry". Wiley, 1978
33. Bailey, R. T.; Cruickshank, F. R. Infrared Laser Photochemistry. Ann. Rep. Chem. Soc., 75, 19-97, (1978)

34. Harrison, R. G.; Butcher, S. R. Multiple Photon Infrared Processes in Polyatomic Molecules. Contemp. Phys., 21 (1), 19-41, (1980)
35. Yamabe, T.; Koizumi, M.; Yamashita, K.; Tachibana, A. Reaction Ergodography for Unimolecular Decomposition of Ethanol. J. Am. Chem. Soc., 106(8), 2255-2260, 1984
36. Linnert, H. V.; Isolani, P. C. Infrared Laser Decomposition of Diethyl Ether: An End-Product Study. An. Acad. bras. Ci., 57 (4), 402-407, 1985
37. Capelin, B. C.; Ingram, G.; Kokolis, J. The pyrolytic Identification of Organic Molecules. II A Quantitative Evaluation. Microchem. J., 19 (3), 229, (1974)
38. Ingram, G.; Rizvi, S. M. H. The pyrolytic Identification of Organic Molecules. III A Mechanistic Approach. Microchem. J., 19 (3), 253, (1974)
39. Linnert, H. V.; Riveros, J. M. RRKM Theory Applied to the Unimolecular Decomposition of Ethanol under Multiphoton Excitation. An. Acad. bras. Ci., 59 (3), 280, (1987)
40. Borden, A.; Barker, E. F. The Infrared Absorption Spectrum of Methyl Alcohol. J. Chem. Phys., 6, 553-563 (1938)

41. Brouwer, L.; Cobos, C. J.; Troe, J.; Dübal, H.-R.; Crim, F. F. Specific rate constants $k(E,J)$ and product state distributions in simple bond fissions reactions. II. Application to $\text{HOOH} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$.
J. Chem. Phys., 86 (11), 6171-6182, (1987)
42. Sumpter, B. G.; Thompson, D. L. Unimolecular reaction dynamics of dimethylnitramine.
J. Chem. Phys., 88 (11), 6889-6897, (1988)
43. Weston, Jr., R. E. A Comparison of Various Methods for Calculating Unimolecular Reaction Rate Constants.
Int. J. Chem. Kinetics, 18, 1259-1276, (1986)

NOMENCLATURA - RRKM

A	Molécula reagente
A*	Molécula reagente energizada
A ⁺ ou A ⁺	Complexo ativado
E*, E _v r* ou E*	Energia total não fixa nos graus de liberdade ativos de uma dada molécula energizada (E* = E _v * + E _r *)
E _v *, E _r *	Parte vibracional e rotacional de E*
E ⁺ ou E ⁺	Energia total não fixa nos graus de liberdade de um dado complexo ativado A ⁺ (E ⁺ = E _v ⁺ + E _r ⁺ + x)
E _v r ⁺ ou E _v r ⁺	(E _v ⁺ + E _r ⁺)
x	Energia translacional de A ⁺ na coordenada de reação
E ₀	Energia crítica
E _z	Energia do ponto zero da molécula
N*(E*) ou N(E _v r*)	Densidade de estados quânticos de A* com energia E*
P(E _v r ⁺)	Número de estados quânticos vibracionais - rotacionais de A ⁺ no nível energético quantizado E _v r ⁺
E ⁺ ΣP(E _v r ⁺) E _v r ⁺ =0 ou ΣP(E _v r ⁺)	Número de estados quânticos de A ⁺ a todas as energias inclusive E ⁺
Q ₁ ou Q ₁ , Q ₁ ⁺ ou	
Q ₁ ⁺ ou Q _r ou Q _r ⁺	Função de partição rotacional em A e A ⁺

Q_2 ou Q_2 ou Q_v	Função de partição vibracional de A
Q_2^+ ou Q_2^+	Função de Partição vibracional de A+
σ	Número de simetria
k_{un}	Constante de velocidade unimolecular de primeira - ordem
k_1, k_2	Constantes de velocidade (2ª ordem) de energização e desenergização, respectivamente
$k_*(E^*)$	constante de velocidade para a formação do complexo ativado a partir de moléculas com uma energia não fixa E^*
k_+	Constante de velocidade translacional na coordenada de reação
L^+	Fator estatístico ou degenerescência da via de reação
r	Número de graus de liberdade rotacionais
fator-A	$A = k \exp(E_{arr}/kT)$
s, s^*	número de modos vibracionais da molécula reagente, A, e do complexo ativado, A+, respectivamente

RESUMO

Esta tese explora a potencialidade da radiação proveniente de um laser de gás carbônico para iniciar a combustão-modelo de substâncias simples oxigenadas com o objetivo de estabelecer algumas das reações elementares relevantes ao processo de combustão.

Esta tese é baseada no fato de que espécies intermediárias são geradas frequentemente em estados eletrônicos excitados no pulso do laser. O decaimento destas espécies em função do tempo foi observado pelas medidas de emissão por meio de uma fotomultiplicadora acoplada a filtros de interferência de banda estreita e, registrado em um osciloscópio de 100 MHz cuja base de tempo é gatilhada pelo laser de CO_2 . A evolução temporal do sinal de emissão foi analisada por um modelo cinético que compreende: 1) um processo de pseudo-primeira ordem resultante por excitação multifotônica vibracional de colisões moduladas, e 2) decaimento através de emissão espontânea, reações químicas ou supressão radiativa. A cinética resultante das curvas experimentais foi obtida por um método de ajuste de curvas por simulação em um microcomputador.

Os sistemas químicos estudados nesta tese compreendem o metanol, etanol, n-propanol, n-butanol e o

éter dietílico. A eficiência na formação de C_2 , CH e OH foi estabelecida pela medida da intensidade e o tempo de subida da quimiluminescência determinado de acordo com o procedimento mencionado acima. A análise das curvas de subida e descida foram estudadas com o precursor puro e na presença de Ar, O_2 , NO, H_2 , Cl_2 , CH_4 e C_2H_6 , utilizando nestes casos pressões relativamente altas para garantir um número elevado de colisões.

Nos sistemas em mistura com ar ou O_2 as espécies emissivas CH e OH apresentam um prolongamento do tempo de decaimento, em geral não-exponencial. Ao mesmo tempo a intensidade relativa dos sinais de quimiluminescência atinge um máximo, sendo particularmente significativa para a espécie OH a uma determinada pressão de oxigênio.

Misturas de etanol com O_2 /Ar resultam para a espécie OH num aumento no valor da vida média radiativa, enquanto que em misturas com CO, C_2H_6 e propileno (C_3H_6) é observado uma diminuição significativa. No caso de CO este comportamento é assumido como sendo de processos de relaxação, tendo-se para os dois últimos um processo de abstração de hidrogênio por parte da espécie OH.

A presença de um inibidor de reações de radicais livres, NO, tem pouco efeito nos valores das constantes das espécies estudadas. Entretanto, a emissão da espécie OH foi totalmente suprimida em misturas do precursor com Cl_2 . Neste

caso a observação de CH_3Cl por cromatografia em fase gasosa sugere que reações químicas de alguns dos fragmentos primários inibem o adicional bombeamento pelo laser.

Um modo particular de se interpretar o possível mecanismo de formação das espécies transientes, foi desenvolvido através do cálculo teórico RRKM dos principais processos primários aventados para a decomposição por excitação multifotônica vibracional da molécula de etanol. O cálculo RRKM foi modelado para a eliminação de H_2O , processo majoritário a pressões baixas, e diferentes processos de cisões que passam a ter importância a intensidades elevadas de laser. O cálculo teórico mostra claramente que a eliminação de H_2O é o canal preferido a baixas energias de excitação, sendo rapidamente repostado pelos outros canais a valores maiores de energia. Um efeito similar é observado para a decomposição unimolecular completa em função da pressão, onde a pressões elevadas, os processos de cisão com produção de radicais livres são dominantes como consequência da desativação das moléculas com energia mínima antes que sofram reação química.

ABSTRACT

This thesis explores the use of a CO_2 laser to initiate combustion type reactions in a number of simple oxygen containing organic compounds. This method offers a potential tool to isolate and establish some of the elementary reactions responsible for the initial steps of combustion reactions.

The core of the thesis is based on the fact that transient chemical species are generated in electronically excited states by the laser pulse. The time dependent behavior of this species has been observed by measuring the emission on a fast photomultiplier provided with narrow band filters, and recording it on a 100 MHz oscilloscope triggered by the laser pulse. The time evolution of the emission signal has been analyzed by a kinetic model which includes: 1) an ill-defined pseudo-first order process as a consequence of collisionally modulated multiphoton vibrational excitation, and 2) decay through spontaneous emission, chemical reaction or radiative quenching. The resulting kinetics were fitted to the experimental curves by computer simulation.

The chemical systems covered in this thesis include methanol, ethanol, n-propanol, n-butanol and diethyl ether. Under pulsed CO_2 laser radiation, the efficiency of

formation of C_2 , CH and OH have been established by intensity measurements and the rise time for chemiluminescence determined according to the procedure mentioned above. Emission rise times and decays were studied for the neat systems and in the presence of Ar, O_2 , NO, H_2 , CH_4 , and C_2H_6 at pressures for which collisional processes are important.

Emission from the CH and OH species are sustained for longer times in the presence of air or O_2 and the decay becomes distinctly non-exponential. There is also a significant intensity effect which is particularly noticeable for OH which reaches a maximum at a given oxygen pressure.

Mixtures of ethanol with O_2 /Ar result in longer lifetimes for OH whereas in mixtures with CO, C_2H_6 and C_3H_8 a significant decrease is observed. In the case of CO, this behavior is assumed to be due to relaxation processes, while in the latter cases hydrogen abstraction by OH is presumably responsible for the decrease.

The presence of the well known scavenger NO had little effect on the rate constants used to describe the emission process. On the other hand, OH emission was completely quenched in mixtures of the precursor with Cl_2 . In this case, the observation of CH_3Cl by gas chromatography

suggests that chemical reaction of some of the primary dissociation fragments inhibits further laser pumping.

An attempt to understand the possible mechanism for the formation of the transient species was developed through the use of an RRKM calculation of the primary dissociation processes of ethanol under multiphoton excitation. The RRKM calculations were modelled for the H_2O elimination, the main process at low pressures, and different bond scission processes which may become important at higher laser intensities. The theoretical calculation clearly shows that H_2O elimination is the preferred pathway at lower excitation energies but is rapidly replaced by the other channels at higher energy contents. A similar effect is observed for the complete unimolecular decomposition as a function of pressure, where at the higher pressures, the bond scission processes yielding free radicals are dominant as a consequence of the deactivation of the molecules with threshold energies before they can undergo chemical reaction.