



FOTOIONIZAÇÃO
DE
MOLÉCULAS E ÁTOMOS

ANTÓNIO ALBERTO DIAS

*Dissertação apresentada para a obtenção do Grau de Doutor em Física,
na especialidade de Física Atómica e Molecular, pela
Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia*

Lisboa

2005

Agradecimentos

À minha orientadora, Prof. Doutora Maria Lourdes Lourenço Costa, pela confiança que depositou em mim para realizar este trabalho e por todo o generoso apoio e incentivo que me soube oferecer ao longo destes anos.

Ao Prof. Doutor John Dyke e aos elementos do seu grupo com quem tive oportunidade de privar (Doutor Alan Morris, Doutor Steve Ogden, Lucia Zuin, Giacomo Levita, Fabrizio Innocenti, Levi Beeching, Nicole Hooper, Alberto De Fanis) registo a forma afável como me receberam em Southampton e pelo conhecimento prático e teórico que me tornaram acessível. Em particular, ao Doutor Alan Morris a minha gratidão por todo o conhecimento prático na instrumentação de espectrómetros de fotoelectrões.

Agradeço igualmente a todos os elementos que no período de duração desta tese realizaram trabalho de investigação no Grupo de Fotoionização do Cefitec: Doutor Romeo Olariu, Filipe Cunha, Doutor Manuel Goubet, Eng.^a Carla Carvalho, Doutor Manuel Gonzalez.

À Prof. Doutora Maria Teresa Barros e à Mestre Paula Rodrigues pela síntese de todas as azidas e comentários ao Capítulo 4.

Ao Prof. Doutor Stefano Stranges, do Elettra, agradeço a forma eficaz como soube apoiar todas as experiências no sincrotrão.

Ao Prof. Doutor António Paiva pela colaboração em algumas experiências no Elettra e pelos comentários ao Capítulo 2 e 3.

Ao Prof. Doutor José Santos pela realização de alguns cálculos e pela cedência de área na estação de trabalho *Black* para realização do estudo das propriedades moleculares das azidas.

À Prof. Doutora Natália Cordeiro pelas valiosas discussões e pela análise conformacional inicial do 2-azidoetanol.

À Prof. Doutora Laura Ilharco a valorosa discussão sobre análise de espectros de infravermelho.

À Prof. Doutora Maria Helena Cabral, ao Prof. Doutor Augusto Moutinho e ao Prof. Doutor Paulo Limão Vieira pelas sugestões para a melhoria do texto desta tese.

Ao Mestre Manuel Dias pela fraternal amizade que me tem dispensado ao longo da vida e pelo esforço de viajar da História das Instituições à Física Atómica e Molecular.

Ao Afonso o meu pedido de desculpas pelo tempo que estive ausente. À Inês agradeço a paciência, compreensão e todo o seu apoio. À pequenina Clara por ter nascido com um sorriso maravilhoso.

A todos aqueles, que de forma directa ou indirecta, tiveram contribuição para este trabalho.

Agradecimentos Institucionais

À Universidade Nova de Lisboa pela dispensa de serviço de docente no período de 1 de Setembro de 2002 até ao presente para preparação de doutoramento.

À Comunidade Europeia pelo financiamento das experiências realizadas no sincrotrão Elettra, em Trieste, Itália, através do projecto: HPRI-CT-1999-00033.

À Comunidade Europeia pelo financiamento das experiências no Cefitec e em Southampton (até 2004) através do projecto: HPRN-CT-2000-00006.

Ao POCTI pelo financiamento das experiências no Laboratório de Fotoionização do Cefitec (até 2004) através do projecto: 35526/99.

À Fundação Calouste Gulbenkian pela bolsa de curta duração para o estágio realizado na Universidade de Southampton em 2003.

Ao Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa pelas verbas de formação concedidas nos anos de 2001 e 2002.

À organização do II Congresso Ibérico de Espectroscopia, XVIII Reunión Nacional de Espectroscopia, Setembro 2002, em Coimbra, pela bolsa de participação.

Sumário

Este trabalho, no âmbito da física atômica e molecular, é essencialmente um estudo experimental, por fotoionização, da estrutura electrónica de moléculas e átomos de elevada instabilidade, relevantes na indústria, atmosfera terrestre e astrofísica.

Os estudos de física molecular compreendem a caracterização em fase gasosa, à temperatura ambiente e a decomposição térmica controlada até 1100 K, por fotoionização com radiação de ultravioleta de vácuo usando a fonte de He I (21.22 eV), das seguintes moléculas: azidoformato de metilo, N_3COOCH_3 ; azidoformato de etilo, $\text{N}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$; azidoacetato de etilo, $\text{N}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$; azidoetanol, $\text{N}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; 2-azidopropionitrilo, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{N}_3)\text{CN}$; e 3-azidopropionitrilo, $\text{N}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$. Os resultados de espectroscopia de fotoelectrões, para cada uma destas moléculas, são comparados com os resultados do estudo de pirólise pela técnica de isolamento em matriz de azoto molecular, à temperatura de 12 K, assistida por espectroscopia de infravermelho. Os compostos intermediários e produtos finais observados permitem propor mecanismos de decomposição térmica para cada um dos sistemas. A interpretação e atribuição das bandas espectrais relativas a cada molécula têm por base os cálculos *ab initio* (HF e MP2) e de funcional da densidade (BLYP e B3LYP) das propriedades moleculares dos seus confórmeros de equilíbrio.

A radiação de sincrotrão de ultravioleta de vácuo é usada nos estudos, por fotoionização, do oxigénio e azoto atômicos e dos radicais OH e OD, os quais são produzidos *in situ* por descarga de microondas e/ou reacção rápida átomo-molécula. Para cada um destes sistemas, apresentam-se medidas da secção eficaz parcial de fotoionização, σ_i , e do parâmetro de assimetria, β . Nestes estudos é usada a radiação da estação de trabalho 4.2 do Sincrotrão Elettra, em Itália.

Summary

This work, developed under the scope of atomic and molecular physics, is basically an experimental photoionization study of the electronic structure of highly unstable atoms and molecules, relevant in industry, earth's atmosphere and astrophysics.

The molecular physics studies encompass the characterization in the gas-phase, at room temperature and their controlled thermal decomposition, up to 1100 K, by photoionization using He I (21.22 eV) vacuum ultraviolet radiation, of the following unstable molecules: methyl azidoformate, N_3COOCH_3 ; ethyl azidoformate, $\text{N}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$; azidoethyl acetate, $\text{N}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$; azidoethanol, $\text{N}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; 2-azidopropionitrile, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{N}_3)\text{CN}$; and 3-azidopropionitrile, $\text{N}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$. For these molecules, the photoelectron spectroscopy data are compared with results of pyrolytic studies using molecular nitrogen, at 12 K, infrared matrix isolation spectroscopy. The thermal decomposition mechanisms proposed are based on both final and intermediate compounds. Molecular properties calculations are performed by *ab initio* (HF and MP2) and density functional theory (BLYP and B3LYP) in order to support the interpretation and assignments of the obtained spectra.

Vacuum ultraviolet synchrotron radiation are used for photoionization studies of atomic oxygen and nitrogen and of OH and OD species, produced *in situ* by microwave discharge and/or fast atom-molecule reactions. For these systems, measurements of partial photoionization cross sections, σ_i , and asymmetry parameter, β , are presented. These studies are carried out at 4.2 beam-line of the Elettra Synchrotron, in Italy.

Sommaire

Dans le cadre de la physique atomique et moléculaire, ce travail est essentiellement une étude expérimentale par photo-ionisation de la structure électronique de molécules et d'atomes d'instabilité élevée, importants dans l'industrie, dans l'atmosphère et en astrophysique.

Les études de physique moléculaire comprennent la caractérisation en phase gazeuse, à température ambiante, et la décomposition thermique contrôlée jusqu'à 1100 K, par photo-ionisation par radiation d'ultraviolet du vide, en utilisant une source de He I (21.22 eV), des molécules suivantes: azidoformate de méthyle, N_3COOCH_3 ; azidoformate d'éthyle, $N_3COOCH_2CH_3$; azidoacétate d'éthyle, $N_3CH_2COOCH_2CH_3$; azidoetanol, $N_3CH_2CH_2OH$; 2-azidopropionitrile, $CH_3CH(N_3)CN$; et 3-azidopropionitrile, $N_3CH_2CH_2CN$. Pour chacune de ces molécules, les résultats de spectroscopie de photoélectrons sont comparés avec ceux de l'étude par pyrolyse par technique d'isolement en matrice d'azote moléculaire, à la température de 12 K, assistée par spectroscopie infrarouge. Les composés intermédiaires et les produits finaux observés permettent de proposer des mécanismes de décomposition thermique pour chacun des systèmes. L'interprétation et l'attribution des bandes spectrales concernant chaque molécule ont à la base des calculs *ab initio* (HF e MP2) et la théorie de la densité fonctionnelle (BLYP e B3LYP) des propriétés moléculaires de leurs structures d'équilibre.

La radiation synchrotron d'ultraviolet du vide est utilisée dans les études, par photo-ionisation, d'oxygène et d'azote atomiques et des radicaux OH e OD, lesquels sont produits *in situ* par décharge de micro-ondes et/ou par réaction rapide atome-molécule. Pour chacun de ces systèmes, sont présentées des mesures de la section efficace partielle de photo-ionisation, σ_i , et du paramètre d'assymétrie, β . La radiation de la station de travail 4.2 du Synchrotron Elettra, en Italie, a été utilisée dans ces études.

Índice

AGRADECIMENTOS	I
AGRADECIMENTOS INSTITUCIONAIS	II
SUMÁRIO	III
SUMMARY	V
SOMMAIRE	VII
ÍNDICE	IX
ÍNDICE DE FIGURAS	XIII
ÍNDICE DE TABELAS	XIX
SIMBOLOGIA E NOTAÇÕES	XXIII
CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	1
1.1. Espécies instáveis	3
1.2. Objectivos da investigação	4
CAPÍTULO 2 MÉTODOS TEÓRICOS	7
2.1 Introdução	7
2.2 Ionização directa	9
2.2.1 Regras de selecção electrónica	11
2.2.2 Regras de selecção vibracional.....	12
2.3 Absorção ressonante e decaimento	16
2.3.1 Estados de valência e de Rydberg	16
2.3.2 Mecanismos de decaimento.....	19
2.3.3 Parâmetros de forma da risca de ressonância autoionizante.....	21
2.3.4 Factor de Franck-Condon na autoionização	23
2.3.5 Regras de selecção para autoionização de átomos	25
2.3.6 Distribuição angular dos fotoelectrões	26
2.4 Aplicação de métodos de cálculo ab initio em fotoionização	29
2.4.1 Método de campo autoconsistente de Hartree-Fock.....	29
2.4.1.1 Método variacional.....	32

2.4.1.2	Sistemas de camada fechada.....	33
2.4.1.3	Sistemas de camada aberta.....	36
2.4.1.4	Teorema de Koopmans e energia de ionização.....	37
2.4.2	Correlação electrónica.....	38
2.4.2.1	Interacção de configurações.....	39
2.4.2.2	Método da perturbação de Møller-Plesset.....	39
2.4.2.3	Método do funcional de densidade.....	40
2.4.3	Funções de base.....	42
CAPÍTULO 3 INSTRUMENTAÇÃO.....		45
3.1	Introdução.....	45
3.2	Espectrómetro de fotoelectrões de ultravioleta.....	47
3.2.1	Sistema de introdução de amostras.....	49
3.2.1.1	Sistema de introdução de moléculas.....	49
3.2.1.2	Sistema de introdução de átomos e radicais.....	52
3.2.2	Fonte de radiação.....	54
3.2.2.1	Descarga de He I.....	54
3.2.2.2	Radiação de Síncrotrão.....	57
3.2.2.2.1	Características da radiação de síncrotrão e Síncrotrão Elettra.....	58
3.2.2.2.2	Estação de trabalho 4.2 no Síncrotrão Elettra.....	61
3.2.3	Região de fotoionização.....	63
3.2.3.1	Caixa.....	63
3.2.3.2	Dupla caixa.....	64
3.2.4	Analizador de energia.....	65
3.2.4.1	Analizador de deflexão simples.....	68
3.2.4.2	Analizador de campo retardado.....	69
3.2.5	Detecção e tratamento de sinal.....	71
3.2.6	Sistema de bombeamento.....	71
3.2.6.1	Bombeamento do espectrómetro de deflexão simples.....	72
3.2.6.2	Bombeamento do espectrómetro de campo retardado.....	72
3.2.7	Blindagem do campo magnético externo.....	74
3.3	Tipos de espectros.....	75
3.4	Aparelho de matriz sólida de gás e espectrómetro de infravermelho..	77
3.4.1	Aparelho de matriz sólida de gás.....	77
3.4.2	Espectrómetro de infravermelho.....	79

CAPÍTULO 4 ESTUDO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE AZIDAS: PESQUISA DE INTERMEDIÁRIOS	83
4.1 Introdução.....	83
4.1.1 Moléculas anteriormente estudadas.....	84
4.1.2 Moléculas em investigação.....	85
4.1.2.1 Condições experimentais.....	86
4.1.2.2 Cálculos <i>ab initio</i> e DFT.....	88
4.2 Azidoformatos de alquilo.....	90
4.2.1 Azidoformato de metilo.....	90
4.2.1.1 Caracterização.....	90
4.2.1.2 Decomposição térmica.....	98
4.2.1.2.1 Espectroscopia de fotoelectrões.....	99
4.2.1.2.2 Espectroscopia de infravermelho.....	101
4.2.1.3 Discussão.....	103
4.2.2 Azidoformato de etilo.....	106
4.2.2.1 Caracterização.....	106
4.2.2.2 Decomposição térmica.....	112
4.2.2.2.1 Espectroscopia de fotoelectrões.....	112
4.2.2.2.2 Espectroscopia de infravermelho.....	115
4.2.2.3 Discussão.....	117
4.3 Azidoacetato de etilo	120
4.3.1 Caracterização	120
4.3.2 Decomposição térmica	129
4.3.2.1 Espectroscopia de fotoelectrões.....	129
4.3.2.2 Espectroscopia de infravermelho.....	131
4.3.3 Discussão	133
4.4 Azidoetanol.....	136
4.4.1 Caracterização	136
4.4.2 Decomposição térmica	144
4.4.2.1 Espectroscopia de fotoelectrões.....	144
4.4.2.2 Espectroscopia de infravermelho.....	146
4.4.3 Discussão	148
4.5 Azidopropionitrilos	151
4.5.1 2-Azidopropionitrilo.....	151
4.5.1.1 Caracterização.....	151

4.5.1.2	Decomposição térmica	157
4.5.1.2.1	Espectroscopia de fotoelectrões.....	157
4.5.1.2.2	Espectroscopia de infravermelho.....	159
4.5.1.3	Discussão	162
4.5.2	3-Azidopropionitrilo	168
4.5.2.1	Caracterização	168
4.5.2.2	Decomposição térmica	173
4.5.2.2.1	Espectroscopia de fotoelectrões.....	173
4.5.2.2.2	Espectroscopia de infravermelho.....	176
4.5.2.3	Discussão	178
4.6	Conclusões	181
CAPÍTULO 5 FOTOIONIZAÇÃO DE ÁTOMOS E RADICAIS		183
5.1	Introdução.....	183
5.2	Fotoionização do oxigénio atómico	184
5.2.1	Condições experimentais	185
5.2.2	Resultados e discussão	187
5.2.3	Conclusões	198
5.3	Fotoionização do azoto atómico.....	199
5.3.1	Condições experimentais	200
5.3.2	Resultados e discussão	201
5.3.3	Conclusões	209
5.4	Fotoionização dos radicais OH e OD.....	210
5.4.1	Condições experimentais	212
5.4.2	Resultados e discussão	212
5.4.3	Conclusões	221
CAPÍTULO 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE FUTURO.....		223
REFERÊNCIAS		225

Índice de Figuras

- Figura 2.1 – Curvas de energia potencial para uma molécula no estado fundamental, M, e dois estados electrónicos do ião M^+ , resultante da extracção de um electrão das duas orbitais de energia mais elevada da molécula. As duas linhas verticais paralelas representam a região de Franck-Condon. 13
- Figura 2.2 – Representação da dependência do contorno da ressonância numa autoionização com o valor do coeficiente de contorno, q . A intensidade do contorno relativo a $q = 5$ é reduzida a um quarto para melhor evidenciar as curvas de menor intensidade. 22
- Figura 2.3 – Factor de Franck-Condon na autoionização 24
- Figura 3.1 – Diagrama de blocos dos principais componentes do espectrómetro de fotoelectrões e da sua relativa interacção. 47
- Figura 3.2 – Esquema do espectrómetro de fotoelectrões de ultravioleta de deflexão simples. A fonte de radiação localiza-se para trás da zona de fotoionização, num plano perpendicular ao do papel. 48
- Figura 3.3 – Esquema do sistema de introdução usado para moléculas. Na região de pirólise a estrutura do sistema é constituída por dois tubos cilíndricos identificados por I e II. 51
- Figura 3.4 – Diagrama esquemático da estrutura base do sistema de introdução usado para preparar átomos e radicais. Os elementos mais significativos são: I – tubo interior usado para introduzir o precursor estável; II – braço do sistema de introdução por onde é introduzido o segundo precursor, o qual geralmente é gerado numa descarga de microondas; III – distância variável onde se misturam os precursores e se formam os intermediários reactivos. 53
- Figura 3.5 – Diagrama esquemático da fonte de descarga de sob baixa pressão de hélio para produção da risca de emissão He I: A – entrada de hélio e aplicação do potencial de descarga (tubo de aço inox); B – tubo de condução do gás, ao potencial do cátodo (em cobre e é isolado do espectrómetro por um tubo de nitreto de boro); C – capilar de descarga (quartzo). 56
- Figura 3.6 – Estrutura geral do sincrotrão Elettra, mostrando as posições do acelerador linear, linha de transferência e anel de acumulação. 59
- Figura 3.7 – Esquema da estrutura dos elementos ópticos da estação de trabalho 4.2: A) disposição geral; B) configuração de incidência rasante; C) configuração de incidência normal. 62
- Figura 3.8 – Esquema de projecção expandida da caixa e suas peças de suporte: A- flange de apoio que é fixa na câmara de ionização; B- peça fixa em A e que roda em torno do eixo y' até se obter o melhor alinhamento entre o centro do furo B' e o capilar de colimação da fonte (eixo y); C- cerâmica isoladora onde se apoia a caixa; D- peça de alinhamento da célula de reacção com a fonte. A caixa roda em torno do eixo y até a sua fenda estar perfeitamente alinhada com a fenda de entrada do analisador (cerca de 15° em relação à horizontal). O sistema de bombeamento da caixa é comum ao da câmara de ionização. 64
- Figura 3.9 – Esquema do espectrómetro de fotoelectrões de campo retardado: caixas e bombeamento diferencial (P1, P2 e P3 correspondem às ligações para as bombas turbomoleculares). 65
- Figura 3.10 – Representação do analisador de campo electrostático de deflexão simples. 69
- Figura 3.11 – Esquema do espectrómetro de fotoelectrões de campo retardado (vista perpendicular à direcção do feixe de fotões): câmara de ionização, lentes (V1, V2 e V3) e analisador. As câmaras de ionização e do analisador são bombeadas, respectivamente, pelas bombas turbomoleculares P3 e P4. 70
- Figura 3.12 – Representação do espectrómetro de fotoelectrões de campo retardado. Evidencia-se o mecanismo de rotação, que consiste num veio roscado associado a uma estrutura articulada e a um sistema de manivela, permitindo rodar o espectrómetro, como um todo, em torno do feixe de fotões

(+), definindo o ângulo, θ , entre a direcção de polarização da radiação (P) e a direcção de aceitação dos electrões ao analisador, de 0° [a)] a 75° [b)]. 73

Figura 3.13 – Diagrama esquemático do equipamento de matriz sólida de gás: A – criorefrigerador (*displex*); B – janela em iodeto de cézio para deposição da matriz; C – cilindro de blindagem; D – janela de iodeto de cézio para acesso da radiação de infravermelho à matriz (zona de acoplamento ao espectrómetro de infravermelho); E – introdução do gás da matriz; F – ligação do sistema de introdução de amostra. 78

Figura 3.14 – Diagrama de blocos do espectrómetro de infravermelho. 80

Figura 4.1 – Geometrias de quatro confórmeros estáveis do azidoformato de metilo. As suas geometrias moleculares são apresentadas por ordem decrescente de energia: a) é o mais estável; b) + 1.2 kcal/mol; c) + 3.8 kcal/mol; d) + 13.0 kcal/mol. Os átomos do confórmero mais estável estão legendados pela inicial do tipo de átomos (N – azoto, C – carbono, O – oxigénio, H – hidrogénio) e por um algarismo. 91

Figura 4.2 – Representação das contribuições das orbitais atómicas para as quatro orbitais moleculares ocupadas de maior energia do azidoformato de metilo. 95

Figura 4.3 – Espectros de fotoelectrões de He I de azidoformato de metilo e dos seus produtos de decomposição, em fase gasosa, obtidos em diferentes condições térmicas. a) à temperatura ambiente (identificação das bandas na Tabela 4.3); b) pirólise parcial a 410 K; c) pirólise total a 680 K (as bandas de produtos são identificadas no texto). 100

Figura 4.4 – Espectros de infravermelho, das espécies isoladas numa matriz de azoto a 12 K, na região de 4000 a 500 cm^{-1} : a) azidoformato de metilo à temperatura ambiente; b) produtos da sua pirólise à temperatura de 650 K. Na Tabela 4.6 e Tabela 4.7 são identificadas, respectivamente, as bandas dos espectros a) e b). 101

Figura 4.5 – Estrutura da imina do azidoformato de metilo, oxazetidiona. 104

Figura 4.6 – Energias relativas (kcal/mol) para o intermediário e produtos de pirólise do azidoformato de metilo, calculados por B3LYP/6-31G**. 105

Figura 4.7 – Confórmeros de azidoformato de etilo: a) confórmero planar; b) confórmero não planar de energia total relativa ao confórmero planar de +0.1 kcal/mol. 107

Figura 4.8 – Espectro de fotoelectrões de He I, em fase gasosa, obtidos no estudo de pirólise do azidoformato de etilo: a) à temperatura ambiente (ver Tabela 4.10); b) pirólise parcial a 420 K; c) pirólise total a 680 K. 113

Figura 4.9 – Estrutura da 2-oxazolidona calculada por B3LYP/6-31G**. 114

Figura 4.10 – Espectros de infravermelho, das espécies isoladas numa matriz de N_2 a 12 K: a) azidoformato de etilo à temperatura ambiente; b) produtos obtidos na sua pirólise completa, em fase gasosa a 550 K. Na Tabela 4.12 e Tabela 4.14 são identificadas as bandas mais intensas, respectivamente, do espectro a) e b). 116

Figura 4.11 – Geometria da 4-metiloxazetidiona calculada por B3LYP/6-31G**. 118

Figura 4.12 – Energias relativas (kcal/mol) para os intermediários e produtos na pirólise do azidoformato de etilo, calculados por B3LYP/6-31G**. 119

Figura 4.13 – Análise conformacional do azidoacetato de etilo, realizada por B3LYP/6-31G**, por optimização completa de todos os parâmetros, excepto o ângulo de rotação definido pelos átomos N2-N1-C4-C7, que é variado entre 0 e 180° em intervalos de 10° . 121

Figura 4.14 – Confórmeros do azidoacetato de etilo calculadas por B3LYP/6-31G**: a) confórmero *trans* [relativamente ao $\angle(\text{N1-C4-C7-O9})$]; b) confórmero *cis*, de +0.6 kcal/mol. 122

- Figura 4.15 – Espectros de fotoelectrões de He I, em fase gasosa, obtidos em diferentes fases de pirólise do azidoacetato de etilo: a) à temperatura ambiente; b) a 770 K; c) a 1045 K. 130
- Figura 4.16 – Espectros de infravermelho das espécies isolados na matriz de N₂ a 12 K: a) azidoacetato de etilo à temperatura ambiente; b) após a sua pirólise completa a 770 K. Nas Tabela 4.19 e Tabela 4.20 são identificadas as bandas, respectivamente, dos espectros a) e b). 132
- Figura 4.17 – Energias relativas (kcal/mol) calculadas por B3LYP/6-31G** para o intermediário e os produtos da pirólise do azidoacetato de etilo. 135
- Figura 4.18 – Análise conformacional do azidoetanol, realizada por B3LYP/6-31G** por optimização completa de todos os parâmetros, excepto o ângulo definido pelos átomos N2-N1-C4-C7, que é variado de 10 em 10° entre 0 e 180°. 137
- Figura 4.19 – Confórmeros de azidoetanol: a) confórmero *cis*, confórmero de menor energia; b) confórmero *trans*, de estrutura planar, excepto os átomos de hidrogénio que se encontram fora do plano definido pelos restantes átomos; c) confórmero com 1.2 kcal/mol acima do confórmero *cis*. 138
- Figura 4.20 – Espectros de fotoelectrões de He I de azidoetanol e dos seus produtos de decomposição térmica: a) à temperatura ambiente; b) decomposição parcial a 510 K; c) decomposição total a 650 K. Atribuições na Tabela 4.23 e no texto. 145
- Figura 4.21 – Espectro de infravermelho, entre 4000 e 600 cm⁻¹, das espécies isoladas na matriz de N₂ a 12 K: a) azidoetanol à temperatura ambiente; b) produtos de decomposição térmica a 840 K. As bandas de água estão assinaladas com asterisco. As atribuições das bandas dos espectros a) e b) são apresentadas, respectivamente, nas Tabela 4.25 e Tabela 4.26. 147
- Figura 4.22 – Energias relativas (kcal/mol) para o intermediário e os produtos formados no processo de pirólise do azidoetanol pelo canal A e canal B. 150
- Figura 4.23 – Geometria de três confórmeros estáveis do 2-azidopropionitrilo: a) confórmero *trans*, de menor energia; b) confórmero *cis*; c) confórmero com 1.1 kcal/mol acima do confórmero *trans*. 152
- Figura 4.24 – Espectros de fotoelectrões de He I, do 2-azidopropionitrilo e dos seus produtos de decomposição, obtidos em diferentes condições térmicas: a) à temperatura ambiente; b) 620 K; c) 740 K (atribuições no texto). 158
- Figura 4.25 – Espectro de He I da primeira banda de etenimina, CH₂CNH. 159
- Figura 4.26 – Espectros de infravermelho das espécies isoladas na matriz de azoto molecular a 12 K: a) de 2-azidopropionitrilo à temperatura ambiente; b) início da pirólise a 480 K c) pirólise completa a 680 K. As atribuições das bandas do espectro são feitas nas Tabela 4.31 Tabela 4.32. As bandas de água estão assinaladas com asterisco. 161
- Figura 4.27 – Energias relativas (kcal/mol) para os intermediários e produtos formados nos canais B, C e A de decomposição térmica do 2-azidopropionitrilo. 167
- Figura 4.28 – Geometria de dois confórmeros estáveis do 3-azidopropionitrilo obtidas por B3LYP/6-31G**: a) confórmero de menor energia, confórmero *trans*; b) confórmero *cis*, 0.6 kcal/mol acima do confórmero *trans*. 169
- Figura 4.29 – Espectros de fotoelectrões de He I do 3-azidopropionitrilo obtidos em diferentes condições térmicas: a) à temperatura ambiente; b) a 650 K; c) a 720 K. Atribuições na Tabela 4.35 e no texto. 175
- Figura 4.30 – Espectros de infravermelho, das espécies isoladas numa matriz de N₂ a 12 K: a) 3-azidopropionitrilo à temperatura ambiente; b) produtos obtidos na sua pirólise completa a 680 K. Nas Tabela 4.37 e Tabela 4.38 são identificadas as bandas mais intensas, respectivamente, do espectro a) e b). As bandas de água são assinaladas com *. 177

Figura 4.31 - Energias relativas (kcal/mol) para o intermediário e os produtos formados nos canais C e A de decomposição térmica do 3-azidopropionitrilo. 180

Figura 5.1 – Espectro de fotoelectrões obtido no sincrotrão a 21.22 eV, $\theta = 60^\circ$, com a descarga de microondas sobre a mistura de Ar/O₂ ligada e desligada. 189

Figura 5.2 – Espectro de eficiência de ionização medido a $\theta = 0^\circ$ por variação da energia da radiação até ao terceiro limiar de ionização do oxigénio atómico. Este é composto pelos espectros EIC para os processos $O^+(^4S) \leftarrow O^* \leftarrow O(^3P)$ de estrutura principal para a energia da radiação no intervalo de 13.62-16.94 eV, $O^+(^2D) \leftarrow O^* \leftarrow O(^3P)$, para o intervalo de energias dos fotões de 16.94-18.63 eV (ampliado 7x). As transições $O^* \leftarrow O$ são designadas por (J'',J'). 190

Figura 5.3 – Espectros de EIC para o processo $O^+(^4S) \leftarrow O^* \leftarrow O(^3P)$, no intervalo de energia da radiação de 14.07-14.15 eV, registados a $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 60^\circ$ relativamente à direcção de polarização horizontal da fonte de radiação. As transições são designadas por (J'',J'). São observadas transições para os estados finais do estado inicial $O(^3P)$ com $J'' = 0, 1$ e 2 . 191

Figura 5.4 – Espectro de eficiência de ionização medido a $\theta = 0^\circ$ por variação da energia da radiação até ao terceiro limiar de ionização do oxigénio atómico (acima do segundo limiar de ionização o sinal é ampliado 7x): a) na estação de trabalho 4.2R do sincrotrão Elettra; b) na estação de trabalho 3.2 do sincrotrão Daresbury. 192

Figura 5.5 – Comparação das ressonâncias identificadas para o processo $O^+ \leftarrow O^* \leftarrow O(^3P)$: a) espectro da eficiência de ionização no trabalho de Delmer *et al.*; b) espectro da secção eficaz parcial de fotoionização determinado a $\theta = 55^\circ 44'$, no presente trabalho. 193

Figura 5.6 – Comparação do parâmetro de assimetria a) e b), e da secção eficaz de fotoionização c) e d) medidos por Meulen *et al.* com os valores medidos no presente trabalho [b) e d)], entre 15.10 a 15.70 eV. A resolução nos espectros EIC neste trabalho é de 3 meV e no trabalho de Meulen *et al.* [] é de 15 meV. 194

Figura 5.7 – Comparação da secção eficaz em função da energia dos fotões: a) obtida por Meulen *et al.* com resolução de 15 meV; b) obtida neste trabalho (com redução da resolução em energia de 3 para 15 meV). 195

Figura 5.8 – Comparação do parâmetro de assimetria em função da energia dos fotões para a ionização $O^+(^4S) \leftarrow O^* \leftarrow O(^3P)$ na região de energia dos fotões de 15.00-19.00 eV: a) calculados por Tayal; b) neste trabalho. 196

Figura 5.9 – Comparação do parâmetro de assimetria em função da energia dos fotões para a ionização $O^+(^2D) \leftarrow O^* \leftarrow O(^3P)$ na região de energia dos fotões de 17.10-18.60 eV: a) calculados por Tayal; b) determinado neste trabalho. 197

Figura 5.10 – Espectros de fotoelectrões registados a 21.22 eV com a descarga de microondas ligada (espectro de cima) e desligada (espectro de baixo) sobre uma mistura de He/ N₂. A banda identificada por (*), a 16.44 eV, é relativa à ionização $N_2^+(A^2\Pi, \nu^+ = 0) \leftarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, \nu'' = 1)$. 202

Figura 5.11 – Espectros de fotoelectrões obtidos a 29.99 eV com a descarga sobre a mistura He/N₂ ligada e desligada. São indicadas as energias de ionização relativas aos processos $N^+(^5S) \leftarrow N(^4S)$, $N^+(^3D) \leftarrow N(^4S)$ e $N^+(^3P) \leftarrow N(^4S)$ e do N₂ e He. 203

Figura 5.12 – Representação do parâmetro de assimetria nas ressonâncias autoionizantes do azoto atómico $N^+(^3P) \leftarrow N^* \leftarrow N(^4S)$ com $n \geq 5$, para a energia da radiação no intervalo de 19.40–20.50 eV. 204

Figura 5.13 – Secção eficaz parcial de azoto atómico onde se evidenciam as ressonâncias autoionizantes do processo $N^+(^3P) \leftarrow N^* \leftarrow N(^4S)$ com $n \geq 5$, para fotões de energia no intervalo de 19.40–20.50 eV, obtida a $\theta = 54^\circ 44'$. 205

Figura 5.14 – Ajuste do contorno de risca de Fano (linha contínua) aos dados experimentais (pontos) para as ressonâncias autoionizantes com $n = 6, 7, 8, 9$ e 10 . 206

Figura 5.15 – Espectros de fotoelectrões registados a 21.22 eV após a reacção de $H + NO_2 \rightarrow OH + NO$, com a descarga ligada e desligada. 213

Figura 5.16 – Espectros de EIC registados a $\theta = 60^\circ$ da ionização $OH^+(X^3\Sigma^-, \nu^+ = 0) \leftarrow OH(X^2\Pi, \nu'' = 0)$ com fotões de 13.05 - 15.05 eV: a) em Daresbury e b) na estação de trabalho 4.2 no Elettra. A banda assinalada com * é relativa ao NO. São indicadas as posições dos estados de Rydberg $OH^*(a^1\Delta, nd)$. 214

Figura 5.17 – O espectro de EIC para a ionização $OH^+(X^3\Sigma^-, \nu^+ = 0) \leftarrow OH(X^2\Pi, \nu'' = 0)$ com fotões de energia no intervalo 13.45 - 14.00 eV registado a $\theta = 60^\circ$. A banda assinalada com * é atribuída à autoionização de NO. 215

Figura 5.18 – Comparação de: a) espectro EIC para a ionização $OH^+(X^3\Sigma^-, \nu^+ = 0) \leftarrow OH(X^2\Pi, \nu'' = 0)$ com os fotões de energia no intervalo 13.45 - 13.80 eV com b) espectro de espectrometria de massa por fotoionização obtido por Dehmer. 216

Figura 5.19 – Comparação de: a) espectro de massa por fotoionização de OH obtido da referência [] com b) espectro de EIC para a ionização $OH^+(X^3\Sigma^-, \nu^+ = 0) \leftarrow OH(X^2\Pi, \nu'' = 0)$ com os fotões de energia no intervalo 13.50 - 13.60 eV. Comparação de: c) espectro de massa por fotoionização de OD obtido na referência com d) espectro de EIC para a ionização $OD^+(X^3\Sigma^-, \nu^+ = 0) \leftarrow OD(X^2\Pi, \nu'' = 0)$ com os fotões de energia no intervalo 13.50 - 13.60 eV. 217

Figura 5.20 – Comparação dos resultados do cálculo de intensidade das riscas rotacionais (coluna da direita) com a banda experimental a ~ 13.55 eV (espectro do lado esquerdo). 219

Figura 5.21 – Espectros de EIC da ionização $OH^+(X^3\Sigma^-, \nu^+ = 0) \leftarrow OH(X^2\Pi, \nu'' = 0)$ a $\theta = 0^\circ$ e 60° , para fotões no intervalo de 13.48 a 13.85 eV. A banda assinalada com * é devida à autoionização de NO. 220

Figura 5.22 – O parâmetro de assimetria β da ionização $OH^+(X^3\Sigma^-, \nu^+ = 0) \leftarrow OH(X^2\Pi, \nu'' = 0)$ para fotões no intervalo de 13.48 a 13.85 eV. 221

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Valores típicos de defeito quântico para átomos.	17
Tabela 2.2 – Valores do parâmetro de assimetria, β , para algumas ionizações atômicas.	28
Tabela 3.1 – Algumas fontes de fotoelectrões de ultravioleta de descarga de gás. São indicadas as designações das riscas de emissão, as energias, as transições que as originam e as intensidades relativas. Na coluna de intensidade quando não é inscrito qualquer valor significa que a intensidade é inferior a 1% da risca mais intensa da descarga (100%).	55
Tabela 3.2 – Alguns parâmetros da fonte de sincrotrão Elettra, em duas (A e B) diferentes condições de funcionamento.	59
Tabela 4.1 – Energia total dos conformeros do azidoformato de metilo em hartree e as energias entre os conformeros relativamente ao de energia mais baixa (a), em kcal/mol.	92
Tabela 4.2 – Parâmetros de geometria do conformero a do azidoformato de metilo. Os comprimentos de ligação (r) e ângulos (\angle) são indicados, respectivamente, em ångström (Å) e grau (°).	93
Tabela 4.3 – Energias de ionização vertical (EIV) experimentais do azidoformato de metilo e EIV calculadas aplicando o teorema de Koopmans aos resultados dos vários métodos de cálculo. As EIV calculadas por HF e MP2 são corrigidas por 0.92. As unidades de EIV são eV.	93
Tabela 4.4 – Distribuição de carga nos átomos do grupo azida, N3-N2-N1-X, e momento dipolar (D) obtido no cálculo das propriedades do azidoformato de metilo por HF, MP2 e B3LYP. qX é a carga total no grupo azida.	94
Tabela 4.5 – Frequências vibracionais (Freq em cm^{-1}) do azidoformato de metilo e suas intensidades relativas (I) calculadas por B3LYP/6-31G**. Os modos vibracionais de maior intensidade são representados à direita da tabela.	96
Tabela 4.6 – Frequências vibracionais (cm^{-1}) do azidoformato de metilo isolado numa matriz de azoto.	98
Tabela 4.7 – Atribuição das bandas de absorção de infravermelho (cm^{-1}) dos produtos de decomposição térmica do azidoformato de metilo isolados na matriz de azoto molecular.	102
Tabela 4.8 – Energia total e momento dipolar do conformero planar do azidoformato de etilo calculados por vários métodos.	107
Tabela 4.9 – Alguns parâmetros da geometria da estrutura de menor energia do azidoformato de etilo obtido por B3LYP/6-31G**.	108
Tabela 4.10 – Energias de ionização vertical (EIV) experimentais do azidoformato de etilo e EIV calculadas por HF e MP2. EIV calculadas são corrigidas por 0.92. A unidade de EIV é o eV.	108
Tabela 4.11 – Frequências vibracionais (Freq em cm^{-1}) e suas intensidades relativas calculadas, por B3LYP/6-31G**, para os conformeros planar e não planar do azidoformato de etilo.	110
Tabela 4.12 – Frequências vibracionais (cm^{-1}) do azidoformato de etilo isolado numa matriz de azoto e correspondentes valores calculados.	111
Tabela 4.13 – As energias de ionização vertical (EIV) calculadas por HF e MP2, para a 2-oxazolidona, e EIV experimentais. Os EIV calculados são corrigidos por 0.92. As unidades de EIV são o eV.	114
Tabela 4.14 – Bandas de infravermelho (número de onda em cm^{-1}) dos produtos de decomposição térmica do azidoformato de etilo isolados na matriz de azoto molecular.	115

Tabela 4.15 – Energia total dos conformêros <i>trans</i> e <i>cis</i> do azidoacetato de etilo e respectivos momentos dipolares.	123
Tabela 4.16 – Alguns parâmetros de estrutura dos conformêros <i>trans</i> e <i>cis</i> do azidoacetato de etilo calculados por B3LYP/6-31G**.	123
Tabela 4.17 – Valores de energia de ionização vertical (EIV) experimentais do azidoacetato de etilo e EIV calculadas aplicando o teorema de Koopmans aos valores de HF. Os EIV calculados são corrigidos por 0.92. As unidades de EIV são eV.	124
Tabela 4.18 – Frequências vibracionais (Freq em cm^{-1}) e suas intensidades relativas calculadas, por B3LYP/6-31G**, para o conformêro <i>trans</i> e <i>cis</i> de azidoacetato de etilo.	126
Tabela 4.19 – Frequências vibracionais (cm^{-1}) mais intensas de azidoacetato de etilo isolado numa matriz de azoto molecular.	128
Tabela 4.20 – Bandas de infravermelho (em cm^{-1}) dos produtos de decomposição térmica do azidoacetato de etilo isolados na matriz de azoto molecular.	133
Tabela 4.21 – Energia total e momentos dipolares dos conformêros <i>cis</i> e <i>trans</i> do azidoetanol.	139
Tabela 4.22 – Alguns parâmetros de geometria das estruturas <i>cis</i> e <i>trans</i> do azidoetanol calculadas por B3LYP.	139
Tabela 4.23 – Valores experimentais de energia de ionização vertical (EIV) e calculados para ambos os conformêros do azidoetanol. Os valores de EIV calculados são corrigidos pelo factor de 0.92. As EIV têm unidades de eV.	140
Tabela 4.24 – Frequências vibracionais (Freq em cm^{-1}) e intensidades relativas calculadas, por B3LYP/6-31G**, para os conformêros <i>cis</i> e <i>trans</i> do azidoetanol.	142
Tabela 4.25 – Frequências vibracionais normais (cm^{-1}) mais intensas de azidoetanol isolado numa matriz de azoto molecular.	143
Tabela 4.26 – Bandas de infravermelho (número de onda em cm^{-1}) dos produtos de decomposição térmica do azidoetanol isolados numa matriz de azoto molecular.	148
Tabela 4.27 – Energia total dos conformêros <i>trans</i> e <i>cis</i> do 2-azidopropionitrilo e respectivos momentos dipolares.	153
Tabela 4.28 – Parâmetros das estruturas <i>trans</i> e <i>cis</i> do 2-azidopropionitrilo determinadas por B3LYP/6-31G**.	153
Tabela 4.29 – Valores das energias de ionização vertical (EIV) experimentais e calculadas para os conformêros <i>trans</i> e <i>cis</i> do 2-azidopropionitrilo.	154
Tabela 4.30 – Frequências (Freq) vibracionais e intensidades relativas calculadas, por B3LYP/6-31G**, para os conformêros <i>trans</i> e <i>cis</i> do 2-azidopropionitrilo.	155
Tabela 4.31 – Frequências vibracionais (cm^{-1}) de 2-azidopropionitrilo isolado numa matriz de azoto.	156
Tabela 4.32 – Bandas de infravermelho (em cm^{-1}) dos produtos de decomposição térmica do 2-azidopropionitrilo isolados numa matriz de azoto molecular.	162
Tabela 4.33 – Energia total dos conformêros <i>trans</i> e <i>cis</i> do 3-azidopropionitrilo e respectivos momentos dipolares.	169
Tabela 4.34 – Alguns parâmetros das estruturas <i>trans</i> e <i>cis</i> do 3-azidopropionitrilo determinadas por B3LYP/6-31G**.	170

- Tabela 4.35 – Valores das energias de ionização vertical experimentais e calculadas para o 3-azidopropionitrilo. As EIV calculadas são corrigidas por 0.92. As unidades de EIV são eV. 171
- Tabela 4.36 – Frequências vibracionais (Freq em cm^{-1}) e suas intensidades relativas calculadas, por B3LYP/6-31G**, para os conformeros *trans* e *cis* do 3-azidopropionitrilo. 172
- Tabela 4.37 – Frequências vibracionais (em cm^{-1}) do 3-azidopropionitrilo isolado na matriz de azoto molecular. 173
- Tabela 4.38 – Bandas de absorção de infravermelho (em cm^{-1}) dos produtos de decomposição térmica do 3-azidopropionitrilo isolado numa matriz de azoto molecular. 178
- Tabela 5.1 – Séries de Rydberg opticamente permitidas do oxigénio atómico e estados no contínuo para os quais aquelas podem autoionizar dentro de um acoplamento *LS*. 188
- Tabela 5.2 – Características das ressonâncias autoionizantes no processo $\text{N}^+(\text{}^3\text{P}) \leftarrow \text{N}^* \leftarrow \text{N}(\text{}^4\text{S})$ com $n \geq 5$: largura (Γ), parâmetros de forma de risca (q e ρ^2) e intensidade do oscilador (f). 207

Simbologia e notações

Å – ångström [unidade de comprimento interatômico (10^{-10} m)]

BLYP – método de funcional da densidade, com funcional de correlação de Lee, Yang e Parr, e funcional de troca de Becke

B3LYP – método de funcional da densidade, com funcional de correlação de Lee, Yang e Parr, e funcional de troca de três parâmetros de Becke

CDCl₃ – tetracloreto de deutério

DFT – teoria de funcional da densidade

ΔE – energia relativa, unidade kcal/mol (23.0604 eV)

EFU – espectroscopia de fotoelectrões de ultravioleta

EIA – energia de ionização adiabática, unidade eV

EIC – estado iônico constante

EIV – energia de ionização vertical, unidade eV

EMF – espectrometria de massa de iões produzidos por fotoionização

Eq. – equação

eV – electrão-Volt, unidade de energia de ionização ($1.6605 \cdot 10^{-19}$ J)

f – intensidade do oscilador nas ressonâncias

Freq – número de onda de vibração normal [unidade cm^{-1} ($1.2398 \cdot 10^{-4}$ eV)]

hartree – unidade de energia total (27.2116 eV)

HOMO – orbital ocupada de mais elevada energia

K – Kelvin, unidade de temperatura

HF – método de cálculo *ab initio* de Hartree-Fock

I – intensidades relativas dos modos vibracionais calculados

J – momento angular total

L – momento angular orbital total

LS – acoplamento LS ou acoplamento de Russel-Saunders

jj – acoplamento jj

mbar – unidade de pressão (10^2 Pa)

m – metro

MP2 – método de cálculo *ab initio* de Møller-Plesset de 2ª ordem

n – número quântico principal

OM – orbital molecular

pág. – página

ppm – parte por milhão

q – coeficiente de contorno da ressonância

RMN – ressonância magnética nuclear (unidade de desvio químico, ppm)

S – momento angular de spin total

TMS – tetrametilosilano

u.a. – unidade arbitrária

6-31G** – função de base usada em todos os métodos de cálculo

β – parâmetro de assimetria

γ – modo vibracional de balanço

δ – modo vibracional de flexão

μ – momento dipolar eléctrico, unidade D (debye = $3.34 \cdot 10^{-30}$ C.m)

ν – modo vibracional de alongamento

ρ – modo vibracional de oscilação

σ_i – secção eficaz parcial de fotoionização

τ – modo vibracional de torção

Γ – largura de ressonância

Designação dos produtos formados na decomposição térmica das azidas

A – Azoto - N_2

B – Ácido cianídrico - HCN

C – Acetaldeído - CH_3CHO

D – Dióxido de carbono - CO_2

E – Eanimina - CH_3CHNH

F – Formaldeído - CH_2O

G – Metano - CH_4

I – Isocianato - CONH

M – Metilenimina - CH_2NH

N – Monóxido de carbono - CO

O – 2-oxazolidona - $C_3H_5NO_2$ (estrutura cíclica de cinco membros)

Ra – Acetonitrilo - CH_3CN

Rb – Isocianeto de metilo - CH_3NC

Rc – Etenimina - CH_2CNH

T – Etileno - C_2H_4

Capítulo 1 Introdução

O conhecimento da estrutura electrónica de moléculas e átomos pode ser alcançado usando estes sistemas como alvo, fotões de energia suficientemente elevada como projecteis e caracterizando os electrões emitidos (em energia, distribuição angular, etc.). Nestas condições a emissão de electrões para o contínuo, num processo que designamos por fotoionização, foi pela primeira vez observado por Hertz [1] e mais tarde enquadrado teoricamente por Einstein [2].

Dificuldades de ordem experimental, nomeadamente na obtenção de fontes de fotões monocromáticas, não permitiram uma utilização massificada de estudos de fotoionização até a década de 60, do século XX. Embora, numa fase anterior possam ser encontrados alguns trabalhos nesta área (*vide*, a título de exemplo, os trabalhos de P.V. Auger e L.G. Parratt [3]). Posteriormente, os estudos de fotoionização deram origem à espectroscopia de fotoelectrões, a qual se pode subdividir em duas grandes áreas relativamente a região do espectro electromagnético das fontes de radiação usadas: raio-X e ultravioleta.

Na década de 60, o grupo de K. Siegbahn [4] foi responsável pelo desenvolvimento da espectroscopia de fotoelectrões na região de raio-X. Esta técnica, principalmente usada para o estudo de amostras sólidas, permite a extracção de electrões de valência mas também dos níveis energéticos mais próximos do núcleo (*core*). No entanto, a baixa resolução em energia ($\Delta E > 1$ eV) da espectroscopia de fotoelectrões de raio-X não permite descrever satisfatoriamente os níveis de energia da camada de valência. Os grupos de Vilesov [5] e de Turner [6] desenvolveram independentemente a espectroscopia de fotoelectrões de ultravioleta (EFU) aplicada sobretudo no estudo da estrutura electrónica de valência de átomos e moléculas em fase gasosa. Esta técnica utiliza fotões de mais baixa energia com resolução de poucas dezenas de milielectrão-Volt (meV) e é a técnica normalmente usada neste trabalho. Muitas vezes ao longo do texto esta técnica será apenas designada por espectroscopia de fotoelectrões.

A espectroscopia de fotoelectrões constitui um meio efectivo de provar a estrutura electrónica dos catiões atómicos e moleculares. E as evidências experimentais conseguidas

através deste meio têm possibilitado avanços significativos nos métodos teóricos de descrição dos sistemas electrónicos em átomos e moléculas. A espectroscopia de fotoelectrões está fortemente estabelecida por numerosos trabalhos experimentais e pela existência de vários livros que a descrevem pormenorizadamente [7,8,9,10].

A técnica de espectroscopia de fotoelectrões é relativamente simples, mas exige a manutenção de alto vácuo entre a região de fotoionização e a de detecção dos fotoelectrões, e a ausência, ou manutenção em níveis aceitáveis, de contaminação da óptica electrónica no mesmo percurso. Todavia, a utilização de amostras muito instáveis, e por isso extremamente reactivas, origina dificuldades de ordem prática para manutenção daquelas condições. O melhor valor de resolução obtido nos nossos espectros de EFU é da ordem dos 20 meV, o que torna possível discriminar a estrutura vibracional mas é, geralmente, insuficiente para a observação da estrutura rotacional. A frequente sobreposição de bandas, especialmente em moléculas, dificulta a análise do espectro, que consiste na atribuição de cada banda espectral a um estado electrónico do ião molecular ou atómico e na identificação da orbital da qual se deu a extracção do electrão. Para esta análise recorre-se frequentemente ao cálculo das energias dos electrões nas orbitais moleculares por métodos teóricos e utiliza-se o teorema de Koopmans [6,8,11] para relacionar aquelas com as energias de ionização.

Neste trabalho, para o estudo de moléculas em fase gasosa, é usada como fonte de fotões na região de ultravioleta de vácuo, a fonte de descarga em hélio relativa à risca $1s^1 2p^1 \rightarrow 1s^2$, a 21.22 eV, e que passamos a designar por fonte de He I. Esta fonte produz radiação não polarizada.

No estudo de átomos e radicais usa-se a radiação de sincrotrão de ultravioleta de vácuo propiciada pela estação de trabalho 4.2 do sincrotrão Elettra, em Trieste. Esta estação de trabalho permite a realização de espectroscopia de fotoelectrões de ultravioleta com radiação sintonizável na região de energia dos fotões abaixo de 35 eV. As características desta fonte permitem não só obtenção de espectros de fotoelectrões usuais, a energia de radiação constante, bem como medidas de fotoelectrões com resolução angular e espectros de estado iónico constante (EIC). A vantagem mais significativa desta fonte é, usando a possibilidade de ajuste fino da energia da radiação, poder caracterizar o efeito das ressonâncias num processo de ionização particular, quando a energia da radiação coincide com a absorção para um estado super-excitado acima do limiar de ionização, i.e. um estado situado no contínuo de ionização.

Quando a energia de um fotão incidente coincide com a energia necessária para o electrão aceder a um estado super-excitado, dois processos podem ocorrer: fotoionização directa ou fotoabsorção ressonante para um estado neutro M^* (molecular ou atómico). O decaimento de

um estado super-excitado pode ocorrer de diversas maneiras [10]. Uma dessas, é a autoionização, que surge normalmente da interacção entre o estado neutro e um canal de ionização para o contínuo e pode ocupar vários níveis vibracionais nos estados iónicos resultantes de fotoionização, que pode ser medida nos espectros EIC. Cada espectro de EIC monitoriza a intensidade de fotoelectrões de um processo de ionização particular quando em sincronia são variadas simultaneamente a energia da radiação e a energia cinética dos electrões detectados. Se um espectro EFU é registado à energia dos fotões relativa à ressonância pode ser observada uma estrutura vibracional adicional devida à ressonância.

A distribuição angular dos fotoelectrões não é normalmente isotrópica, e por isso a intensidade das bandas medidas nos espectros de EFU ou de EIC depende do ângulo entre o campo eléctrico da radiação e a direcção de detecção dos electrões. Quando se usa radiação polarizada a intensidade $I(\theta)$ de fotoelectrões pode ser descrita por:

$$I(\theta) \propto \frac{\sigma}{4\pi} \left[1 + \frac{3\beta}{2} \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) \right]$$

onde θ é o ângulo da direcção de detecção relativamente à direcção de polarização da radiação e σ é a secção eficaz total de fotoionização. O parâmetro de assimetria, β , determina a distribuição angular de electrões e pode tomar valores de -1 a +2. A determinação de β , medindo espectros de fotoelectrões a dois ou mais ângulos, permite obter mais informação acerca do processo de fotoionização, por exemplo, relativamente ao carácter das orbitais ionizadas [7].

1.1. Espécies instáveis

Neste trabalho, os sistemas moleculares e atómicos objecto de estudo, são espécies instáveis. Na decomposição térmica das moléculas com o grupo azidas é investigada a possível formação de intermediários reactivos, que devido ao seu curto período de vida média, são de difícil detecção. No entanto, estas espécies, quer no estado neutro ou ionizado, são de grande importância nos processos de combustão, na química e física da atmosfera terrestre, em astrofísica e na indústria, embora possam estar presentes em baixa concentração. Frequentemente, a estrutura electrónica de moléculas instáveis de importância fundamental nestas áreas não é conhecida com suficiente detalhe e não pode ser convenientemente descrita

unicamente por tratamento teórico. Torna-se aliciante, do ponto de vista experimental, utilizar a espectroscopia de fotoelectrões como meio de investigação capaz de caracterizar a estrutura electrónica dos estados iónicos destas espécies instáveis.

O estudo de espécies reactivas envolve várias limitações de ordem prática nomeadamente: estas espécies devem ser formadas em quantidade suficiente para poderem ser detectadas e o seu tempo de vida médio deve ser superior ao período temporal necessário à sua detecção. Existem ainda aspectos marginais relacionados com o controle do efeito da elevada capacidade de reacção das espécies instáveis sobre todas as superfícies do espectrómetro o que tem normalmente como consequência à rápida deterioração da resolução do espectrómetro. Vários são os métodos desenvolvidos para a produção *in situ* das espécies instáveis: pirólise, descarga de microondas num fluxo constante de gás, reacção rápida átomo-molécula, etc. [^{12,13,14}].

1.2. Objectivos da investigação

O objectivo deste trabalho consiste no estudo selectivo de diversas moléculas de grande instabilidade (azidas) de importância industrial [¹⁵], em fase gasosa, por espectroscopia de fotoelectrões e cálculos *ab initio*. Numa segunda parte deste trabalho são investigadas as estruturas electrónicas de espécies atómicas e radicais de grande importância na atmosfera terrestre e na astrofísica.

Este trabalho é realizado em colaboração entre o Grupo de Fotoionização do Cefitec, Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, liderado pela Prof. Doutora. Maria de Lourdes Costa e o *PhotoElectron Spectroscopy Group* do Departamento de Química da Universidade de Southampton, liderado pelo Prof. Doutor John Dyke. Todos os espectros de fotoelectrões no estudo de azidas são resultado das medições realizadas no grupo de Lisboa, excepto os espectros medidos para o azidoetanol e o azidoacetato de etilo que são resultados das medidas em Southampton. Todos os espectros de infravermelho das espécies isoladas na matriz de azoto são resultados das medidas realizadas em Southampton. No entanto, parte deste trabalho foi por mim acompanhado durante os dois estágios realizados na Universidade de Southampton. Os espectros de EIC e EFU de átomos e de radicais são o resultado das medidas realizadas no sincrotrão Elettra em Trieste, em diversos períodos de concessão de radiação.

No Capítulo 2 desta tese são discutidos os princípios fundamentais de espectroscopia de fotoelectrões e o enquadramento teórico necessário à análise dos espectros. No Capítulo 3 são descritos os espectrómetros usados, com especial realce para os dois tipos de fontes usadas e os diferentes sistemas de produção das espécies instáveis. No Capítulo 4 são apresentados os resultados do estudo da decomposição térmica de azidas. No Capítulo 5 é descrita a investigação nos sistemas atômicos e radicais. No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões gerais da tese e sugeridos possíveis estudos futuros.

Capítulo 2 Métodos teóricos

2.1 Introdução

A fotoionização é um importante meio de estudo da interacção da radiação electromagnética com moléculas e átomos, devido à possibilidade de aceder directamente à informação sobre as energias relativas dos diferentes estados iónicos. Essa informação é obtida por meio do espectro de fotoelectrões, o qual consiste num conjunto de bandas, cada uma das quais corresponde à remoção de um electrão de uma orbital particular do sistema em estudo (átomo ou molécula).

Nos últimos anos a utilização de fontes de radiação do tipo sincrotrão, caracterizadas por uma elevada densidade de fotões com polarização bem estabelecida e de energia ajustável em toda a região de ultravioleta de vácuo, aumentou muito o interesse no estudo, por fotoionização, de sistemas atómicos e moleculares. A interacção da radiação com sistemas atómicos ou moleculares pode originar a sua fotoionização, a qual pode ocorrer num processo directo ou indirecto (por autoionização ressonante). A utilização da radiação de sincrotrão no estudo destes processos pode completar a informação anteriormente obtida com fontes de descarga em gás.

A utilização da clássica fonte de radiação de He I permite obter espectros de moléculas, tipicamente apenas por fotoionização directa, onde são medidos dois tipos de energias de ionização: adiabática e vertical. A informação contida nestas medidas permite relacionar a estrutura dos estados electrónicos no catião com o estado fundamental da molécula neutra. Normalmente, a estrutura vibracional pode ser resolvida para cada banda de pequenas moléculas e torna acessível a informação do espaçamento entre bandas e a intensidade relativa de cada componente vibracional numa banda. O envelope compreendido pela estrutura vibracional da banda permite ainda a informação das alterações na geometria de equilíbrio, em consequência da fotoionização, e a forma relativa das superfícies de energia potencial da estrutura neutra e do seu catião.

As intensidades relativas das componentes vibracionais no espectro de fotoelectrões são reguladas pelo princípio de Franck-Condon. A intensidade de cada componente vibracional é proporcional ao quadrado do módulo de sobreposição das funções de onda do estado inicial, $\psi_{v''}$, e o estado final, $\psi_{v'}$, ou seja, em toda a região do espaço internuclear (R) a intensidade é dada por:

$$I_{v' \leftarrow v''} \propto |\int \psi_{v'} \psi_{v''} dR|^2$$

A componente vibracional mais intensa de cada banda do espectro corresponde à máxima sobreposição entre a função de onda do estado inicial (fundamental) e o estado final (catião). Se por hipótese, não ocorrer alteração dos comprimentos de ligação na ionização, então o integral de sobreposição entre as funções de onda $v'' = 0$ e $v' = 0$ deve ser máximo comparativamente com as transições $v'' = 0$ e $v' > 0$. Acontecendo alteração do comprimento de ligação durante a ionização, o integral de sobreposição tomará um valor maior, para pelo menos uma situação, em $v'' = 0$ e $v' > 0$ relativamente ao integral de sobreposição da transição $v' = 0 \leftarrow v'' = 0$.

Apesar de toda a informação contida nas bandas do espectro de fotoelectrões, normalmente ela não é suficiente para caracterizar, por si mesma, a banda de um estado iónico obtido por ionização. A atribuição das bandas espectrais observadas requer, por isso, cálculo da estrutura electrónica do sistema em estudo. Os métodos *ab initio* disponibilizam a informação das energias dos electrões em cada orbital molecular, as quais, por recurso ao teorema de Koopmans, podem ser directamente relacionadas com as energias de ionização [6,8,11]. Para cada sistema molecular estudado neste trabalho são usados métodos *ab initio* e do funcional de densidade (DFT- *Density Functional Theory*) para caracterização da estrutura electrónica. Os métodos *ab initio* utilizados são Hartree-Fock (HF) e Møller-Plesset (MP2). Nos métodos DFT são usados o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr conjuntamente quer com o funcional de troca de Becke (BLYP), quer com o funcional de troca de três parâmetros de Becke (B3LYP). A utilização destes métodos faz-se por recurso ao programa Gaussian 98. Estes cálculos permitem realizar a optimização completa de geometria da estrutura neutra ou ionizada e estudar a existência de confórmeros. Para cada estrutura particular podemos aceder a diversa informação sobre as propriedades do sistema electrónico: energia total, momento dipolar, frequências vibracionais e suas intensidades relativas.

2.2 Ionização directa

A interacção de um fóton suficientemente energético com uma molécula (ou átomo) pode provocar a extracção de um electrão e originar um ião molecular num estado particular de um conjunto possível de estados. Este processo é designado por ionização directa. O estado particular, M_i^+ , do ião poderá ser acedido, desde que a energia de ionização desse estado, EI_i , seja inferior à energia do fóton, $h\nu$. A energia cinética do electrão extraído, E_{cin} , é dada por:

$$E_{cin} = h\nu - EI_i - \Delta E_{vib} - \Delta E_{rot} \quad \text{Eq. 2.1}$$

onde ΔE_{vib} e ΔE_{rot} são respectivamente a diferença de energia vibracional e rotacional entre a molécula e o ião. Normalmente, num espectro de fotoelectrões a resolução é da ordem de 0.025 eV (200 cm^{-1}) e apenas a resolução vibracional pode ser obtida e, por isso, o último termo da equação da energia cinética não pode ser discriminado do valor médio que representa a energia de ionização. Sendo a massa do ião muito superior à massa do electrão, a aplicação da lei de conservação de momento mostra que a alteração do momento do ião relativamente ao da molécula é desprezável, e por isso podemos considerar que toda a energia do fóton que exceda o valor $EI_i + \Delta E_{vib}$ é ganha pelo electrão na forma de energia cinética.

Em espectroscopia de fotoelectrões é possível aceder à informação dos estados iónicos da molécula (ou átomo) usando fontes de radiação com número de onda fixo que emitam na região de ultravioleta de vácuo, i.e., com energia até algumas dezenas de eV (10-50 eV).

O espectro de fotoelectrões consiste no registo das contagens de fotoelectrões produzidos, por unidade de tempo, no intervalo de energia cinética permitido pela energia da fonte. Cada banda observada no espectro resulta de ionização para um estado iónico particular da amostra e daí o espectro constituir um mapa dos estados iónicos acessíveis por fotoionização.

Os processos permitidos em espectroscopia de fotoelectrões são governados pelas regras de selecção para transições electrónicas e vibracionais que podem ocorrer na ionização. Em geral, a probabilidade de uma transição directa do estado fundamental da molécula para um estado final ionizado (ião mais electrão livre) é proporcional ao quadrado do módulo do momento de transição \bar{M} [8,16]:

$$\bar{M} = \langle \psi'' | \hat{\mu} | \psi' \rangle \quad \text{Eq. 2.2}$$

onde ψ'' e ψ' são as funções de onda total que descrevem, respectivamente, o estado inicial e o estado final; $\bar{\mu}$ é o operador momento dipolar total da molécula (função de toda a coordenada electrónica e nuclear).

A aproximação de Born-Oppenheimer, a qual se baseia na diferenciação na escala de tempo dos movimentos electrónicos e nucleares para a sua separação matemática, pode ser aplicada, de forma a que cada função de onda ψ possa ser considerada como o produto de uma função de onda nuclear e de uma função de onda electrónica [¹⁷], ou seja:

$$\psi(r, R) = \psi_e(r, R)\psi_n(R) \quad \text{Eq. 2.3}$$

A função de onda nuclear, $\psi_n(R)$, é tratada simplesmente como uma função vibracional, $\psi_n = \psi_v$. A função de onda electrónica, $\psi_e(r, R)$, é função das coordenadas electrónicas e nucleares. No entanto, a variação da função de onda electrónica com a coordenada nuclear é relativamente pequena e a sua influência pode ser desprezada numa primeira aproximação. Este procedimento, combinado com a separação do operador $\bar{\mu}$ em parte electrónica, $\bar{\mu}_e$, e parte nuclear, $\bar{\mu}_n$, conduz à seguinte expressão do momento de transição [⁸]:

$$\bar{M} = \iint \psi_e^{*''}(r, R_0)\psi_v^{*''}(R) |\bar{\mu}_e + \bar{\mu}_n| \psi_e'(r, R_0)\psi_v'(R) d\tau_e d\tau_n \quad \text{Eq. 2.4}$$

Fazendo a separação deste integral relativamente ao seu operador de momento dipolar electrónico e operador momento dipolar nuclear têm-se:

$$\begin{aligned} \bar{M} = & \int \psi_v^{*''}(R) \psi_v'(R) d\tau_n \int \psi_e^{*''}(r, R_0) |\bar{\mu}_e| \psi_e'(r, R_0) d\tau_e \\ & + \int \psi_v^{*''}(R) |\bar{\mu}_n| \psi_v'(R) d\tau_n \int \psi_e^{*''}(r, R_0) \psi_e'(r, R_0) d\tau_e \end{aligned} \quad \text{Eq. 2.5}$$

Como as funções de onda electrónicas relativas a estados diferentes são ortogonais entre si, o segundo termo da Eq. 2.5 é nulo nas transições electrónicas. Assim, o momento de transição pode ser descrito pelo produto de dois termos, um dos quais dependendo unicamente do movimento electrónico e o outro só depende do movimento nuclear. Então, a probabilidade de transição por fotoionização vem proporcional a:

$$\begin{aligned}
 |\overline{M}|^2 &= \left| \int \psi_v^{*n}(R) \psi_v'(R) d\tau_n \right|^2 \left| \int \psi_e^{*n}(r, R_0) \mu_e | \psi_e'(r, R_0) d\tau_e \right|^2 \\
 &= |\overline{M}_v|^2 |\overline{M}_e|^2
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 2.6}$$

O termo $|\overline{M}_v|^2$ é chamado factor de Franck-Condon e o termo $|\overline{M}_e|^2$ é o quadrado do momento de transição electrónica.

2.2.1 Regras de selecção electrónica

As regras de selecção para a transição electrónica no processo de fotoionização estão relacionadas com o valor do integral \overline{M}_e , o qual deve ser não nulo para uma transição permitida [8]. Quando consideramos funções de onda electrónica com diferente spin elas são ortogonais entre si e originam um termo \overline{M}_e nulo. As transições electrónicas são permitidas se o spin total na transição for mantido, i.e., $\Delta S = 0$. Numa transição permitida o spin do estado final, na determinação do qual é necessário considerar o spin do ião e do fotoelectrão, deve ser igual ao spin do estado inicial da molécula no estado neutro. A modificação do spin, entre a molécula neutra e o ião, é de $\pm 1/2$ porque o fotoelectrão transporta um spin de meia unidade. Então, a ionização de cada orbital nas moléculas de camada fechada no estado fundamental singleto deve unicamente originar iões no estado dobleto. No entanto, na ionização das moléculas de camada aberta pode formar-se mais que um estado catiónico.

Em fotoionização apenas transições electrónicas envolvendo um electrão são permitidas. Dado que as funções de onda do estado neutro e do estado ionizado são construídas com o mesmo conjunto de orbitais moleculares e é usado um operador monoelectrónico, unicamente estados caracterizados por configurações electrónicas que difiram do estado neutro por uma orbital molecular são permitidos em espectroscopia de fotoelectrões de ultravioleta (EFU).

Na ionização de moléculas não existem restrições à alteração de momento angular, pois o electrão libertado pode transportar o momento angular necessário para compensar a modificação do mesmo entre o estado neutro da molécula e o ião.

2.2.2 Regras de selecção vibracional

Nos espectros electrónicos não existem restrições relativamente à modificação do estado vibracional (Δv), na transição entre o estado inicial neutro e o estado final do ião, mas o factor de Franck-Condon impõe limitações à intensidade destas transições [8].

A probabilidade de ocorrer uma transição electrónica particular durante o processo de ionização, como indica a Eq. 2.6, é proporcional ao valor do factor de Franck-Condon:

$$|\overline{M}_v|^2 = \left| \langle \psi_v^{*'} | \psi_v' \rangle \right|^2 \quad \text{Eq. 2.7}$$

Este factor indica que a intensidade de uma transição vibrónica, numa transição electronicamente permitida, é proporcional ao quadrado do integral de sobreposição das funções de onda vibracionais entre o estado inicial e final. As transições favorecidas apresentam um valor de sobreposição elevado das funções de onda vibracionais.

Na Figura 2.1 são representados, esquematicamente os processos de fotoionização directa que podem ocorrer, numa molécula diatómica, entre o estado fundamental, M, e dois estados iónicos M^+ (X e a) e são apresentadas as correspondentes bandas de fotoelectrões. As duas linhas verticais, na Figura 2.1, delimitam a região de Franck-Condon, dentro da qual, é provável a ocorrência de transições vibrónicas. Na estrutura desenhada para cada estado vibracional pretende-se traduzir a aproximação das funções de onda vibracionais por um oscilador harmónico. As funções de onda com $v = 0$ apresentam o máximo entre os pontos de inflexão clássicos do nível vibracional. As funções de onda do estado ionizado de mais alto nível vibracional têm máximos ou mínimos menos intensos na proximidade dos pontos de inflexão da vibração. A intensidade relativa de uma transição vibrónica para o nível vibracional v_n^+ de um estado iónico M_n^+ é determinado pela sobreposição da $\psi'(v = 0)$ com $\psi'(v = n)$.

No estado iónico M^+ (X) o comprimento de ligação de equilíbrio é semelhante ao da molécula neutra. Para este estado iónico a função de onda vibracional do estado $\psi'(v^+ = 0)$ é a que apresenta maior sobreposição de onda com a do estado inicial, enquanto que os integrais de sobreposição resultantes da contribuição dos estados $\psi'(v^+ > 0)$ têm valor inferior devido às contribuições positivas e negativas do integral se cancelarem entre si. A banda de fotoelectrões relativa à formação do ião M^+ (X) é estreita, sendo a primeira banda do envelope vibracional a mais intensa.

O estado iónico $M^+(a)$ caracteriza-se por uma distância internuclear de equilíbrio maior do que a do estado inicial, e isso tem um efeito dramático na segunda banda de fotoelectrões. A sobreposição entre $\psi'(v_a)$ e $\psi''(v=0)$ é pequena para $v_a = 0$, mas aumenta com n até atingir um máximo, decrescendo de seguida. Neste caso, a banda de EFU é larga com um máximo para $n > 0$.

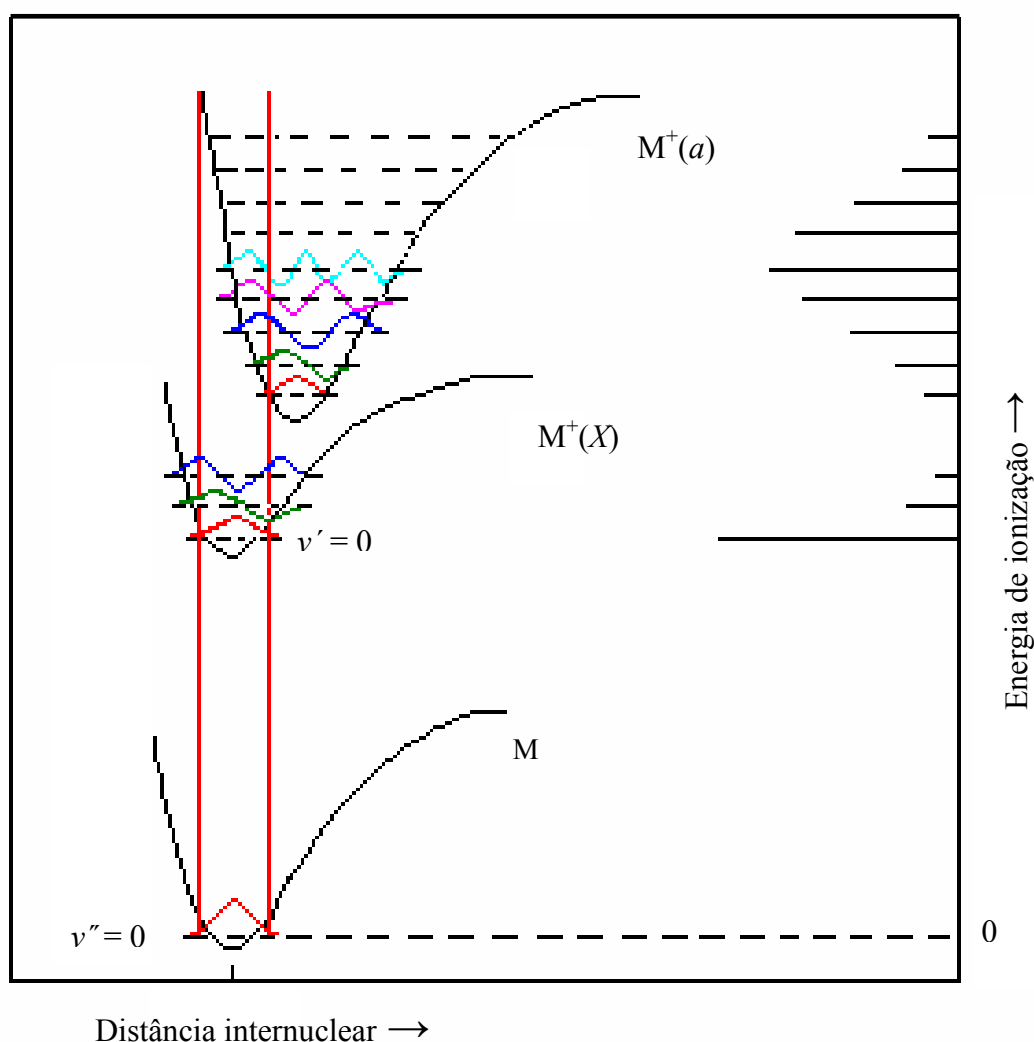


Figura 2.1 – Curvas de energia potencial para uma molécula no estado fundamental, M, e dois estados eletrônicos do íon M^+ , resultante da extração de um electrão das duas orbitais de energia mais elevada da molécula. As duas linhas verticais paralelas representam a região de Franck-Condon.

No espectro de fotoelectrões são, normalmente, observadas bandas com diferentes intensidades relativas, e isso pode ser relacionado com o conceito de energia de ionização adiabática (EIA) e energia de ionização vertical (EIV). A EIA é a energia necessária para ionizar a molécula do estado fundamental para um estado iónico com o nível vibracional mais baixo, ou seja, a energia necessária ao processo:

$$M^+(i), v_i = 0 \leftarrow M, v'' = 0$$

Sendo i um estado iónico ($X, a, b \dots$) electronicamente permitido.

A EIV é a energia necessária para ionizar para um dado estado iónico caracterizado por v^+ , no qual ocorra a máxima sobreposição da função de onda vibracional com a do estado inicial neutro. No espectro de fotoelectrões, a EIV é a energia de ionização correspondente à componente mais intensa de uma banda de fotoelectrões. Na Figura 2.1, a primeira banda de ionização apresenta EIA $[M^+(X)] = EIV [M^+(X)]$ e na segunda banda tem-se EIA $[M^+(X)] < EIV [M^+(X)]$. As energias de ionização são a quantidade primária que pode ser acedida directamente do espectro de fotoelectrões.

Usando a aproximação a um oscilador anarmónico para descrever os níveis vibracionais de um estado electrónico, sujeito a pequenas anarmonicidades, numa molécula diatómica e retendo, exclusivamente, os dois primeiros termos [7], tem-se:

$$\varepsilon_v = \frac{E}{hc} = \left(v + \frac{1}{2} \right) \omega_e - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \omega_e x_e \quad \text{Eq. 2.8}$$

onde v é o número quântico vibracional dos níveis vibracionais de um estado iónico, ω_e é uma constante vibracional e x_e é a constante de anarmonicidade. Quando a estrutura vibracional de uma banda de fotoelectrões é resolvida, pode-se fazer a estimativa da frequência vibracional do estado iónico, com base na medida da separação entre componentes vibracionais sucessivos, ΔG .

$$\Delta G = \omega_e - 2\omega_e x_e (v+1) \quad \text{Eq. 2.9}$$

A forma das bandas em EFU providencia informação adicional relativamente ao tipo de orbitais de onde são extraídos fotoelectrões. Uma banda de fotoelectrões estreita e intensa resulta da extracção de um electrão de uma orbital não ligante, em que $v^+ = 0 \leftarrow v'' = 0$ é a transição vibrónica mais intensa. Na ionização de um electrão de uma orbital não ligante o comprimento de ligação no ião e na molécula diatómica mantém-se aproximadamente constante. Então, as constantes vibracionais no ião e na molécula são semelhantes, mas a

obtenção de uma estimativa precisa do valor de ω_e^+ é dificultada pelo pequeno número de níveis vibracionais observados.

A ionização de um electrão de uma orbital ligante enfraquece a ligação internuclear, isto é, no ião relativamente ao estado neutro, o comprimento de ligação internuclear aumenta e a frequência vibracional diminui. O espectro de EFU deste processo de ionização apresenta uma banda larga e pouco intensa, semelhante à segunda banda de ionização da Figura 2.1, com um elevado número de progressões vibracionais. A ionização de um electrão de uma orbital antiligante conduz à diminuição do comprimento de ligação, aumentando a frequência vibracional do ião relativamente à do estado neutro. Este processo origina uma banda de fotoelectrões semelhante à do processo de ionização de uma orbital ligante mas, relativamente mais estreita.

Então, em moléculas diatómicas, a comparação dos valores medidos ω_e^+ com o valor conhecido para o estado neutro ω_e'' e as considerações relativamente à forma das bandas de fotoelectrões permitem prever o tipo de orbital da qual o electrão é extraído.

O espectro de fotoelectrões de moléculas poliatómicas pode ser analisado da mesma forma mas, a possibilidade de excitação de múltiplos modos vibracionais, origina estruturas vibracionais nas bandas de fotoelectrões bastante mais complexas. Além disso, correlacionar as alterações na geometria do ião, relativamente ao estado neutro, com as propriedades da orbital de onde é extraído o electrão no processo de ionização é impraticável em estruturas moleculares com muitos átomos, por ser impossível discriminar as contribuições de cada modo vibracional para o espaçamento observado nas progressões vibracionais. No entanto, a forma da banda de fotoelectrões permite uma destrição clara da ionização de uma orbital não ligante, por esta banda ser estreita e intensa comparativamente com as bandas resultantes da ionização dos outros tipos de orbitais moleculares.

2.3 Absorção ressonante e decaimento

Acima do limiar de ionização existe uma profusão de estados neutros, para os quais um electrão do estado fundamental de uma molécula (ou átomo) pode ascender por fotoabsorção, se a energia do fotão coincidir com a energia dessa transição. Este processo em que se formam estados super-excitados toma o nome de absorção ressonante. Os processos de absorção ressonante competem com a fotoionização directa e os mecanismos de decaimento dos estados super-excitados têm um forte efeito na secção eficaz de fotoionização quando a energia dos fotões é igual à energia ressonante.

Os estados neutros excitados podem ser classificados em duas categorias, estados de valência e de Rydberg, embora frequentemente seja difícil distinguir entre uns e outros, até porque os estados de cada tipo aparecem misturados com os do outro tipo.

2.3.1 Estados de valência e de Rydberg

Em sistemas atómicos, a estrutura de valência consiste num conjunto de orbitais atómicas com o mesmo número quântico principal do que a mais alta orbital molecular ocupada do estado fundamental [18]. Por isso, para átomos, um estado de valência é aquele em que o electrão não é excitado para uma orbital fora da estrutura de valência. Um estado de Rydberg é obtido quando um electrão é promovido para fora da estrutura de valência. Para moléculas, tal como CO, os estados de valência e de Rydberg podem ser definidos de forma semelhante, pois a configuração electrónica das orbitais moleculares pode ser descrita como uma combinação linear de orbitais atómicas, cujos números quânticos principais das orbitais mais exteriores de cada átomo são iguais. Noutras moléculas, em que é mais complexa a interpretação da estrutura de valência, torna-se impraticável a diferenciação dos estados de valência e de Rydberg usando o mesmo critério.

Em sistemas atómicos ou moleculares os estados de Rydberg podem também ser definidos como sendo aqueles em que a energia de ressonância, E_{rn} , obedece à equação de Rydberg [18]:

$$E_{rn} = EI - \frac{R}{(n - \delta)^2} \quad \text{Eq. 2.10}$$

onde R é a constante de Rydberg, n é o número quântico principal, e δ é o defeito quântico, o qual, representa a perturbação da orbital relativamente à orbital hidrogenóide. Cada estado de Rydberg é membro de uma série que converge para um limite de ionização particular de energia de ionização, EI .

Numa molécula, o estado de Rydberg pode ser considerado como pseudo-atómico, pois quando um electrão ocupa uma orbital de Rydberg larga, i.e. de elevado n , o *core* molecular assemelha-se a uma carga pontual, e a orbital tem uma forma semelhante à de uma orbital hidrogenóide. Esta orbital de Rydberg pode ser caracterizada por um número quântico efectivo $n-\delta$. Para $\delta=0$, a orbital de Rydberg corresponde exactamente a uma orbital atómica hidrogenóide. O valor do defeito quântico reflecte o grau de penetração das orbitais de Rydberg no *core* molecular, o qual é fortemente dependente da função de distribuição radial da orbital e da carga nuclear dos átomos que constituem a molécula. As funções de distribuição de probabilidade radial da orbital atómica s têm justamente valor elevado próximo dos núcleos, enquanto que, as orbitais p têm menor intensidade para raios pequenos, e nas orbitais d a tendência para decréscimo na intensidade ainda é maior, próximo dos núcleos [19]. Então, as orbitais s reflectem uma carga nuclear efectiva mais elevada, e por isso o valor do defeito quântico das orbitais de Rydberg ns é elevado. Os defeitos quânticos para as orbitais np e nd são progressivamente inferiores, e isso significa um grau decrescente de penetração destas orbitais. Nas moléculas e átomos pesados, o aumento da carga nuclear tende a aumentar o valor do defeito quântico comparativamente com sistemas de menor carga nuclear, onde a interacção electrão-*core* é menor.

Os valores típicos de δ são mostrados na Tabela 2.1. Os valores apresentados na primeira linha são característicos de elementos C, N e O e os valores da segunda linha são representativos dos elementos Si, P e S.

Tabela 2.1 – Valores típicos de defeito quântico para átomos [19].

Átomos	$\delta(ns)$	$\delta(np)$	$\delta(nd)$
C, N e O	~1.0	~0.5	~0.1
Si, P e S	~2.0	~1.5	~0.3

As orbitais moleculares de Rydberg de moléculas diatómicas AB, sendo A e B, respectivamente, elementos da primeira linha (C, N e O) e da segunda linha (Si, P e S) da Tabela 2.1, muitas vezes apresentam características próprias de apenas um dos átomos da

molécula, i.e. algumas destas orbitais exibem defeitos quânticos típicos de A e outras têm valores de δ próximos dos esperados para B.

Todos os estados iónicos de um sistema podem ter séries de Rydberg convergindo para si. Desde que o *core* iónico interactue apenas fracamente com o electrão de Rydberg, o *core* pode reorganizar-se adquirindo a estrutura do estado iónico para o qual a série converge, de modo que, as constantes espectroscópicas para cada membro da série de Rydberg devam ser semelhantes às do estado iónico em que convergem. As semelhanças entre o *core* do estado de Rydberg e do ião onde a série converge aumentam para orbitais de Rydberg de número quântico principal mais elevado, por isso, quando o limite de ionização é atingido dá-se a transição ininterrupta para o contínuo [20]. Geralmente, numa série de Rydberg, os valores do defeito quântico, δ , diminuem com o valor de n de forma a aproximarem-se do limite assintótico, correspondente à transição para o contínuo. Esta convergência é uma consequência do carácter das orbitais de Rydberg de elevado n ; o raio médio das orbitais de Rydberg cresce com o aumento de n . Um electrão, numa orbital extensa, passa mais tempo afastado do *core* do que junto a este, e por isso interage menos fortemente com o *core*, e o estado de Rydberg parece-se mais com o ião.

O raio médio de uma orbital de Rydberg é proporcional a $(n-\delta)^2$; para valores elevados de n a dimensão da orbital pode atingir 100 Å [10]. Os electrões nestas orbitais apresentam elevada secção eficaz de colisão, e, por isso, o estudo de reacções (principalmente de transferência de carga) de estados excitados de Rydberg tem despertado muito interesse [21]. As séries de Rydberg, normalmente obtidas no espectro de absorção e de fotoionização, podem ser usadas para determinação precisa das energias de ionização por extrapolação do limite de convergência da série.

As transições para os estados de Rydberg estão sujeitas às regras de selecção de dipolo eléctrico para absorção óptica. As regras aplicadas a cada estado de interesse dependem da situação particular de acoplamento do momento angular orbital e momento angular de spin. Em moléculas diatómicas, o acoplamento dos estados é normalmente bem descrito pelo *caso a* ou *caso b* de Hund, para os quais as seguintes regras são relevantes [22]:

$$\Delta A = 0, \pm 1$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+ \quad \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^- \quad \Sigma^+ \leftarrow | \rightarrow \Sigma^- \quad \Sigma^- \leftarrow | \rightarrow \Sigma^+$$

$$g \leftrightarrow u \quad g \leftarrow | \rightarrow g \quad u \leftarrow | \rightarrow u$$

A simetria total do estado de Rydberg é determinada pelo acoplamento do momento angular do electrão excitado com o *core* iónico. Nas moléculas diatómicas, a orbital de Rydberg pode ser designada pelo número quântico principal n e pelo número quântico azimutal l , e tal como nos sistemas atómicos temos as séries ns , np , nd ... A forma cilíndrica das moléculas diatómicas requer, na descrição de cada orbital, um outro número quântico, λ , o qual, depende da projecção do momento angular orbital no eixo internuclear, e que, consoante a sua simetria, pode ser designado por σ , π , δ [18]. As orbitais de Rydberg podem então ser traduzidas pelas configurações $3s\sigma$, $5p\sigma$, $5p\pi$, $4d\sigma$, $4d\pi$, $4d\delta$, ou no geral $nl\lambda$. Cada subdivisão das orbitais p e d (e superiores) tem um defeito quântico ligeiramente diferente e, por isso, não deve interactuar com o *core* cilíndrico exactamente da mesma maneira. Um estado de Rydberg pode ser descrito por um *core* iónico, relativo ao estado para o qual a série converge, em torno do qual o electrão excitado orbita, com uma simetria particular.

O momento angular orbital do electrão de Rydberg pode ser determinado experimentalmente, por análise do defeito quântico do estado. Este, conjugado com a simetria do *core* iónico, pode ser usado para determinar a simetria do estado de Rydberg. Nos casos em que a banda relativa à transição ressonante seja suficientemente resolvida pode-se obter a estrutura rotacional interna do estado, inferir da simetria deste estado, e determinar o ião no limite da série e a sua simetria.

2.3.2 Mecanismos de decaimento

A interacção de um fóton de ultravioleta de vácuo com a molécula pode conduzir directamente a um estado no contínuo, por dissociação ou ionização, ou a um estado discreto, por absorção, que designamos por estado de Rydberg. Apenas o electrão que tenha sido promovido a uma orbital de Rydberg pode decair por um de vários mecanismos [23]. No caso de uma molécula diatómica AB, e na ausência de qualquer colisão, estes mecanismos podem ser:

- | | |
|------------------------------|---|
| i. Fluorescência | $AB + h\nu \rightarrow AB^* \rightarrow AB + h\nu$ |
| ii. Pré-dissociação | $AB + h\nu \rightarrow AB^* \rightarrow A + B$ |
| iii. Formação de par de iões | $AB + h\nu \rightarrow AB^* \rightarrow A^- + B^+$ |
| iv. Autoionização | $AB + h\nu \rightarrow AB^* \rightarrow AB^+ + e^-$ |

O decaimento de um estado de Rydberg com re-emissão de radiação por fluorescência, é conhecido, mas apenas ocorre quando outros canais de decaimento estão impossibilitados. O tempo de vida radiativo, por fluorescência, de um estado excitado numa molécula diatómica é, tipicamente, da ordem dos 10^{-8} s [22], enquanto que a autoionização e a pré-dissociação acontecem frequentemente num tempo inferior ao de um período vibracional 10^{-13} s [16]. Geralmente, o decaimento por fluorescência não é um processo competitivo com os restantes processos de decaimento. Os mecanismos ii, iii e iv apenas podem ocorrer, se o estado excitado estiver acima do limiar de formação dos seus respectivos produtos. A pré-dissociação surge da interacção de um estado ligado AB^* , com um estado não ligado, resultando numa transição não radiativa para um estado repulsivo e na fragmentação da molécula. Normalmente, a pré-dissociação ocorre num pequeno intervalo de energia, numa região onde as duas curvas de potencial se intersectam [22]. A formação de pares de iões é outra transição não radiativa que constitui um caso especial de pré-dissociação, na qual a molécula se dissocia e origina um par de iões [24]. A formação do par de iões não é acompanhada pela emissão de electrão e, por isso, este processo não afecta o espectro de fotoelectrões de ultravioleta.

A autoionização é também um processo não radiativo, que ocorre quando um estado excitado neutro interactua com um estado ionizado, no contínuo, de energia semelhante. A transição dá-se por perda de electrão, a qual, origina um efeito característico no espectro de fotoelectrões. A autoionização spin-orbita é unicamente observada quando a constante de acoplamento spin-orbita da estrutura do *core* iónico limite é grande [25]. A autoionização electrónica envolve a interacção de um estado de Rydberg, caracterizado por um *core* excitado, com um estado no contínuo, de energia inferior à do *core* [26]. Os estados de Rydberg com um *core* no estado fundamental não podem autoionizar electronicamente. A autoionização electrónica é o resultado da interacção entre o estado de Rydberg e o contínuo e talvez possa ser visualizado por um de dois caminhos, em que, por qualquer um deles, a energia do ião resultante do processo é inferior à da estrutura do *core* do estado excitado. Num destes caminhos, o *core* excitado rearranja-se numa configuração de mais baixa energia, e a energia excedente é usada para retirar o electrão de Rydberg da influência do *core*. Na outra possível descrição, considera-se que o electrão de Rydberg retorna à sua orbital original e o excesso de energia é usado para a extracção de um electrão de mais baixa energia. Qualquer um destes percursos, é um processo a dois electrões, que exige a aproximação do electrão de Rydberg para perto do *core*. Nestes processos apenas movimentos electrónicos estão envolvidos e, por isso, a aproximação de Born-Oppenheimer mantém-se válida. A

autoionização electrónica tem-se mostrado o processo de autoionização dominante para muitas moléculas diatómicas, onde existam suficientes estados iónicos para produzir elevada densidade de estados de Rydberg a alguns eV acima do primeiro limiar de ionização. O espectro da eficiência de fotoionização, que é um registo da totalidade de iões produzidos em função da energia dos fotões, deve apresentar a estrutura relativa a dois processos competitivos: ionização directa e ressonante. A linha de base deste espectro, que normalmente varia lenta e uniformemente com a energia dos fotões, depende da secção eficaz da fotoionização directa. Sobreposta a esta linha de base existem estruturas discretas que são relativas à autoionização electrónica das ressonâncias.

2.3.3 Parâmetros de forma da risca de ressonância autoionizante

No espectro de fotoelectrões, a autoionização é evidenciada por uma sequência de riscas que alteram a secção eficaz de fotoionização directa e, normalmente, através de alteração do contorno individual de cada risca. Normalmente, a forma da risca resultante de um estado de ressonância autoionizante é estreita, mas a sua secção eficaz com a energia dos fotões pode aumentar, diminuir ou apresentar características assimétricas. As razões para isso provêm da interferência entre as amplitudes dos processos directo e indirecto de ionização e resultam numa característica ressonância de Fano, para a qual, a secção eficaz total pode ser traduzida pela expressão abaixo [^{20,27}]:

$$\sigma(E) = \sigma_d + \sigma_r \frac{(q + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2} \quad \text{Eq. 2.11}$$

representando σ_d e σ_r duas porções da secção eficaz relativas a estados de transição para o contínuo, respectivamente, sem e com interacção com um estado de autoionização discreto. O parâmetro de energia reduzida, ε , do estado autoionizado é definido por:

$$\varepsilon = \frac{2(E - E_r)}{\Gamma} \quad \text{Eq. 2.12}$$

onde a ressonância é caracterizada pela energia E_r e largura natural Γ ; E é a energia dos fotões. A largura, Γ , representa a taxa de decaimento não radiativo de uma ressonância por

autoionização. O coeficiente de contorno de uma risca, q , representa a probabilidade relativa das transições do estado inicial para o estado de Rydberg ou para o contínuo e pode ser expresso por [27]:

$$q = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi \cdot I}} \frac{\langle \psi_r | \bar{\mu} | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_d | \bar{\mu} | \psi_0 \rangle} \quad \text{Eq. 2.13}$$

onde ψ_d e ψ_r são as funções de onda do estado final relativamente ao processo de ionização directa e indirecta; ψ_0 é a função de onda do estado inicial, $\bar{\mu}$ é operador momento dipolar.

A influência do valor de q na forma da ressonância de uma autoionização pode ser evidenciada representando o termo $(q + \varepsilon)^2 / (1 + \varepsilon^2)$, da Eq. 2.11, em função da energia reduzida para vários valores do coeficiente de contorno, como mostrado na Figura 2.2, para q nulo, 0.5, 1, 2 e 5. Pequenas modificações no valor de q têm profundo efeito no contorno da risca ressonante. A ressonância apresenta a sua intensidade máxima para $\varepsilon = 1/q$ e tem intensidade nula para $\varepsilon = -q$.

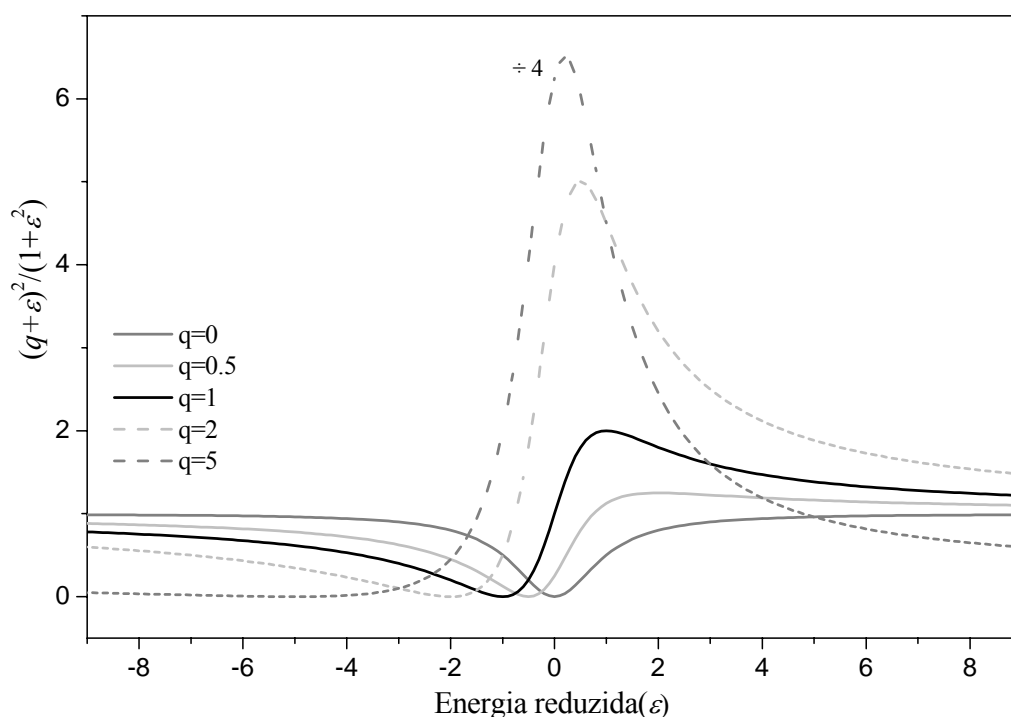


Figura 2.2 – Representação da dependência do contorno da ressonância numa autoionização com o valor do coeficiente de contorno, q . A intensidade do contorno relativo a $q = 5$ é reduzida a um quarto para melhor evidenciar as curvas de menor intensidade.

A secção eficaz total, muitas vezes, é também traduzida pela expressão [27]:

$$\sigma(E) = \sigma_c \frac{(q + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2} \rho^2 + (1 - \rho^2) \quad \text{Eq. 2.14}$$

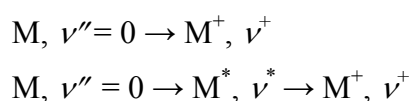
sendo ρ o coeficiente de correlação, dado por $\rho^2 = \sigma_r / (\sigma_r + \sigma_d)$ e σ_c é a secção eficaz para energias da radiação fora da região da ressonância, e é definida por $\sigma_c = \sigma_r + \sigma_d$. O coeficiente de correlação, ρ , representa o integral de sobreposição entre dois estados no contínuo ocupados respectivamente por autoionização e ionização directa.

Um estado de autoionização ressonante tem normalmente forte impacto no espectro de fotoionização; apresenta frequentemente características assimétricas com partes positivas e negativas. A caracterização de um estado de autoionização exige o conhecimento dos três parâmetros independentes: ρ , q e Γ . Estes parâmetros podem ser obtidos da deconvolução de cada risca da ressonância, usando a teoria de Fano, mas apenas quando não exista sobreposição entre bandas ressonantes [20,27].

2.3.4 Factor de Franck-Condon na autoionização

A estrutura vibracional de uma banda de fotoelectrões pode apresentar diferenças significativas, relativamente à esperada, do factor de Franck-Condon para a ionização directa, se ocorrer autoionização. Nomeadamente, no espectro de fotoelectrões essas diferenças podem consistir na modificação das intensidades relativas dos membros de uma progressão vibracional e num alargamento das riscas vibracionais devido ao curto tempo de vida dos estados de Rydberg, da ordem 10^{-9} a 10^{-13} s [16].

Para uma certa energia dos fotões, os electrões resultantes da autoionização para o nível (M^+ , ν^+) e da ionização directa para o mesmo nível têm energias cinéticas iguais e, por isso, as contribuições para o espectro de fotoelectrões do processo ressonante e directo sobrepõem-se. O decaimento do estado M^* para o estado M^+ , tal como na ionização directa, é governado pelo factor de Franck-Condon. Todavia, frequentemente, os estados de Rydberg que autoionizam têm geometrias de equilíbrio muito diferentes (vibracionalmente excitados) das estruturas do estado fundamental e do estado iónico, e, neste caso, o factor de Franck-Condon total é o resultado da soma dos termos relativos aos dois processos:



o que conduz a uma mais ampla e diferenciada população dos níveis vibracionais do estado final.

A Figura 2.3 ilustra o impacto do estado de autoionização no factor de Franck-Condon e no envelope da banda de fotoelectrões. A existência de um estado de autoionização é evidenciada na banda de fotoelectrões pela progressão vibracional alargada e normalmente apresenta dois máximos relativos.

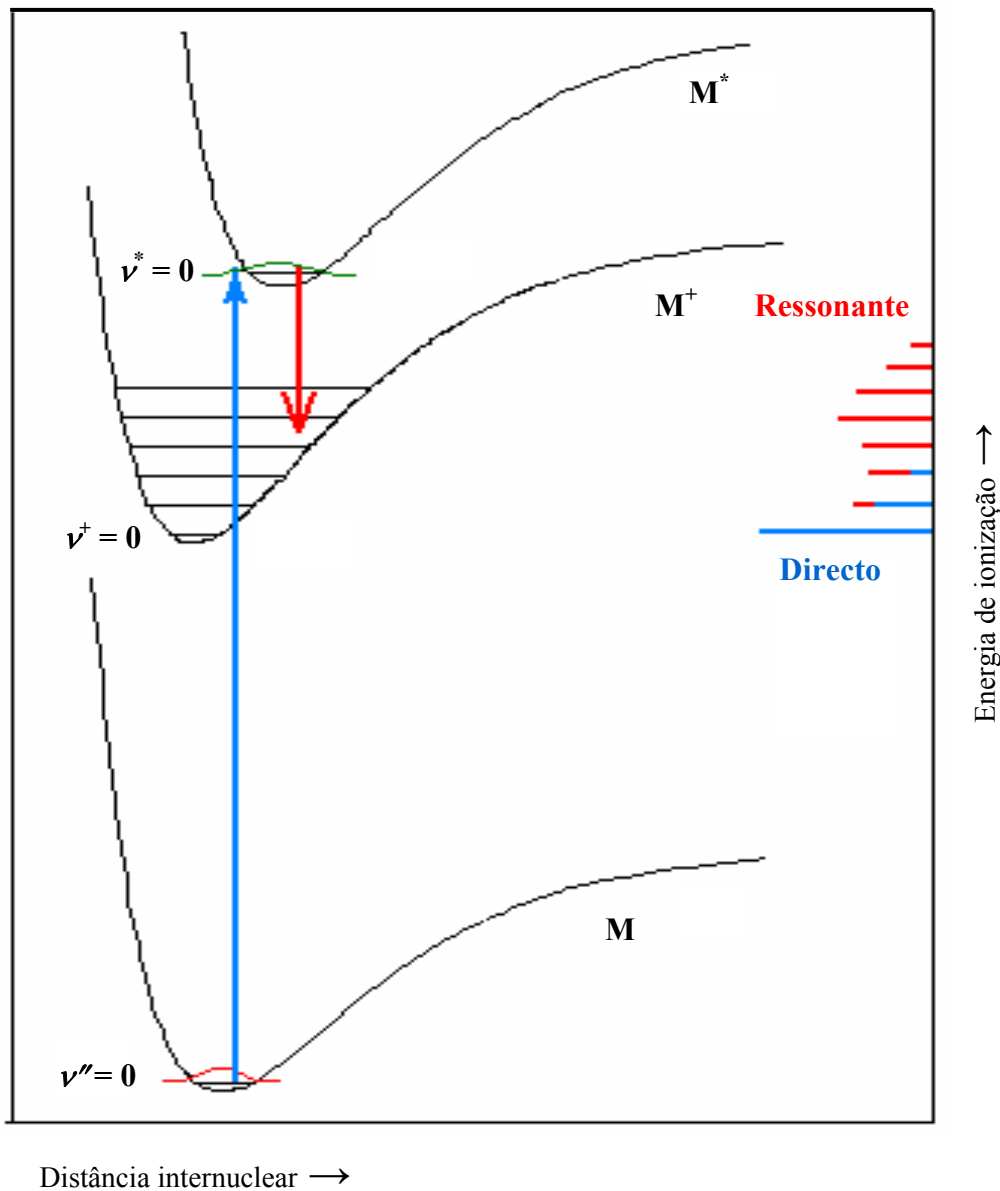


Figura 2.3 – Factor de Franck-Condon na autoionização

A análise das contribuições da ionização directa e ressonante para o espectro de fotoelectrões pode ser realizada por deconvolução de cada risca, de suficiente relação

sinal/ruído e em que não ocorra sobreposição entre ressonâncias, usando uma função adequada à descrição da sua intensidade relativa [26,28]. Quando a largura de radiação, $\Delta(h\nu)$, é superior à largura natural da ressonância Γ_r , a secção eficaz parcial de fotoionização de um nível vibracional específico α de um estado iónico particular, pode ser expressa por [29]:

$$\sigma_{\alpha} \propto F_{0\alpha}^2 + F_{0r}^2 \cdot F_{r\alpha}^2 \frac{\pi q^2 \Gamma}{2\Delta(h\nu)} \quad \text{Eq. 2.15}$$

onde F^2 representa o factor de Franck-Condon entre o par de estados indicados em índice; sendo 0 relativo ao nível vibracional do estado inicial e r o nível intermédio de autoionização. Esta dedução é feita admitindo que a constante vibracional do estado iónico final é a mesma do estado autoionizado que o origina, ou seja, apenas um estado electrónico é populado por decaimento do nível de autoionização e unicamente um estado de autoionização é envolvido no processo [8]. Para uma dada ressonância é possível determinar a intensidade relativa de ionização das contribuições ressonante (I_r) e directa (I_d), obtendo o espectro de fotoelectrões (ou espectro EIC – ver abaixo) para a energia dos fotões, respectivamente, relativa ao máximo da ressonância (ε_r) e para uma energia próxima mas que apenas envolva o processo de ionização directa ($\varepsilon_d \approx \varepsilon_r$).

O espectro de estado iónico constante, EIC (também descrito no Capítulo 3), permite a medida directa e contínua de um canal de ionização, fazendo a monitorização das alterações de intensidade de uma banda de fotoelectrões durante o varrimento da energia dos fotões. O espectro EIC é uma medida da secção eficaz parcial de fotoionização. Quando a energia do fotão coincide com a energia da transição para um estado autoionizado, o espectro de EIC pode apresentar uma estrutura discreta.

2.3.5 Regras de selecção para autoionização de átomos

As regras de selecção para as transições opticamente permitidas em átomos, assumindo que se verifica um acoplamento LS , são as seguintes [30]:

$$\Delta l = \pm 1 \text{ para o electrão envolvido na ressonância,}$$

$$\Delta L = 0, \pm 1, \text{ excepto } (L = 0 \leftarrow/\rightarrow L = 0),$$

$$\Delta S = 0,$$

$\Delta J = 0, \pm 1$, excepto ($J = 0 \leftarrow / \rightarrow J = 0$).

Além das regras acima, no caso da autoionização de um átomo, a paridade não deve ser alterada [31]. A paridade resulta do somatório dos valores individuais de l de todos os electrões e o seu valor pode ser par ou ímpar. A completa ausência de restrições para o valor de l do electrão livre frequentemente permite encontrar estados no contínuo, para os quais se verificam as regras de selecção de L , S e J , mas, nem sempre, a regra de paridade se verifica simultaneamente. No Capítulo 5 é apresentado um caso experimental particular, para o oxigénio atómico, em que a aproximação LS perde validade.

2.3.6 Distribuição angular dos fotoelectrões

A distribuição angular dos fotoelectrões emitidos por um conjunto de moléculas ou átomos, sob incidência de um feixe de radiação, é influenciada pelo grau de polarização da radiação ionizante, orientação das moléculas ou átomos relativamente à radiação, excesso de energia entre a energia do fotão e a energia de ligação dos electrões nas suas orbitais e momento angular dos electrões libertados.

Yang mostrou que para um conjunto de partículas (átomos ou moléculas), livremente orientadas relativamente ao feixe de radiação incidente, a distribuição angular dos electrões extraídos, pode ser dada pelos termos pares de um polinómio em $\cos\theta$ de grau máximo $2l$, onde θ é o ângulo de emissão do electrão relativamente ao vector de polarização da radiação incidente e l é o momento angular transferido para as partículas alvo pelos fotões incidentes [32]. A não existência dos termos ímpares está relacionada com a conservação de paridade no processo [33]. Admitindo que o processo de fotoionização se dá dentro das regras de selecção de dipolo eléctrico ($h\nu < 100$ eV), ou seja $l = 1$, a distribuição angular de fotoelectrões é expressa por:

$$I(\theta) = A + B\cos^2\theta \quad \text{Eq. 2.16}$$

onde A e B são constantes. No entanto, a distribuição angular pode ser caracterizada por um único parâmetro da forma:

$$\beta = 2B/(3A+B) \quad \text{Eq. 2.17}$$

O parâmetro de assimetria β (ou parâmetro de distribuição angular) relaciona-se com a distribuição angular de fotoelectrões através da expressão:

$$I(\theta) \propto P_0^0 + \beta P_2^0 \cos \theta \quad \text{Eq. 2.18}$$

sendo $P_{0,2}^0$ polinómios de Legendre [$P_0^0 = 1$ e $P_2^0 \cos \theta = 3/2 \cos^2 \theta - 1/2$]. Então, a distribuição angular de fotoelectrões extraídos de átomos ou moléculas não polarizadas usando radiação linearmente polarizada é descrita pela secção eficaz diferencial, dada pela equação [34]:

$$\left[\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right]_{lin_pol.} = \frac{\sigma}{4\pi} \left[1 + \frac{3\beta}{2} \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) \right] \quad \text{Eq. 2.19}$$

Representado σ a secção eficaz total do processo de fotoionização e para que o seu valor para todos os valores de θ não seja negativo, o valor do parâmetro de assimetria está limitado ao intervalo $-1 \leq \beta \leq 2$. Cooper e Zare [34] desenvolveram uma expressão de β , relativa ao processo de fotoionização de átomos, que relaciona esta grandeza com o momento angular l do electrão no átomo antes da ionização, dentro das regras de selecção do acoplamento LS [35]:

$$\beta_{nl} = \frac{l(l-1)D_{l-1}^2 + (l+1)(l+2)D_{l+1}^2 - 6l(l+1)D_{l+1}D_{l-1} \cos(\delta_{l+1} - \delta_{l-1})}{(2l+1)[lD_{l-1}^2 + (l+1)D_{l+1}^2]} \quad \text{Eq. 2.20}$$

onde $(\delta_{l+1} - \delta_{l-1})$ é a diferença de fase e $D_{l\pm 1}$ representa o integral de dipolo radial

$$D_{l\pm 1} = \int_0^\infty R_{nl}(r)rR_{d\pm 1}(r)r^2 dr$$

entre a parte radial da orbital inicial onde se encontra o electrão, $R_{nl}(r)$, e os canais degenerados de emissão do fotoelectrão, $R_{d\pm 1}(r)$, com momento angular $l \pm 1$ [10,33].

Na Tabela 2.2 são apresentados alguns valores do parâmetro de assimetria, β , determinados por utilização da Eq. 2.20, para algumas ionizações atômicas.

Tabela 2.2 – Valores do parâmetro de assimetria, β , para algumas ionizações atômicas.

Ionização	β
$s \rightarrow p$	2
$p \rightarrow s$	0
$p \rightarrow d$	1
$d \rightarrow p$	0.2
$d \rightarrow f$	0.8

Comportamento análogo é observado para moléculas, ou seja, se uma orbital molecular é composta essencialmente de orbitais atômicas s , o valor de β deve ser próximo de 2 e o electrão emitido deve ter predominantemente um carácter p [7]. São esperados desvios significativos entre o valor experimental e o valor teórico de β , em sistemas onde o factor de correlação electrónica seja significativo e em processos ressonantes que decaiam por autoionização [36,37].

O valor do parâmetro β pode ser obtido experimentalmente, fazendo a medida de $I_\theta = (\partial\sigma/\partial\Omega)_\theta$ com o detector, relativamente à direcção de polarização da radiação, colocado em dois ângulos diferentes e aplicando a Eq. 2.19 (para radiação linearmente polarizada). Se um destes ângulos for o ângulo mágico, $\theta = 54^\circ 44'$, tem-se que o segundo polinómio de Legendre, $P_2(\cos\theta)$ é nulo e, neste caso, a secção eficaz diferencial é igual a secção eficaz integral ou seja teremos uma medida independente do parâmetro de assimetria. Então, se se fizerem medidas a $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 54^\circ 44'$ tem-se

$$R = \frac{I_0}{I_{54^\circ 44'}} = \frac{\frac{\sigma}{4\pi}(1+\beta)}{\frac{\sigma}{4\pi}} \Rightarrow \beta = R - 1 \quad \text{Eq. 2.21}$$

2.4 Aplicação de métodos de cálculo *ab initio* em fotoionização

Como tem sido realçado neste Capítulo, a fotoionização é um método poderoso de caracterização da estrutura electrónica de átomos, moléculas e iões. No entanto, a interpretação dos espectros de fotoelectrões de ultravioleta de moléculas poliatómicas é bastante complexa. A aplicação de métodos *ab initio* e de funcional de densidade para o cálculo das orbitais moleculares são meios importantíssimos de apoio às atribuições das bandas dos espectros de fotoelectrões de ultravioleta.

Nesta secção faz-se uma breve descrição dos diferentes métodos de cálculo usados para caracterizar as orbitais dos sistemas moleculares que são apresentados no Capítulo 4.

2.4.1 Método de campo autoconsistente de Hartree-Fock

Na base dos métodos de cálculo *ab initio* das orbitais moleculares está sempre a resolução da equação de Schrödinger independente do tempo [38]:

$$H\psi = E\psi \quad \text{Eq. 2.22}$$

onde H é o operador hamiltoniano, E é a energia e ψ é a função de onda, que depende das coordenadas de todas as partículas moleculares (núcleos e electrões). Ao conjunto de funções que satisfazem a equação Schrödinger chama-se funções próprias do operador H e os valores correspondentes de E são os valores próprios do operador, que representam as energias dos diferentes estados energéticos da molécula.

O método de campo autoconsistente (*SCF - Self Consistent Field*) de Hartree-Fock é um método numérico variacional usado para determinar a solução aproximada da equação de Schrödinger em sistemas de camada fechada. Este método inclui o efeito de troca electrónica e constitui o ponto de partida para outros métodos *ab initio*.

O método do campo autoconsistente de Hartree-Fock (HF) [39] foi inicialmente proposto por Hartree [40] e foi melhorado por Fock [41]. Este método foi aperfeiçoado por Roothaan, o qual tornou possível a sua aplicação a moléculas [42].

No método de HF são feitas algumas suposições que tornam possível a obtenção de soluções aproximadas da equação de Schrödinger. A primeira delas, já descrita na secção 2.2,

é a aproximação de Born-Oppenheimer, na qual se admite que os núcleos ocupam posições fixas na escala de tempo do movimento electrónico [17]. A outra suposição, subjacente ao método de HF, resulta do erro proveniente do uso de funções monoeléctricas. Nestas, supõe-se que cada electrão é apenas condicionado pelo potencial electrostático médio, criado pelos restantes electrões do sistema e do núcleo, e desprezam-se as interacções intereléctricas instantâneas. Deste modo, afecta-se os resultados de um erro, o erro de correlação, pelo facto de se ignorar a correlação que deva existir entre os movimentos electrónicos. Este erro pode ser definido para um dado sistema, como sendo a diferença entre a energia exacta não relativista desse estado e a energia HF correspondente. Todavia, a teoria de Hartree-Fock tem sido validada por se mostrar adequada à descrição do estado fundamental de muitos sistemas de camada fechada (ver por exemplo sistemas moleculares do Capítulo 4).

A equação de Schrödinger, Eq. 2.22, não tem solução exacta para átomos e moléculas maiores do que átomos com a estrutura electrónica do hidrogénio; por isso, é necessário introduzir algumas aproximações. Na aproximação de Born-Oppenheimer, as posições dos núcleos são consideradas fixas, relativamente à escala de tempo dos movimentos electrónicos, devido a elevada diferença de massas dos núcleos e dos electrões [17]. Esta aproximação permite a separação da função de onda total de uma molécula em movimento nuclear e electrónico, como indicado na Eq. 2.3. Admitindo que na escala de tempo do movimento electrónico os núcleos se mantêm estacionários a Eq. 2.22 pode ser simplificada, originando a equação de Schrödinger electrónica:

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad \text{Eq. 2.23}$$

A segunda simplificação é a aproximação de cada orbital molecular por uma função de onda monoeléctrica, λ_i , contendo simultaneamente a descrição espacial ϕ_i e de spin s_i (só pode tomar os valores α ou β respectivamente se $s_i = 1/2$ ou $s_i = -1/2$), da forma: $\lambda_i = \phi_i \cdot s_i$. Estas spin-orbitais constituem um conjunto ortonormalizado de funções, i.e.

$$\begin{aligned} \iiint \lambda_i \lambda_j dx dy dz &= 0 \quad i \neq j \\ \iiint \lambda_i \lambda_i^* dx dy dz &= 1 \end{aligned} \quad \text{Eq. 2.24}$$

A função de onda electrónica total do sistema deve ser anti-simétrica relativamente a qualquer troca de par de electrões para se verificar o princípio de exclusão de Pauli [43]. Nestas condições, a função de onda electrónica total de um sistema envolvendo N electrões pode ser escrita usando apenas um determinante de Slater [44]:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \lambda_1(1) & \lambda_2(1) & \dots & \lambda_N(1) \\ \lambda_1(2) & \lambda_2(2) & \dots & \lambda_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \lambda_1(N) & \lambda_2(N) & \dots & \lambda_N(N) \end{vmatrix} \quad \text{Eq. 2.25}$$

sendo $1/\sqrt{N!}$ o factor de normalização.

O hamiltoniano electrónico molecular pode, em unidades atómicas, escrever-se da seguinte forma:

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i<j} \sum_j \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{Eq. 2.26}$$

onde i e j se referem a electrões e α é referente aos núcleos. Nesta equação, o primeiro termo é o operador de energia cinética dos electrões, o segundo termo é um operador de energia potencial que representa a atracção electrão-núcleo, o último termo é um operador de energia potencial relativo à interacção electrão-electrão. No hamiltoniano electrónico, H_e , relativamente ao hamiltoniano de descrição completa do sistema, é omitido o termo $\sum (Z_{\alpha} Z_{\beta} / R_{\alpha\beta})$ que é o operador de energia potencial da interacção entre os núcleos. A contribuição das interacções núcleo-núcleo para a energia total pode ser considerada no final do cálculo.

O hamiltoniano electrónico pode ser subdividido numa parte envolvendo apenas um electrão, $\sum_i H_i$, e outra envolvendo dois electrões, $\sum_{i<j} \sum_j \frac{1}{r_{ij}}$, ou seja:

$$H_e = \sum_i H_i(\mathbf{l}) + \sum_{i<j} \sum_j \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{Eq. 2.27}$$

sendo

$$H_i(1) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad \text{Eq. 2.28}$$

2.4.1.1 Método variacional

O método variacional é usado no procedimento iterativo adoptado pelo processo de SCF de HF [45]. Neste, considera-se que uma função de onda adequada de um sistema, ψ_i , com o operador hamiltoniano H deva satisfazer a equação:

$$H\psi_i = E_i\psi_i \quad \text{Eq. 2.29}$$

Uma função de onda de teste, ψ_{teste} , pode ser escrita como uma combinação linear de funções de onda adequadas, ψ_j , do hamiltoniano:

$$\psi_{teste} = \sum_j a_j \psi_j \quad \text{Eq. 2.30}$$

onde a_j são os coeficientes variacionais.

Se a função de onda do estado fundamental, ψ_0 , é usada na Eq. 2.22 e se se multiplicar ambos os membros por ψ_0^* , obtém-se da integração sobre todo o espaço e por rearranjo a expressão da energia exacta do estado fundamental, E_0 :

$$E_0 = \frac{\int \psi_0^* H \psi_0 d\tau}{\int \psi_0^* \psi_0 d\tau} \quad \text{Eq. 2.31}$$

O valor para a energia aproximada E_{teste} , pode ser calculado de forma semelhante:

$$E_{teste} = \frac{\int \psi_{teste}^* H \psi_{teste} d\tau}{\int \psi_{teste}^* \psi_{teste} d\tau} \quad \text{Eq. 2.32}$$

Substituindo a Eq. 2.29 na Eq.2.31 e combinando com a equação 2.30 tem-se:

$$E_{teste} - E_0 = \frac{\sum_j a_j^* a_j (E_j - E_0)}{\sum_j a_j^* a_j} \quad \text{Eq. 2.33}$$

O valor E_0 é o valor próprio mais baixo possível e por isso $E_j - E_0 \geq 0$. Então, como também $a_j^* a_j \geq 0$, o valor próprio para o sistema é maior do que a energia exacta do estado fundamental. Na prática o valor de E_{teste} é minimizado no processo interactivo para se obter melhor estimativa da energia do estado fundamental.

2.4.1.2 Sistemas de camada fechada

No modelo mais simples, que pode ser adoptado para a função de onda ψ , em sistemas de camada fechada, admite-se que as spin-orbitais têm uma simetria espacial bem definida e que ocorrem aos pares, isto significa, que cada orbital ϕ_i está associada a duas funções de spin diferentes, ou seja a $\phi_i\alpha$ e $\phi_i\beta$. Estas restrições impostas às spin-orbitais permitem estabelecer simetria espacial e de spin no determinante de Slater, Eq. 2.25.

A energia total de uma molécula de camada fechada com N electrões pode ser expressa por [46]:

$$E_e = 2 \sum_i^{N/2} I_i + \sum_i^{N/2} \sum_j^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad \text{Eq. 2.34}$$

onde os índices i e j representam as orbitais espaciais; I_i é a energia de um electrão na orbital i . J_{ij} e K_{ij} são respectivamente o termo de Coulomb e o termo de troca. Estes dois termos podem ser representados pelos integrais seguintes:

$$J_{ij} = \iint \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) d\tau$$

$$K_{ij} = \iint \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1) \phi_i(2) d\tau \quad \text{Eq. 2.35}$$

Usando o método variacional pode-se calcular a energia electrónica de uma estrutura de camada fechada. A energia calculada é sempre maior ou igual à energia exacta do sistema. A

melhor função de onda da molécula é determinada através do cálculo do valor de E_e da Eq. 2.34 para conjuntos ortogonais sucessivos de orbitais espaciais de teste até se encontrar o valor mais baixo de energia electrónica. No processo de minimização do valor de E_e da Eq. 2.34, usa-se o método de Lagrange de multiplicadores indeterminados impondo o seguinte constrangimento das orbitais espaciais $S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau = \delta_{ij}$, sendo δ_{ij} o delta de Kronecker. Isto conduz-nos às equações de HF [46], equações monoeléctricas da forma:

$$F(1) \phi_i(1) = \varepsilon_i \phi_i(1) \quad \text{Eq. 2.36}$$

onde ε_i e $\phi_i(1)$ são respectivamente a energia e a função de onda da orbital i . $F(1)$ representa o operador de Fock

$$F(1) = H_i(1) + \sum_j [2J_j(1) - K_j(1)] \quad \text{Eq. 2.37}$$

$J_j(1)$ e $K_j(1)$ são os operadores de Coulomb e de troca. O segundo termo desta equação, representa o valor médio do potencial de Coulomb e de troca sentido pelo electrão (1) devido a todos os outros electrões.

A resolução das equações de HF é feita por iteração. Inicialmente, é feita uma estimativa das orbitais e é determinado um operador de Fock. Então, a resolução da Eq. 2.36 para todos os electrões dá-nos um novo conjunto de orbitais que são comparadas com as iniciais. O processo é repetido até se verificar que não ocorre modificação entre as orbitais (ϕ_i) iniciais e finais ou até não haver alteração da energia total, dentro de uma margem de tolerância pré-definida para iterações sucessivas. Este método é designado método de campo autoconsistente (SCF).

A aplicação da Eq. 2.36 à resolução de sistemas moleculares, levou Roothaan a propor que as orbitais espaciais, ϕ_i , se pudessem exprimir como uma combinação linear de um conjunto de funções de base, χ_μ , linearmente independentes:

$$\phi_i = \sum_{\mu}^n c_{i\mu} \chi_{\mu} \quad \text{Eq. 2.38}$$

onde os $c_{i\mu}$ são parâmetros variacionais.

As funções de base, χ_μ , são um conjunto predefinido de funções monoelectrónicas, que sendo centradas em cada núcleo se assemelham a orbitais atómicas (LCAO - *linear combination of atomic orbitals*); é neste procedimento que se baseia o método Hartree-Fock-Roothaan [42]. Da substituição da Eq. 2.38 na Eq. 2.36 e com algum tratamento matemático, obtêm-se as equações seculares de Roothan-Hall [42]:

$$\sum_{\mu} c_{i\mu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad \mu, \nu = 1, 2, \dots, M \quad \text{Eq. 2.39}$$

onde

$$F_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | F | \chi_\nu \rangle$$

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu^* \chi_\nu d\tau$$

$S_{\mu\nu}$ é o integral de sobreposição entre as funções de base χ_μ e χ_ν e M é o número total de funções de base. A solução não trivial da Eq. 2.39 impõe que:

$$\det|F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}| = 0 \quad \text{Eq. 2.40}$$

A solução desta equação permite determinar as energias das orbitais ε_i . Os valores dos coeficientes $c_{i\mu}$ podem ser calculados para cada ε_i com base na Eq. 2.39.

Também, as equações de Hartree-Fock-Roothaan só podem ser resolvidas iterativamente. Este processo é designado por método LCAO-SCF. Neste processo, o operador F é definido em termos das funções de base, que são escolhidas no início do cálculo. Inicialmente, os coeficientes são estimados e o operador de Fock de teste é calculado. Então, a Eq. 2.40 é resolvida obtendo-se os valores de ε_i e, para cada um dos seus valores, o $c_{i\mu}$ é re-determinado. O processo é repetido até a energia total, os valores próprios ε_i ou os vectores próprios $c_{i\mu}$ convergirem.

Uma melhor descrição das orbitais moleculares é obtida se se utilizar uma função de base de maior dimensão. O uso de uma base de elevada dimensão conduz, no limite, a uma solução próxima da exacta, a qual é chamada limite de HF. Mas, na prática o conjunto de base tem de ser truncado para ser possível a realização do cálculo. A escolha da base é portanto um dos factores de maior influência na qualidade dos cálculos.

2.4.1.3 Sistemas de camada aberta

Para a determinação da energia total em sistemas de camada aberta, onde existem electrões desemparelhados, podem usar-se duas diferentes abordagens: o método de HF de spin restrito (RHF - *restricted* Hartree-Fock) ou o método não restrito de HF (UHF - *unrestricted* Hartree-Fock).

No método RHF usa-se apenas um conjunto de orbitais moleculares na descrição do sistema, podendo cada orbital estar ocupada com um ou dois electrões (de spin diferente). Em geral, a função de onda do sistema de camada aberta é representado por uma combinação linear de determinantes restritos.

A energia da molécula de camada aberta pode ser constituída por três termos correspondentes, respectivamente, à energia total do sistema de camada fechada (conjunto de orbitais duplamente ocupadas), a energia total da camada aberta (conjunto de orbitais com apenas um electrão) e à interacção entre as duas partes [47]:

$$E = 2 \sum_k I_k + \sum_{k,l} (2J - K)_{kl} + f \left[2 \sum_m I_m + f \sum_{m,n} (2aJ - bK) + 2 \sum_{k,m} (2J - K)_{km} \right] \text{ Eq. 2.41}$$

k e l são referentes às orbitais moleculares da estrutura de camada fechada, m e n são relativos às orbitais moleculares da estrutura de camada aberta e $I_{k,m}$ são os integrais monoelectrónicos. Os coeficientes de acoplamentos a e b são constantes que dependem do estado de spin da estrutura de camada aberta e f é a fracção de ocupação da estrutura da camada aberta.

O método de minimização da energia total por variação das orbitais moleculares para uma estrutura de camada aberta é bastante mais difícil do que para sistemas de camada fechada. Isto, devido às condições de energia serem diferentes quando se descrevem orbitais ocupadas com um ou dois electrões e à necessidade de manter a ortogonalidade entre estas, durante o processo de optimização variacional. Estas condições são alcançadas por partição do método de HF [48]. Neste método, o conjunto de funções de base de orbitais moleculares é particionado em sub-espacos e a optimização de energia dentro de cada sub-espaco é sucessivamente realizada. O espaco é dividido em orbitais moleculares ocupadas com um electrão, com dois electrões e orbitais virtuais ou desocupadas. O principal problema, neste processo de minimização da energia total, é dividir o espaco total em três sub-espacos mutuamente ortogonais, de modo que a energia electrónica seja estacionária relativamente a pequenos desvios nas partições dos sub-espacos [49].

O outro método usado em sistema de camada aberta, é o método de spin não restrito de HF, UHF [50,48]. Neste método, os electrões α e β são descritos por conjuntos de orbitais espaciais independentes. Os dois conjuntos de orbitais moleculares são definidos por dois conjuntos de coeficientes apesar de usarem o mesmo conjunto de funções de base, χ_μ .

$$\begin{aligned}\phi_i^\alpha &= \sum_\mu c_{i\mu}^\alpha \chi_\mu \\ \phi_i^\beta &= \sum_\mu c_{i\mu}^\beta \chi_\mu\end{aligned}\tag{Eq. 2.42}$$

Cada conjunto de coeficientes é variado independentemente e com eles podem ser generalizadas as equações Roothaan-Hall UHF (um grupo de funções para electrões α e outro para electrões β).

A energia total electrónica do UHF SCF deverá ser mais baixa do que a energia RHF SCF, pois, no primeiro método, são consideradas variações independentes das partes espaciais de todas as spin-orbitais envolvidas. No entanto, as funções de onda de UHF têm a desvantagem de não serem definidas as funções próprias do operador de spin total S^2 , mas apenas as funções próprias do operador S_z [48]. Então, a função de onda de UHF, com um electrão desemparelhado, talvez não possa ser considerada simplesmente como estado dobleto, mas talvez seja contaminado por estados com multiplicidade de spin mais elevada. O grau de contaminação pode ser avaliado por comparação do valor encontrado para o operador S^2 com o valor esperado para o estado de spin puro. A função de onda de UHF é considerada uma boa aproximação se o valor $\langle S^2 \rangle$ estiver dentro de uma margem de 10% do valor esperado (0.75 para estados dobletos). Normalmente, no estudo de sistema de camada aberta usam-se as funções de onda de RHF devido aos problemas de contaminação das funções de onda de UHF.

2.4.1.4 Teorema de Koopmans e energia de ionização

A informação mais importante que pode ser obtida nos cálculos *ab initio* de aplicação directa na espectroscopia de fotoelectrões é a energia das orbitais moleculares. O teorema de Koopmans estabelece o meio para relacionar directamente as energias das orbitais moleculares de um sistema de camada fechada com as energias de ionização vertical (EIV) [6,8,11]. O teorema propõe que a EIV da i -ésima orbital é aproximadamente igual ao módulo da

energia da orbital ε_i , obtida do cálculo de HF. O problema associado com esta aproximação deriva de serem desprezadas as alterações de correlação e reorganização electrónica que ocorrem com a ionização. Normalmente, os resultados desta aproximação apresentam muito bom ajuste com os valores experimentais (ver Capítulo 4), devido aos efeitos de correlação e de reorganização tenderem a cancelar.

O efeito de reorganização no valor da energia de ionização pode ser tomado em consideração determinando a energia de ionização pela diferença entre a energia total HF da estrutura neutra e do catião [46]. No entanto, a compensação do efeito de correlação não pode ser conseguida pelo método HF. São, de seguida, descritos vários métodos em que esse efeito é considerado.

2.4.2 Correlação electrónica

No método de HF, assume-se que cada electrão interage com todos os outros através de um potencial médio, o que não representa as interacções instantâneas entre os electrões do sistema. O efeito de correlação electrónica pode ser tratado usando métodos de interacção de configurações, Møller-Plesset e funcional de densidade, que irão agora ser descritos.

A energia de correlação electrónica de uma molécula, E_{corr} , é definida como a diferença entre a energia exacta não relativista, valor próprio da equação de Schrödinger, E_0 , e a energia limite de HF, E_{HF} .

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF} \quad \text{Eq. 2.43}$$

O efeito de correlação pode ser separado em efeito dinâmico e não-dinâmico. A correlação dinâmica é pouco dependente da estrutura e ocorre quando existe excitação para uma orbital de pequena contribuição para a função de onda do sistema no estado fundamental. A correlação não-dinâmica ocorre quando os estados estudados têm valores de energia semelhantes e existe interacção entre ambos, i.e. este tipo de correlação surge da degenerescência das configurações envolvendo as orbitais de valência [51].

2.4.2.1 Interação de configurações

O método de interação de configurações (CI) é um método *ab initio* que permite um tratamento da correlação electrónica [52]. Neste, a função de onda electrónica total do sistema tem uma distribuição electrónica muito mais flexível e pode ser descrita como uma expansão em termos dos determinantes de Slater (Eq. 2.25), representando todas as configurações electrónicas possíveis do sistema:

$$\psi = \sum_k A_k \Delta_k \quad \text{Eq. 2.44}$$

Nesta função, cada determinante é construído por substituição, no determinante de HF previamente calculado, de uma ou mais orbitais ocupadas por orbitais virtuais. O determinante Δ_0 representa a configuração do estado fundamental do sistema, obtido pelo cálculo Hartree-Fock, e os restantes determinantes Δ_k ($k > 0$) representam as configurações excitadas do sistema. Os coeficientes desta expansão, A_k , da função de onda e os respectivos valores próprios são otimizados pelo método variacional.

O principal problema na aplicação deste método é a escolha das configurações electrónicas a incluir na expansão da função de onda, uma vez que o cálculo envolvendo a função de onda na sua totalidade seria muito dispendioso ou mesmo impraticável para sistemas moleculares como os envolvidos neste estudo. Assim, na prática, o cálculo de interação de configurações é limitado, dado que, a expansão, representada na Eq. 2.44, é necessariamente truncada em alguma ordem.

2.4.2.2 Método da perturbação de Møller-Plesset

O método de Møller-Plesset (MP), baseado na teoria das perturbações, é um outro processo de tratamento da correlação electrónica [53]. Este método acrescenta, também, níveis excitados à teoria de HF, não de uma forma iterativa, mas, correspondendo estes à introdução de uma pequena perturbação na configuração exacta do estado fundamental. Desta forma, o hamiltoniano do sistema é

$$H = H_0 + \lambda V \quad \text{Eq. 2.45}$$

representando V uma perturbação aplicada ao hamiltoniano exacto do sistema, H_0 , enquanto o valor do parâmetro λ , que pode variar de 0 até 1, indica a introdução da perturbação no sistema. A perturbação manifesta-se, também, na função de onda e na energia do sistema, normalmente, estas podem ser expressas em séries de potências do parâmetro λ .

$$\begin{aligned}\psi &= \psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \dots \\ E &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots\end{aligned}\tag{Eq. 2.46}$$

com

$$\psi^{(i)} = \frac{1}{i!} \left(\frac{\partial^i \psi}{\partial \lambda^i} \right)_{\lambda=0} \quad e \quad E^{(i)} = \frac{1}{i!} \left(\frac{\partial^i E}{\partial \lambda^i} \right)_{\lambda=0} \quad i = 1, 2, \dots\tag{Eq. 2.47}$$

Neste cálculo, $E^{(0)}$ é a soma das energias de todas as orbitais ocupadas, $E^{(0)} + E^{(1)}$ (quando $\lambda = 1$) representa a energia HF (dado que $H_0 + V$ é o hamiltoniano completo) e, $E^{(2)}$ representa a primeira perturbação da energia do sistema, e tem sempre um valor negativo.

A correlação por este método é formulada após a introdução completa da perturbação, ou seja quando $\lambda = 1$, truncando as séries em alguma ordem acima da primeira ordem. O cálculo MP2, por exemplo (correspondente a truncar as séries na segunda ordem), representa uma melhoria de tratamento de correlação, comparativamente com o HF, dado que a energia do sistema baixa em consequência do valor de $E^{(2)}$. Normalmente, para um dado sistema, o cálculo MP2 prevê uma energia mais baixa que o cálculo de interacção de configurações da mesma ordem. Todavia, como o método de Møller-Plesset não é variacional, este comportamento comparativo da correlação pode não se verificar para ordens mais elevadas.

2.4.2.3 Método do funcional de densidade

Na teoria do funcional de densidade (DFT) a estratégia para modelar a correlação electrónica é a construção do funcional de densidade electrónica. Hohenberg e Kohn demonstraram que a energia do estado fundamental e a sua densidade exacta podem ser determinadas a partir de um único funcional, usando o método variacional [54]. Todavia, neste trabalho, os autores não indicam a forma exacta deste funcional. Kohn e Sham ultrapassaram

esse problema sugerindo a partição da energia electrónica do funcional nos seus vários termos [55]:

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad \text{Eq. 2.48}$$

onde E^T é o termo de energia cinética electrónica, E^V inclui os termos de descrição da energia potencial de atracção núcleo-electrão e a repulsão entre pares de núcleos, E^J é o termo de repulsão electrão-electrão e E^{XC} inclui as restantes interacções electrão-electrão e é designado como termo de troca-correlação. A soma dos três primeiros termos, $E^T + E^V + E^J$ correspondem à energia clássica para uma distribuição de carga ρ , o termo E^{XC} considera a energia de troca originada pela anti-simetria da função de onda (também formulada no método HF) e a correlação dinâmica do movimento individual dos electrões. Normalmente, o termo E^{XC} é dividido em duas partes, referentes à troca e à correlação de interacções do mesmo spin e de mistura de spin, como se mostra:

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad \text{Eq. 2.49}$$

sendo E^X e E^C , respectivamente, os funcionais de troca e de correlação.

Os métodos DFT são definidos pela associação de um funcional de troca a um funcional de correlação, é o caso do funcional BLYP, onde se junta um funcional de troca de Becke [56] a um funcional de correlação de Lee, Yang e Parr [57]. Becke tem considerado funcionais que incluem uma mistura de permuta electrónica formulada com base nos métodos HF e DFT, juntamente com a correlação DFT, originando funcionais híbridos:

$$E_{\text{Híbrido}}^{XC} = C_{HF} E_{HF}^X + C_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad \text{Eq. 2.50}$$

sendo C_{HF} e C_{DFT} constantes. O método B3LYP é um exemplo deste tipo de funcional [58]. Diferentes funcionais podem ser construídos variando os funcionais componentes de E_{DFT}^{XC} e ajustando os valores dos parâmetros C_{HF} e C_{DFT} .

Os funcionais expostos não são exactos e a sua adequação ao sistema considerado é realizada de forma iterativa, tal como no método do campo autoconsistente. Além da eficácia

no tratamento de correlação, o método DFT apresenta outra importante vantagem, comparativamente com os restantes métodos *ab initio*, que se traduz numa economia de tempo computacional e de espaço de memória de disco. No cálculo de um sistema com A funções de base, o tempo computacional usado é proporcional a A^3 em DFT, A^4 em HF e atinge A^5 em MP2.

2.4.3 Funções de base

A qualidade dos resultados obtidos nos cálculos *ab initio* vai depender não só das considerações de correlação electrónica, mas também do número e tipo de funções de base usadas. Em princípio, quanto maior for o número de funções χ_μ mais bem descritas serão as orbitais ϕ_i . Todavia, o número de funções utilizadas vai repercutir-se no tempo de cálculo. Esta é a razão de, inicialmente, se seleccionar um conjunto de funções de base mínimo, χ_μ , constituído apenas por uma função do tipo Slater, de tamanho fixo, por cada orbital ocupada no estado fundamental do átomo. A parte radial das funções de Slater tem a forma:

$$\chi_S = Nr^{n-1} \exp(-\zeta r) \quad \text{Eq. 2.51}$$

onde N é uma constante de normalização, n e ζ são parâmetros.

Todavia, a utilização destas funções no cálculo de integrais de troca e de repulsão, envolvendo diferentes centros atómicos numa molécula, é muito complexo e moroso. Por permitirem maior rapidez e eficiência de cálculo, frequentemente, as funções tipo Slater são substituídas por funções Gaussianas, da forma:

$$\chi_G = Nx^a y^b z^c \exp(-\alpha r^2) \quad \text{Eq. 2.52}$$

onde N é uma constante de normalização; a , b e c são inteiros e α é um parâmetros fixo. As funções Gaussianas têm a desvantagem de serem menos adaptadas à descrição das orbitais atómicas, e, para se obter uma precisão equivalente a uma só orbital de Slater, é necessário utilizar várias Gaussianas. Portanto, para a descrição de cada orbital usa-se uma função contraída de Gaussianas, da forma:

$$\chi_{\mu} = \sum_p d_{p\mu} \chi_G \quad \text{Eq. 2.53}$$

sendo as χ_G funções Gaussianas primitivas com coeficientes d_{μ} fixos.

As funções de base duplo zeta e triplo zeta são uma melhoria da base mínima, dado que, cada uma das orbitais atômicas ocupadas passa a ser descrita, respectivamente, por duas e três funções contraídas, de diferentes tamanhos [¹⁰⁶]. Este tipo de tratamento permite uma variação do tamanho da orbital. A introdução de polarização nas funções de base permite também considerar variações na forma de cada orbital. Este tratamento é conseguido por adição de orbitais com momento angular superior ao estritamente necessário para a descrição do estado fundamental de cada átomo isolado. As funções polarizadas podem ser aplicadas apenas aos átomos pesados ou serem também extensíveis aos átomos de hidrogénio. Em sistemas onde os electrões se encontram relativamente afastados dos núcleos, podem-se utilizar funções difusas (com maior grau de polarização) para melhor descrição das orbitais correspondentes.

Capítulo 3 Instrumentação

3.1 Introdução

A descrição dos equipamentos usados para o estudo de intermediários reactivos, formados na decomposição térmica das azidas, e dos átomos e radicais é feita neste Capítulo.

A técnica experimental mais usada é a espectroscopia de fotoelectrões de ultravioleta. Na aplicação desta técnica são usados dois tipos de instrumentos. O espectrómetro de fotoelectrões de ultravioleta de deflexão simples é unicamente usado para a caracterização das propriedades electrónicas das moléculas, produtos intermediários e dos seus produtos de decomposição. O espectrómetro usado ao longo deste estudo faz parte dos equipamentos do Grupo de Fotoionização, liderado pela Prof. Doutora Maria de Lourdes Costa, do Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

O espectrómetro de fotoelectrões de ultravioleta de campo retardado foi, na sua génese, especialmente construído para detecção de intermediários reactivos usando a radiação de sincrotrão. São descritos de forma breve os principais componentes de ambos os instrumentos: sistema de introdução da amostra, fonte de radiação, região de fotoionização, analisador, detector, electrónica de tratamento de sinal, sistema de bombeamento diferencial, blindagem de campo magnético externo. Apresenta-se a fonte de radiação de sincrotrão usada em parte do trabalho, nomeadamente as características da radiação disponibilizada na estação de trabalho 4.2, também designada por estação de trabalho de polarização circular, do sincrotrão Elettra, em Itália. O espectrómetro usado no sincrotrão é pertença do Grupo de Fotoionização da Universidade de Southampton. A preparação das experiências é realizada em Southampton usando a radiação da fonte de He I. Antes de cada período de radiação o espectrómetro é desmontado em Southampton e transportado para Trieste, via terrestre. Tipicamente, são usados três dias antes do período de concessão de radiação de sincrotrão para montar todo o equipamento de suporte de vácuo e da electrónica do espectrómetro, limpeza e preparação das superfícies internas da câmara de ionização, lentes e analisador,

alinhar os componentes do espectrómetro e verificar a electrónica de aquisição. No primeiro dia de concessão, é usada radiação no visível para alinhar o espectrómetro com a estação de trabalho, após o que a zona de ligação entre ambos é posta sob aquecimento para desgasificação por um período de vinte e quatro horas. Nos dias seguintes fazem-se calibrações do monocromador e do espectrómetro, antes de se iniciar o estudo dos sistemas de interesse. Após o período de concessão de radiação o espectrómetro é novamente desmontado e reencaminhado para Southampton.

A radiação de sincrotrão por ser facilmente sintonizável numa larga banda de energia na região de ultravioleta até 35 eV, o que torna possível, para além do registo de contagens de electrões em função da energia cinética, observar a variação de intensidade de cada banda do espectro com a variação de energia dos fotões. As características de polarização da fonte de sincrotrão da estação de trabalho 4.2 e a possibilidade de rotação do analisador do espectrómetro permitem registar espectros com resolução angular.

A investigação da decomposição térmica de moléculas é complementada por espectroscopia de infravermelho das moléculas e dos seus produtos isolados em matriz de azoto arrefecida a 12 K. No final do Capítulo são efectuadas breves descrições do aparelho de matriz sólida de gás e do espectrómetro de infravermelho usados.

3.2 Espectrómetro de fotoelectrões de ultravioleta

O espectrómetro de fotoelectrões de ultravioleta é composto de diversas partes que são identificadas no diagrama de blocos da Figura 3.1 [7,8,59]. As espécies de curto tempo de vida médio são preparadas no interior do sistema de introdução de amostras e daí são transferidas para a região de fotoionização [60]. Nesta região ocorre a interacção da radiação de ultravioleta proveniente da fonte de fotões com os átomos ou moléculas da amostra, resultando na sua ionização. Alguns dos fotoelectrões produzidos entram no analisador de energia onde são separados de acordo com as energias cinéticas. Os electrões que atravessam o analisador são detectados num detector multiplicador de electrões, tipo canaltrão. A obtenção do espectro de fotoelectrões das amostras em estudo é feita pela electrónica de tratamento e registo de sinal. O espectrómetro é operado no regime de alto vácuo para garantir que as contribuições de gás residual sejam mínimas no espectro e assegurar que o percurso livre médio dos electrões seja superior à distância entre a região de fotoionização e a de detecção.

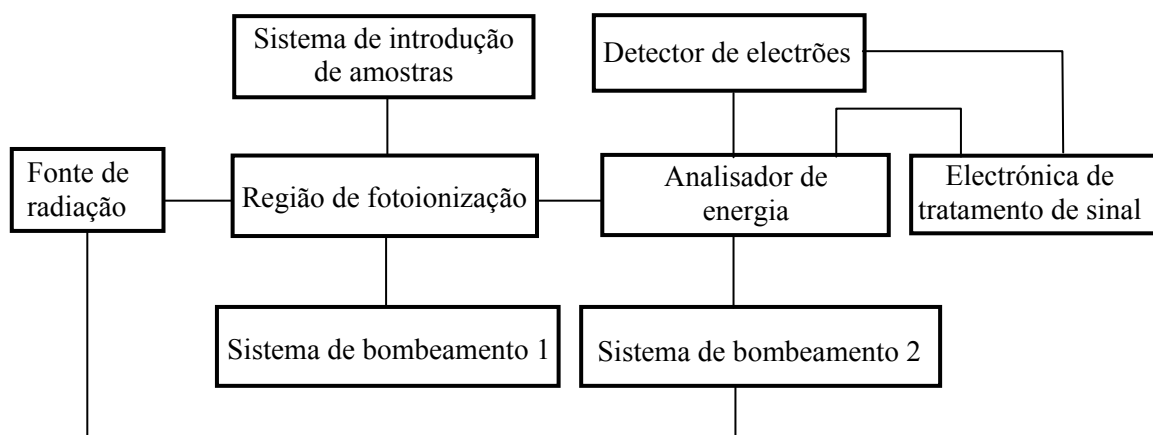


Figura 3.1 – Diagrama de blocos dos principais componentes do espectrómetro de fotoelectrões e da sua relativa interacção.

O espectrómetro foi construído em metais não magnéticos (alumínio e aço inox) e a sua estrutura é envolvida por um conjunto de bobinas de Helmholtz para evitar que a trajectória dos electrões seja modificada pela actuação de campos magnéticos externos. O possível efeito dos campos eléctricos externos é neutralizado dentro do espectrómetro por este ser construído em metal e se encontrar ligado ao potencial de “terra”.

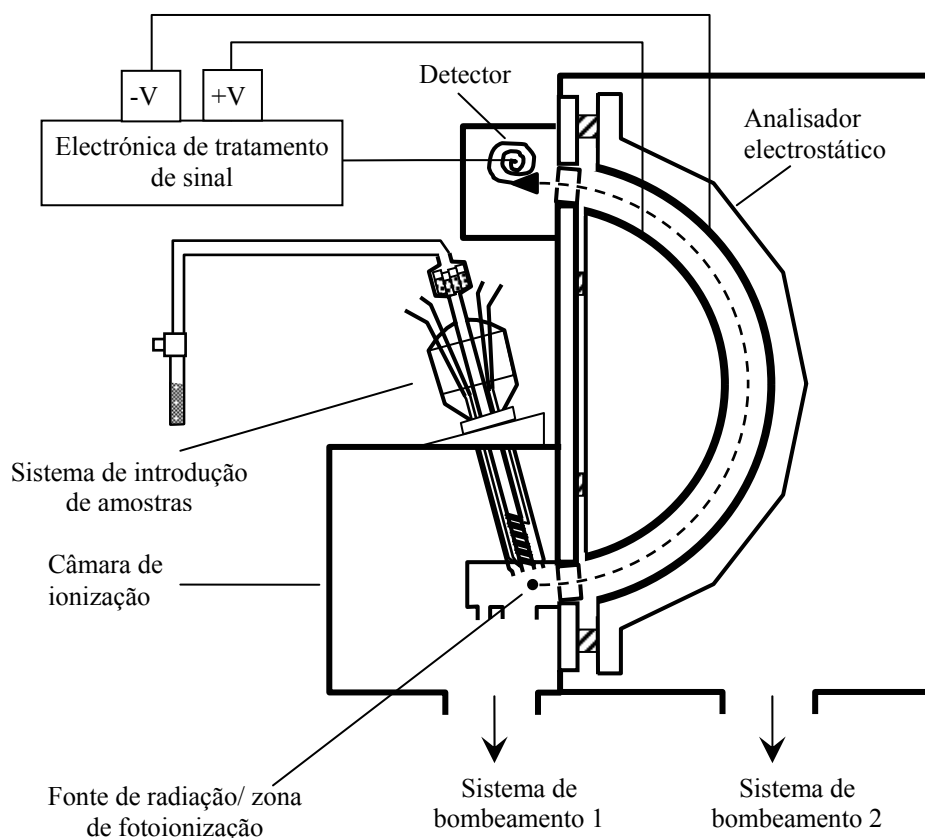


Figura 3.2 – Esquema do espectrómetro de fotoelétrons de ultravioleta de deflexão simples. A fonte de radiação localiza-se para trás da zona de fotoionização, num plano perpendicular ao do papel.

Neste trabalho são usados o espectrómetro de fotoelétrons de ultravioleta do grupo de Espectroscopia de Fotoelétrons do Centro de Física e Investigação Tecnológica (Cefitec), do Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa e os do Grupo de Fotoionização da Universidade de Southampton. Todos os espectrómetros usados neste trabalho foram projectados e construídos na Universidade de Southampton para o estudo de espécies com curto tempo de vida média [60,61]. No estudo de moléculas são usados equipamentos com analisador hemisférico de campo electrostático, em que a energia de passagem é igual à energia cinética dos electrões, designados por espectrómetros de deflexão simples. Para átomos e radicais é utilizado um espectrómetro mais recente, com analisador hemisférico de energia de passagem constante, designado por espectrómetro de campo retardado.

3.2.1 Sistema de introdução de amostras

O sistema de introdução é a parte do espectrómetro que permite a condução da amostra ou dos seus precursores, do exterior para o interior deste. Quando o objectivo é estudar as estruturas electrónicas de amostras estáveis utiliza-se como sistema de introdução um simples tubo de pirex para a condução do gás de amostra desde o exterior até à zona de ionização. O fluxo de amostra através do sistema de introdução é controlado por uma válvula de agulha, situada numa zona anterior àquele. O sistema de introdução tem ainda a função de confinar a região de ionização fazendo com que o feixe molecular atinja esta zona numa direcção, simultaneamente, perpendicular à fenda de entrada no analisador de energia e à fonte de radiação.

O sistema de introdução usado no estudo de amostras com tempo de vida média baixo, da ordem de 1 a 10 ms [⁶²], tem de ser melhorado para poder incorporar dispositivos de produção destas espécies *in situ* e em quantidade suficiente para tornar possível a sua observação por espectroscopia de fotoelectrões de ultravioleta, cujo limiar de detecção se situa entre 10^{10} - 10^{11} moléculas/cm³ [⁶¹]. Os métodos de produção das espécies estudadas são: pirólise do gás precursor por aquecimento resistivo e indução de radiofrequência; descarga de microondas, a 2.45 GHz, sobre uma mistura de um gás raro e de um precursor, e reacções átomo-molécula. Os sistemas de introdução desenvolvidos para este estudo vão ser diferenciados entre os usados no estudo de moléculas e os utilizados para átomos e radicais.

3.2.1.1 Sistema de introdução de moléculas

Nos estudos das diferentes moléculas com o grupo substituinte azida (-N₃), o sistema de introdução é construído em pirex, excepto as zonas sujeitas a maior aquecimento, as quais são de sílica. O sistema de introdução dispõe de um sistema de pirólise [⁶³]. O método mais frequentemente usado para decomposição térmica é o processo de aquecimento resistivo, que se baseia na dissipação de calor num condutor por efeito de Joule. A corrente que percorre o condutor é ajustada em função da temperatura desejada na zona de pirólise. A temperatura é medida com um sensor tipo termopar em contacto com o tubo que conduz o gás.

Na Figura 3.3 é mostrado um esquema do sistema de introdução construído para ser usado neste trabalho. A estrutura do sistema de introdução tem um comprimento total de 310 mm e na região de pirólise tem dois tubos cilíndricos concêntricos, cujos diâmetros externos do interior (I) e do exterior (II) são respectivamente 6 (diâmetro interno de 4 mm) e 15 mm. As

partes interior e exterior do sistema de introdução são ligadas via um bicone esmerilado, no qual, é usada uma gordura de vedação apropriada para vácuo. Na parte superior do sistema de introdução existe uma câmara de admissão, região de maior diâmetro, na qual podem ser colocados alguns capilares com amostras de baixa tensão de vapor. Esta câmara pode ser moderadamente aquecida (até 330 K), usando um enrolamento de fio de cobre no seu exterior (não está representado no esquema da Figura 4.8), alimentado por um transformador do tipo *variac*. O dispositivo de pirólise é montado em vácuo na zona entre os dois tubos e próximo da extremidade inferior do sistema de introdução. Aquele consiste numa bobina com cerca de 5 cm de comprimento em fio de tântalo, de duplo enrolamento, alimentada por uma fonte de potência e cuja temperatura é controlada por um termopar tipo K (*chromel-alumel*). A alimentação em potência do circuito e as ligações do termopar, para fora de vácuo, são realizadas através de dois pares de eléctrodos de tungsténio soldados no vidro. Por baixo do bicone a parte exterior do sistema de introdução é ligeiramente abaulada, para providenciar espaço para as ligações dos eléctrodos ao filamento e ao termopar. A dimensão inferior do sistema de introdução é restringida pela abertura superior na caixa envolvente à região de ionização; esta extremidade situa-se entre 1 a 3 cm acima do feixe de fotões. Para garantir que a introdução do feixe de moléculas na zona de ionização se faça perpendicularmente à fenda do analisador, o sistema de introdução é montado na câmara de ionização com uma inclinação de 15° em relação à vertical, dado que, o espectrómetro usado para o estudo de moléculas possui um analisador de 150°.

O gradiente de pressão fomenta a difusão das moléculas no interior do sistema de introdução da extremidade superior para a inferior. As amostras facilmente vaporizáveis são colocadas antes do sistema de introdução e o seu fluxo é controlado por uma válvula de agulha. Antes de se iniciar a admissão de amostras, estas são colocadas à temperatura de azoto líquido, e é realizado o bombeamento da atmosfera residual do balão que as contém. A câmara de admissão do sistema de introdução é usada para as amostras menos voláteis e, neste caso, o seu fluxo é controlado pela temperatura naquela. O sistema de introdução é usado também para conduzir até à região de ionização um gás de referência, inerte, e cujas bandas de ionização vão ser utilizadas na calibração do espectro (tipicamente árgon).

A decomposição térmica das moléculas é avaliada fazendo espectros com o sistema de pirólise a temperaturas sucessivamente mais elevadas até se atingir a decomposição completa e observando a variação da intensidade das bandas espectrais. A temperatura máxima possível do sistema de pirólise está relacionada com as perdas de resolução no espectro. Quando a corrente eléctrica atravessa o filamento de aquecimento são criados campos magnético

(parcialmente compensados pelo duplo enrolamento) e eléctrico que vão influenciar as trajectórias dos electrões produzidos no processo de fotoionização e causar a degradação da resolução do espectrómetro. A temperatura operacional máxima do sistema de aquecimento resistivo está limitada a cerca de 750-800 K.

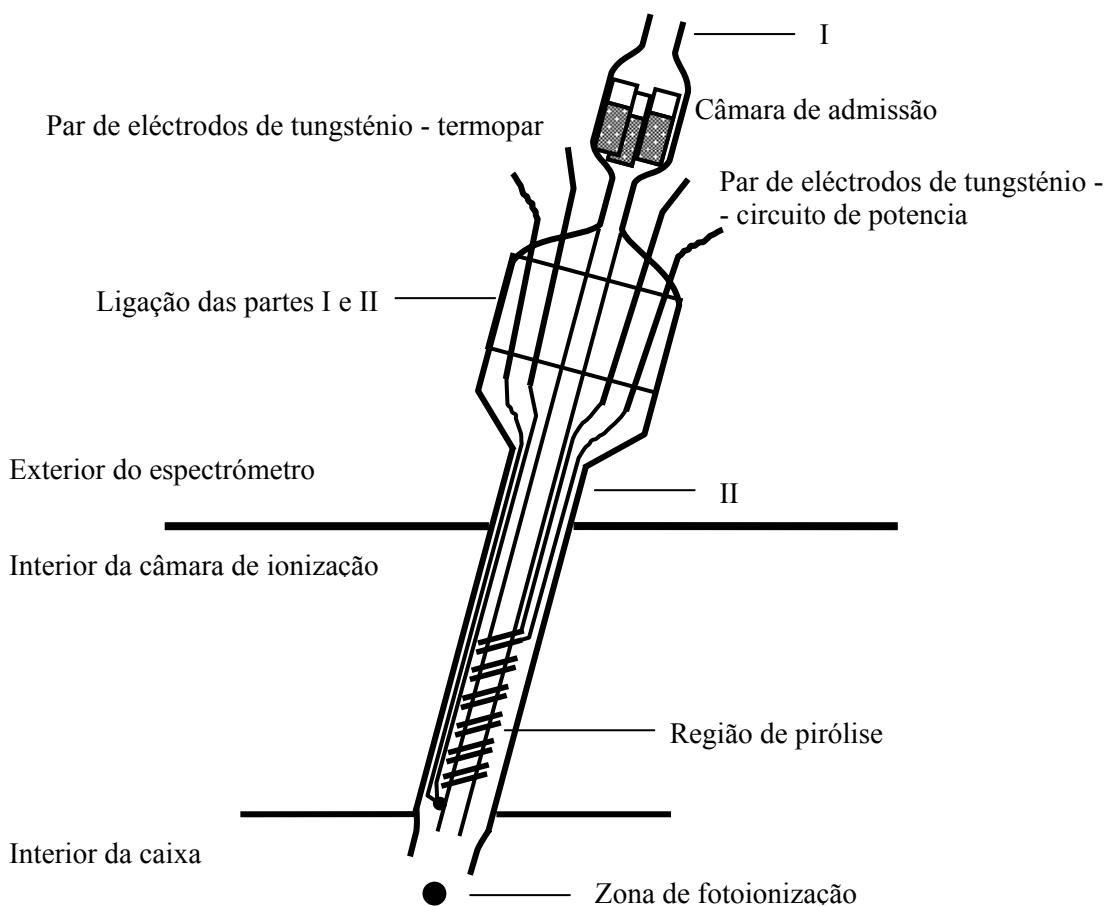


Figura 3.3 – Esquema do sistema de introdução usado para moléculas. Na região de pirólise a estrutura do sistema é constituída por dois tubos cilíndricos identificados por I e II.

A introdução de amostras sólidas ou líquidas pouco voláteis usando o sistema descrito acima não é praticável. O estudo destas amostras é realizado na Universidade de Southampton, com um diferente sistema de introdução, com o qual é possível atingir temperaturas de decomposição mais elevadas. Na concepção deste sistema de introdução é seguido um esquema análogo ao anteriormente apresentado, mas opta-se por montar toda a estrutura no interior da câmara de ionização; a amostra sólida é colocada na câmara de admissão quando o espectrómetro está à pressão atmosférica. Esta disposição apresenta duas importantes vantagens: diminui-se a distância entre a câmara de admissão e a zona de pirólise e, como todo o conjunto se encontra sob vácuo, o gradiente térmico na estrutura é menor. A

diminuição do fenómeno de condensação nas paredes torna possível a obtenção de espectros de amostras pouco voláteis, como é o caso do azidoacetato de etilo (ver Capítulo 4). O método de decomposição térmica por aquecimento resistivo não é suficientemente poderoso para possibilitar a pirólise total do azidoacetato de etilo, por isso, é usado um dispositivo de aquecimento por indução de radiofrequência. A temperatura operacional máxima do aquecimento por indução de radiofrequência é da ordem do 1500 K, sem prejuízo de resolução no espectrómetro [64].

3.2.1.2 Sistema de introdução de átomos e radicais

Na preparação de átomos e radicais, são usados diferentes sistemas de introdução, mas todos eles se baseiam na estrutura representada no esquema da Figura 3.4.

O sistema é constituído por dois tubos concêntricos e adicionalmente o tubo exterior tem um braço, identificado por II. No braço II pode ser montado uma cavidade de microondas para preparação da amostra ou de um seu precursor. O tubo interno identificado por I, tipicamente com 3 mm de diâmetro interior na sua parte inferior, é ajustado ao tubo externo de 12 mm através de uma borracha de vedação, permitindo modificar a distância de mistura identificada por III. Geralmente, utiliza-se o tubo I para introdução do composto mais estável, e o tubo II para o outro precursor. O sistema de introdução é maioritariamente em pirex, mas a parte do braço onde é colocada a cavidade de microondas é em alumina. A cavidade de microondas é constituída por uma estrutura metálica que envolve o tubo de alumina numa extensão de aproximadamente dois centímetros. A fonte de microondas é um Microtron 200 (*Electronon Medical Supplies Ltd.*).

A quantidade de espécies formadas na descarga de microondas que atinge a região de fotoionização (situada a cerca de 25 cm da região de descarga) é fortemente dependente do efeito de recombinação daquelas espécies no percurso e da estabilidade da descarga. O efeito de recombinação é menor quando se adiciona um gás inerte ao gás da amostra que se pretende dissociar. Experimentalmente verificou-se que usando um revestimento, no interior do sistema de introdução, com um material adequado a cada tipo de espécies formadas o efeito de recombinação é diminuído [65]. Por outro lado, a descarga de microondas, a 2.45 GHz e uma potência fixa da ordem 50 a 100 W, sobre um fluxo constante de gás é mantida por todo o período da experiência (vários dias). Para prevenir a rápida deterioração do revestimento na

cavidade de microondas esta é permanentemente arrefecida por um fluxo constante de ar comprimido. Para evitar que os electrões de baixa energia, produzidos na descarga, atinjam a região de ionização, o braço (II) do sistema de introdução é constituído por três curvas de 90°.

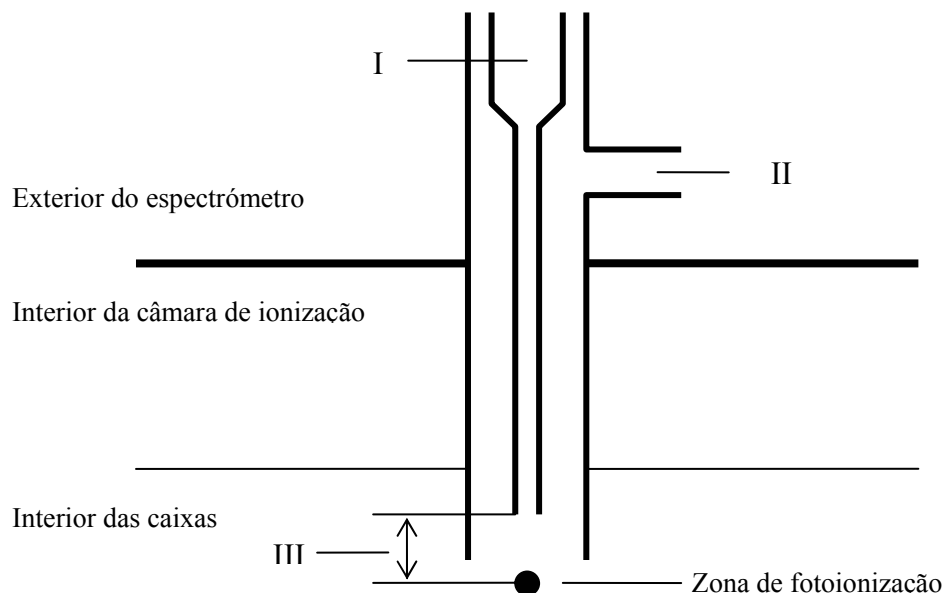
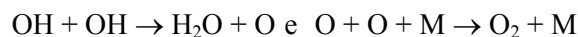


Figura 3.4 – Diagrama esquemático da estrutura base do sistema de introdução usado para preparar átomos e radicais. Os elementos mais significativos são: I – tubo interior usado para introduzir o precursor estável; II – braço do sistema de introdução por onde é introduzido o segundo precursor, o qual geralmente é gerado numa descarga de microondas; III – distância variável onde se misturam os precursores e se formam os intermediários reactivos.

Os métodos usados para produzir átomos e radicais são reacções de átomos rápidos com moléculas, e simples descarga de microondas. Por exemplo, para produção de OH faz-se reagir átomos de hidrogénio com a molécula de NO_2 , formando-se na reacção OH e NO, a uma taxa de $1.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, à temperatura ambiente [66]. Os átomos de hidrogénio são produzidos por descarga de microondas sobre um fluxo constante de uma mistura de hidrogénio molecular e hélio no braço (II) do sistema de introdução. Todas as superfícies interiores do sistema de introdução são revestidas com ácido fosfórico para reduzir a recombinação dos átomos de hidrogénio. O dióxido de azoto é adicionado à mistura $\text{H}_2/\text{H}/\text{He}$, aproximadamente 3 cm acima do feixe de fotões (III), usando o tubo interior ao sistema de introdução (I). São realizadas experiências preparatórias para determinar as pressões parciais e a distância de mistura (III) mais adequadas, por forma a maximizar as intensidades das bandas OH relativamente às bandas dos produtos das reacções secundárias:



As pressões parciais dos gases usados na preparação de OH, medidas acima da pressão base do espectrómetro ($\sim 3 \times 10^{-7}$ mbar), são $\Delta p(\text{NO}_2) = 2.6 \times 10^{-6}$ mbar e $\Delta p(\text{H}_2) = 1.7 \times 10^{-6}$ mbar. A pressão parcial de árgon é $\Delta p = 4.4 \times 10^{-6}$ mbar.

O método de produção de OD é semelhante ao de produção de OH, substituindo-se o H_2 por D_2 .

Os átomos de azoto e de oxigénio são produzidos por simples descarga de microondas. Nestes casos não é utilizado o tubo I. Para produção dos átomos de azoto (oxigénio) faz-se fluir uma mistura de azoto (oxigénio) molecular e hélio através da descarga de microondas no braço II. As superfícies internas do sistema usado na produção de azoto são revestidas a ácido fosfórico, e no sistema usado para a produção de oxigénio o revestimento é feito com ácido bórico.

3.2.2 Fonte de radiação

A obtenção de um espectro de fotoelectrões de ultravioleta necessita de uma fonte que providencie radiação de alta intensidade, a mais monocromática possível e com energia superior ao limiar de ionização das moléculas ou átomos em estudo. As fontes mais usadas na região ultravioleta são as de descarga em gases, sobretudo a fonte de He I. A radiação de sincrotrão constitui também uma importante fonte de fotões na região de ultravioleta, com melhores características de intensidade e monocromaticidade que as fontes de descarga em gases. Além disso, a energia da radiação de sincrotrão tem a possibilidade de ser ajustável, numa extensa região de energia.

3.2.2.1 Descarga de He I

As fontes de descarga em gases raros são muito usadas na zona de ultravioleta. As principais linhas de emissão de algumas das fontes com maior intensidade são sumariadas na Tabela 3.1 [^{67,68}].

Tabela 3.1 – Algumas fontes de fotoelectrões de ultravioleta de descarga de gás. São indicadas as designações das riscas de emissão, as energias, as transições que as originam e as intensidades relativas. Na coluna de intensidade quando não é inscrito qualquer valor significa que a intensidade é inferior a 1% da risca mais intensa da descarga (100%).

Gás	Risca	(eV)	Transição	Intensidade
Hélio (He II)	He II α	40.8138	2p \rightarrow 1s	100
	He II β	48.3718	3p \rightarrow 1s	10
	He II γ	51.0170	4p \rightarrow 1s	2
	He II δ	52.2416	5p \rightarrow 1s	
Hélio (He I)	He I α	21.2182	1s 2p \rightarrow 1s ²	100
	He I β	23.0872	1s 3p \rightarrow 1s ²	2
	He I γ	23.7423	1s 4p \rightarrow 1s ²	
	He I δ	24.0460	1s 5p \rightarrow 1s ²	
Neón (Ne I)	Ne I α	16.6710	2p ⁵ 3s \rightarrow 2p ⁶	15
	Ne I α	16.8482	2p ⁵ 3s \rightarrow 2p ⁶	100
Árgon (Ar I)	Ar I α	11.6237	3p ⁵ 4s \rightarrow 3p ⁶	100
	Ar I α	11.8282	3p ⁵ 4s \rightarrow 3p ⁶	50
Hidrogénio (H I)	H I α	10.1989	2p \rightarrow 1s	100
	H I β	12.0876	3p \rightarrow 1s	10
	H I γ	12.7482	3p \rightarrow 1s	1

A fonte de radiação usada neste trabalho é uma descarga dc (*direct current*) num capilar no qual flui hélio de elevada pureza (99.995%), a baixa pressão. Um diagrama esquemático da fonte usada é mostrado na Figura 3.5. A fonte consiste num capilar de quartzo, de 1 mm de diâmetro interno, em contacto com um eléctrodo em aço inox, ambos isolados das partes metálicas envolventes por um cilindro de nitreto de boro. Um fluxo permanente de água nos tubos de aço inox no espaço envolvente do capilar constitui o sistema de arrefecimento da fonte. É mantido um fluxo constante de hélio na fonte de He I. A descarga dc origina um plasma ao longo do capilar de quartzo. Neste, os átomos de gás são excitados e ao regressarem ao estado fundamental, emitem radiação com energia caracterizada pela diferença entre o estado excitado e o estado fundamental. Nas condições de operação, $P = 10^{-1}$ mbar, com uma tensão aplicada de 700 V e uma corrente de 50 mA, a descarga ressonante em hélio caracteriza-se pela risca He I α , que representa 98% da radiação produzida, com uma energia de 21.22 eV (584 Å), relativa à transição 1s2p (¹P₁) \rightarrow 1s² (¹S₀) [^{7,8}]. Daqui em diante, a risca

He I α será descrita simplesmente por He I. As outras riscas de baixa intensidade que surgem nesta fonte são He I β a 23.09 eV, He I γ a 23.74 eV e He I δ a 24.05 eV. Estas riscas podem contribuir para o aparecimento de bandas satélites de fotoelectrões de muito baixa intensidade comparativamente com as bandas relativas à risca de He I. Normalmente, não é usado um monocromador para suprimir as riscas de emissão de mais baixa intensidade porque isso tem como consequência a perda de intensidade da risca de emissão principal. Por outro lado, não existe nenhum material adequado para a separação da fonte de radiação da câmara de ionização, que não implique forte atenuação da intensidade da fonte. Assim, a fonte de radiação é inserida directamente na câmara de ionização e existe um bombeamento diferencial para evitar que o gás da fonte alcance aquela câmara. O bombeamento da fonte tem também a vantagem de minimizar a absorção de radiação de He I pelos átomos de hélio no estado fundamental, no percurso até à zona de ionização. A intensidade de fotões da fonte de He I não foi determinada ao longo deste trabalho, mas a intensidade típica deste tipo de fonte é de aproximadamente 10^{12} fotões/cm.s [8].

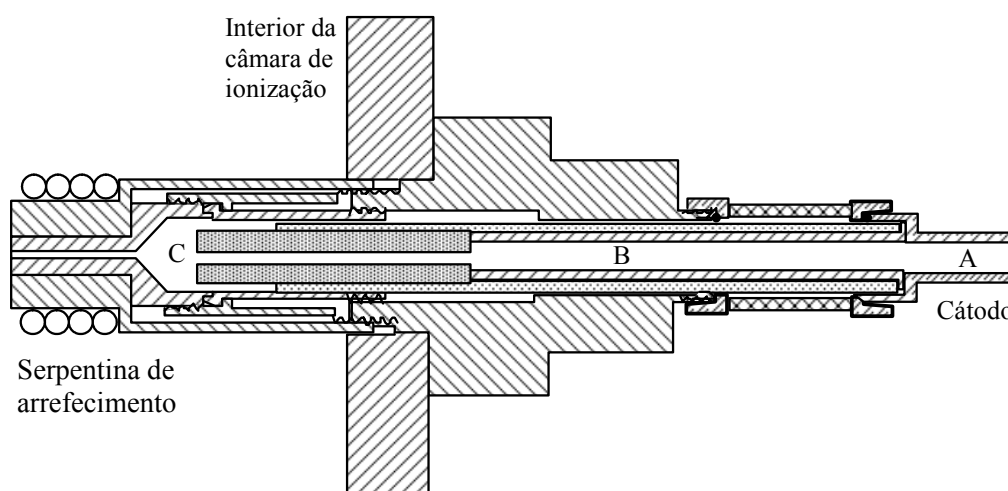


Figura 3.5 – Diagrama esquemático da fonte de descarga de sob baixa pressão de hélio para produção da risca de emissão He I: A – entrada de hélio e aplicação do potencial de descarga (tubo de aço inox); B – tubo de condução do gás, ao potencial do cátodo (em cobre e é isolado do espectrómetro por um tubo de nitreto de boro); C – capilar de descarga (quartzo).

A largura de banda da radiação também contribui para o alargamento de uma risca espectral. Os factores que contribuem para o alargamento do feixe de radiação são: a largura natural, o efeito de Doppler, os efeitos de auto-absorção e auto-reversão. A largura natural está relacionada com o tempo de vida do estado excitado do hélio, $1s2p$ (1P_1) e origina uma largura de energia de 1×10^{-5} eV. O alargamento de Doppler, devido aos movimentos dos átomos de hélio na fonte, tem um valor da ordem de 10^{-3} a 10^{-4} eV. O efeito de auto-absorção

provoca a diminuição da intensidade e da largura da banda de radiação devido à interacção do feixe de fótons no percurso para a câmara de ionização com átomos de hélio. O efeito de auto-reversão surge devido ao gradiente de temperatura no capilar de descarga. O plasma no centro de descarga é mais quente que lateralmente, de onde resulta que as emissões dos átomos localizados na zona central são parcialmente absorvidas pelos átomos laterais, mais frios. Os dois últimos efeitos podem originar uma largura de aproximadamente $1-2 \times 10^{-3}$ eV [69] e são, portanto, os mais significativos.

3.2.2.2 Radiação de Síncrotrão

A radiação de síncrotrão (RS) é emitida quando partículas carregadas (tipicamente electrões) são aceleradas radialmente, pela acção de campos magnéticos, dentro de um anel de acumulação sob condições de ultra-alto-vácuo, a velocidades próximas da velocidade da luz. A RS é uma fonte de intensidade elevada, de polarização bem caracterizada e com possibilidade de varrimento em energia. O espectro de RS estende-se da região do raio-X até ao infravermelho ($\sim 1 \text{ \AA}$ até $\sim 10^5 \text{ \AA}$).

O desenvolvimento da teoria associada à emissão da radiação por partículas carregadas aceleradas iniciou-se no final do século XIX [70]. No entanto, a primeira observação experimental de luz visível como radiação de síncrotrão só aconteceu a 24 de Abril de 1947, nos laboratórios da General Electric [71]. Schwinger [72] usando um tratamento quântico e relativista do processo de radiação concluiu que os efeitos quânticos são desprezáveis, mas que as correcções relativistas a alta energia têm implicações drásticas no espectro e na distribuição angular da radiação.

A RS é produzida em anéis de acumulação, constituídos por vários dipolos magnéticos, que se destinam a deflectir os electrões. Estes deflectores são usados para confinar, acelerar e focar o feixe de partículas. Nos síncrotrões de terceira geração, como é o caso do síncrotrão Elettra [73] utilizado neste trabalho, os troços lineares entre dipolos magnéticos, são usados para a inserção de dispositivos (ID's), do tipo dipolo magnético, *undulator* e *wiggler*, para a produção de radiação usada em cada estação de trabalho.

O reconhecimento do interesse científico desta radiação em vários campos de investigação, advém da possibilidade de aplicação em diversas técnicas espectroscópicas em física atómica e molecular, física do estado sólido e superfícies, ciências da vida e materiais. As inúmeras

aplicações justificam a existência, no mundo, de mais de 40 laboratórios dedicados a fontes de radiação de sincrotrão [74].

3.2.2.2.1 Características da radiação de sincrotrão e Sincrotrão Elettra

A emissão de radiação electromagnética por partículas carregadas relativistas confinadas a trajectórias circulares é descrita por vários autores com base na electrodinâmica clássica [75].

A potência instantânea total radiada (P') por uma partícula de energia E ao descrever uma trajectória circular de raio R , por acção do campo magnético de um dipolo magnético, é expressa por [72]:

$$P' = \frac{2}{3} \frac{q^2 c}{R^2} \frac{E^4}{(m_0 c^2)^4} \quad \text{Eq. 3.1}$$

sendo q , E e m_0 respectivamente, a carga, a energia cinética e a massa em repouso da partícula; c é a velocidade da luz. Esta expressão mostra que a utilização de electrões num anel de acumulação garante um processo de radiação muito mais eficiente do que o uso de protões. Também, é de salientar que num anel de acumulação a potência emitida aumenta fortemente com a energia das suas partículas.

O Elettra é uma fonte de sincrotrão que disponibiliza radiação de energia desde a ordem do electrão-Volt até às dezenas de keV, atingindo um brilho espectral de 10^{19} fotões/s/mm²/0.1% de largura de banda. A estrutura geral do sincrotrão Elettra é mostrada na Figura 3.6, onde são evidenciados: o acelerador linear, a linha de transferência e o anel de acumulação. Algumas das características de operação do Elettra são mostradas na Tabela 3.2.

Os electrões são gerados num acelerador linear (LINAC – *LINear ACcelerator*) de 66 m de comprimento, sob um campo eléctrico de 100 kV. O acelerador linear é composto por uma fonte de electrões (disco cerâmico aquecido a alta temperatura) e várias secções de rádio frequências para acelerar os electrões; entre estas situam-se os magnetos quadrupolares para manterem o feixe focado. O LINAC gera electrões agrupados em aglomerados compactos que são acelerados até à energia de injeção no anel de acumulação. Os electrões acelerados no LINAC são conduzidos ao anel de acumulação através de uma linha de transferência.

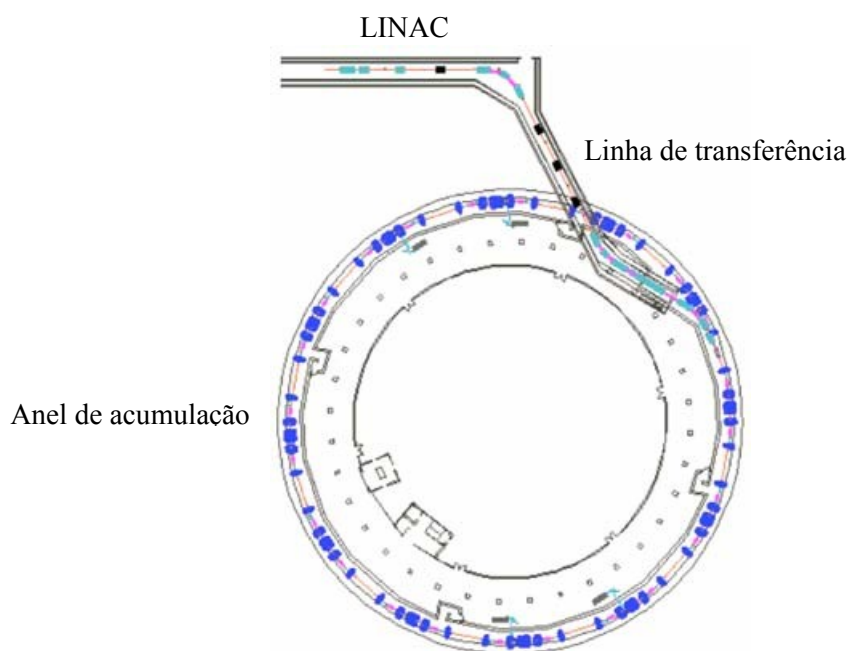


Figura 3.6 – Estrutura geral do sincrotrão Elettra, mostrando as posições do acelerador linear, linha de transferência e anel de acumulação [73].

Tabela 3.2 – Alguns parâmetros da fonte de sincrotrão Elettra, em duas (A e B) diferentes condições de funcionamento [73].

Parâmetro	A	B	Unidade
Energia de operação	2	2.4	GeV
Energia de injeção	0.9	1	GeV
Corrente inicial do feixe de electrões	320	140	mA
Energia perdida por volta (dipolos magnéticos)	255.7	533	keV
Máxima energia perdida por volta	315	618.5	keV
Tempo de vida do feixe	8.5	26	hora
Campo nos dipolos magnéticos	1.2	1.45	T
Dimensão do anel de acumulação	259.2		m
Frequência de revolução	1.157		MHz
Número de dipolos magnéticos	12		
Número de estruturas magnéticas	12		
Número de cavidades de radiofrequência	4		
Frequência de operação das cavidades	500		MHz
Número de aglomerados de electrões	1-432		
Tempo entre aglomerados de electrões	864-2		ns

Geralmente, o processo de injeção de electrões no anel de acumulação e o incremento da sua energia até ao valor de operação é realizado uma vez por dia, e ocupa de 30 a 60 minutos. Neste período, é induzida a perda do feixe electrónico remanescente e iniciada a constituição de um novo feixe, num processo gradual, até se atingir a corrente de operação desejada.

A energia perdida pelos electrões quando emitem RS é compensada em quatro cavidades de radiofrequência localizadas na região de dispersão de outros tantos dipolos magnéticos. As cavidades de radiofrequências, operadas a 500 MHz, são responsáveis pela produção dos aglomerados compactos de electrões. O número máximo de aglomerados no anel de acumulação é de 432, separados por 2 ns. Embora seja possível operar com qualquer número de aglomerados, entre 1 e 432, tipicamente, o anel é operado no modo de multi-aglomerados, o que corresponde a 95 % do anel de acumulação preenchido por aglomerados compactos de electrões. Na fase de injeção, as cavidades de radiofrequência são também responsáveis por incrementar a energia dos electrões da energia de injeção até à energia de operação do anel de acumulação. Nesta fase, por cada passagem dos aglomerados no interior da cavidade os electrões agrupados sofrem um incremento de energia, o qual tem de ser síncrono com a variação de campo magnético de confinamento das suas trajectórias, de forma a que não seja perdido o feixe por colisão dos electrões com as paredes [76]. Este processo síncrono justifica a designação desta fonte de radiação: fonte do tipo sincrotrão.

O LINAC, a linha de transferência e o anel de acumulação são mantidos em vácuo para diminuir a perda de electrões por colisão com as moléculas de gás. A manutenção de pressões de ultra alto vácuo, da ordem 10^{-10} mbar, em toda a câmara de vácuo, com um comprimento aproximadamente 260 m (só o anel de acumulação), é bastante complexa [73]. Além disso, por cada revolução do feixe de electrões no anel é libertada na forma de RS uma potência de mais de 80 kW (a 2 GeV), apenas devida ao efeito dos dipolos magnéticos, e como a frequência de revolução do feixe é 1.157 MHz, a energia libertada tem de ser absorvida em locais especialmente projectados para esse fim, para evitar a “deformação” da própria câmara de vácuo.

Para confinar as trajectórias do feixe de electrões no anel de acumulação são utilizadas doze estruturas de lentes magnéticas do tipo arco acromático de dupla deflexão (também conhecida por estrutura expandida de Chaseman Green), cada uma das quais é constituída por: um dipolo magnético responsável pela deflexão circular do feixe de electrões; um par de magnetos quadrupolares de gradiente alternado que focam o feixe para a trajectória de referência; um par de magnetos sextupolos de gradiente alternado que compensam os efeitos cromáticos e não lineares; e um magneto *steerer* para pequenos ajustes da trajectória [73,76].

Em cerca de 25% do tempo de feixe o sincrotrão é operado a 2.4 GeV, com uma corrente máxima de 140 mA, e no restante período é operado com electrões com 2 GeV de energia, e uma corrente máxima de 320 mA. Quando operado a mais baixa energia o tempo de vida do feixe é menor, o que faz com que a densidade de fotões emitidos varie mais significativamente do que quando o sincrotrão é operado a mais elevada energia e com menor número de electrões.

3.2.2.2 Estação de trabalho 4.2 no Sincrotrão Elettra

A radiação usada na estação de trabalho 4.2 do Elettra, também designada por estação de trabalho de polarização circular, é produzida por um dispositivo inserido no anel de acumulação que designamos por EEW (*Electromagnetic Elliptical Wiggler*) [77]. No interior do EEW os electrões são forçados a seguir órbitas helicoidais, paralelas ao eixo longitudinal do dispositivo, devido ao efeito cumulativo do campo magnético na direcção horizontal, gerado por uma série de electromagnetes, e na direcção vertical, gerado por pólos magnéticos permanentes. O valor do campo magnético pode ser modificado na vertical, movendo a posição dos magnetos permanentes, o que significa deslocamento horizontal dos electrões, e na horizontal, por alteração das intensidades das correntes que percorrem as bobinas dos electroímans. Desta forma é possível alterar o modo de operação do dispositivo de *wiggler* (diferentes valores de campo magnético na vertical e horizontal) para *undulator* (igual valor de campo na vertical e na horizontal e menor de que 0.1 T – radiação com polarização circular, ou um destes nulo – radiação linearmente polarizada), mantendo boas características de polarização e de fluxo de fotões numa larga escala espectral, e mantendo fixas as posições de entrada e saída de electrões e a direcção de aceitação da radiação à estação de trabalho.

O dispositivo EEW produz fotões no intervalo de 5-1200 eV. Para explorar toda esta extensão de energias a estação de trabalho 4.2 possui dois monocromadores independentes; um dos quais trabalha com incidência normal, de 5 a 35 eV, e o outro com incidência rasante no intervalo de 30 a 1200 eV [78]. As posições relativas destes e dos outros elementos ópticos da estação de trabalho são esquematicamente representadas na Figura 3.7. O primeiro espelho da estação de trabalho (M_0) é um espelho plano, trabalha a 2.5° de incidência rasante. Este espelho protege os outros elementos ópticos da radiação de mais elevada energia. O segundo espelho (M_1) tem uma forma toroidal e opera a 2.5° de incidência rasante. Este focaliza a

radiação na direcção vertical para a fenda de entrada (S_1) e na direcção horizontal para fenda de saída (S_2). Após a fenda de entrada a radiação é difractada por um dos dois conjuntos de espelhos de incidência normal ou rasante.

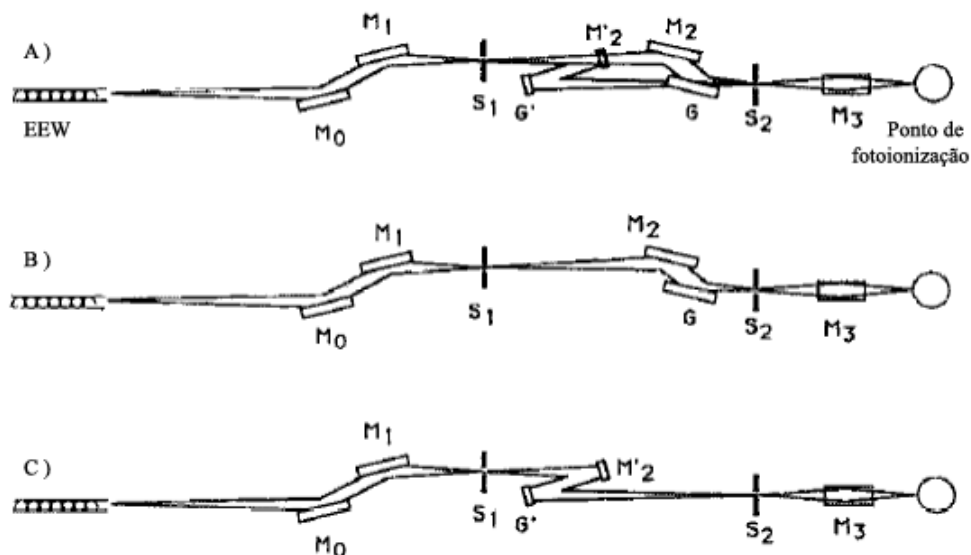


Figura 3.7 – Esquema da estrutura dos elementos ópticos da estação de trabalho 4.2: A) disposição geral; B) configuração de incidência rasante; C) configuração de incidência normal [79].

Na configuração de incidência normal, correntemente usada neste trabalho (Figura 3.7 c), a radiação após a fenda de entrada é deflectida verticalmente e passa a ser estigmática devido ao espelho cilíndrico convexo de incidência normal (M'_2), o qual pode ter um dos seguintes revestimentos: ouro ou uma liga de alumínio com fluoreto de magnésio (neste trabalho é apenas usado o revestimento a ouro). A radiação é então difractada e focalizada na fenda de saída por um dos espelhos esféricos G'_1 (revestido a $Al + MgF_2$) ou G'_2 (revestido Au), a trabalhar em incidência normal (a posição de ambos os espelhos na Figura 3.7 é apenas referida por G'). Depois da fenda de saída, a radiação é focada para o interior do espectrómetro de fotoelectrões através de um espelho toroidal (M_3). O espelho M_3 desvia a radiação de 5° no plano horizontal. Nesta configuração é possível utilizar fótons com energia no intervalo de 5 a 35 eV usando a radiação difractada de primeira ordem. Na configuração de incidência rasante, remove-se o espelho M'_2 do caminho óptico, a radiação alcança o espelho plano (M_2), o qual trabalha a um ângulo de incidência rasante variável. O M_2 desvia a radiação em direcção dos espelhos esféricos de incidência rasante, G , os quais difractam e focalizam os fótons seleccionados de alta energia na fenda de saída. A rotação apropriada de

M_2 , conjuntamente com o movimento dos espelhos G permite manter as condições de focagem da radiação de todos os números de onda na fenda de saída.

O dispositivo EEW permite trabalhar com radiação de polarização variável, quer escolhendo a primeira harmónica de emissão para o intervalo de energia 5 a 150 eV, quer explorando a emissão contínua do modo *wiggler* de 40 até 1000 eV [79].

Neste trabalho é sempre utilizado o dispositivo EEW no modo *undulator*, com as condições optimizadas para obtenção da 1ª harmónica de emissão (elevado fluxo de fotões) sobre o intervalo de energia de interesse para cada espectro. Todos os espectros são obtidos, usando o monocromador de incidência normal, com radiação linearmente polarizada com o vector de campo eléctrico na direcção horizontal. A resolução espectral obtida nos espectros de estado iónico constante (ver Secção 3.3) é de 3 meV.

3.2.3 Região de fotoionização

A radiação da fonte de He I ou do sincrotrão interage com o feixe molecular ou atómico na região de fotoionização no interior da câmara de ionização do espectrómetro. Para aumentar a pressão relativa na zona de fotoionização, esta é envolvida por uma caixa de volume reduzido e de baixa condutância. A caixa permite fixar a entrada dos feixes de amostra e de radiação em ângulos de 90° entre si e impõe que os electrões resultantes do processo de fotoionização, que entrem no analisador o façam numa direcção perpendicular a ambos os feixes. Neste trabalho são usadas duas caixas de geometrias diferentes: uma para moléculas, outra para átomos e radicais

3.2.3.1 Caixa

Na Figura 3.8 é mostrada uma vista expandida da caixa usada para o estudo de moléculas e das suas peças de suporte. A zona de fotoionização situa-se no interior da caixa e o seu centro define a origem de um referencial em que os eixos ortogonais entre si são o feixe molecular, o feixe de radiação e o feixe de fotoelectrões que entram no analisador.

A colocação da caixa para observar as condicionantes anteriormente expressas é um processo moroso e no qual geralmente é tomado bastante tempo, por ser necessário repeti-lo diversas vezes até se observar um sinal de fotoelectrões com resolução e intensidade semelhante aos valores de referência. A caixa está electricamente isolada dos outros

componentes da câmara de ionização. Quando os electrões extraídos da amostra têm energia cinética baixa (maiores energias de ionização) pode-se aplicar uma tensão de aceleração à caixa para aumentar o número de contagens no espectro.

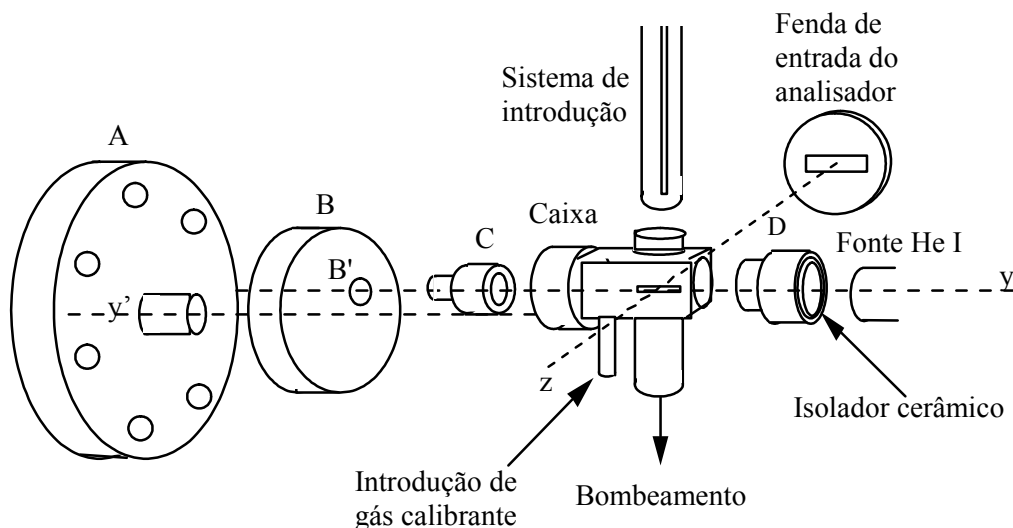


Figura 3.8 – Esquema de projecção expandida da caixa e suas peças de suporte: A- flange de apoio que é fixa na câmara de ionização; B- peça fixa em A e que roda em torno do eixo y' até se obter o melhor alinhamento entre o centro do furo B' e o capilar de colimação da fonte (eixo y); C- cerâmica isoladora onde se apoia a caixa; D- peça de alinhamento da célula de reacção com a fonte. A caixa roda em torno do eixo y até a sua fenda estar perfeitamente alinhada com a fenda de entrada do analisador (cerca de 15° em relação à horizontal). O sistema de bombeamento da caixa é comum ao da câmara de ionização.

3.2.3.2 Dupla caixa

No estudo de átomos e radicais é utilizado um sistema de dupla caixa, isto é, um sistema de duas caixas concêntricas, como mostrado na Figura 3.9. A caixa interior tem a mesma função que a caixa usada para moléculas, e a caixa exterior é usada para possibilitar um sistema de bombeamento diferencial. Ambas as caixas têm sistemas de bombeamento dedicados que serão apresentados posteriormente. Este sistema tem a particularidade de poder rodar, solidariamente com o analisador de energia, perpendicularmente a um eixo definido pela direcção do feixe de radiação.

O sistema de alinhamento das caixas com a fonte de radiação é crítico para que as características operacionais do espectrómetro (resolução e transmissão) se mantenham em valores óptimos mesmo após rotação do espectrómetro. O sistema de dupla caixa é fixo nas paredes da câmara de ionização e o seu alinhamento é verificado usando um teodolito na

direcção definida pelo tubo de colimação da radiação (antes das caixas) e o centro da abertura onde é colocado o medidor de radiação (depois da caixa – ver Figura 3.9). Adicionalmente, é verificado o alinhamento das caixas com as lentes e analisador numa direcção perpendicular à anterior (ver Figura 3.11). Quando se usa como fonte de radiação o sincrotrão o passo seguinte do processo é alinhar todo o espectrómetro com a fonte, seleccionando, como meio auxiliar de alinhamento, a radiação no visível. O espectrómetro é apoiado no chão por meio de quatro barras com ajuste na direcção vertical, sobre as quais existem duas placas horizontais, com capacidade de translação horizontal em duas direcções perpendiculares entre si. Uma placa adicional permite a rotação num plano horizontal.

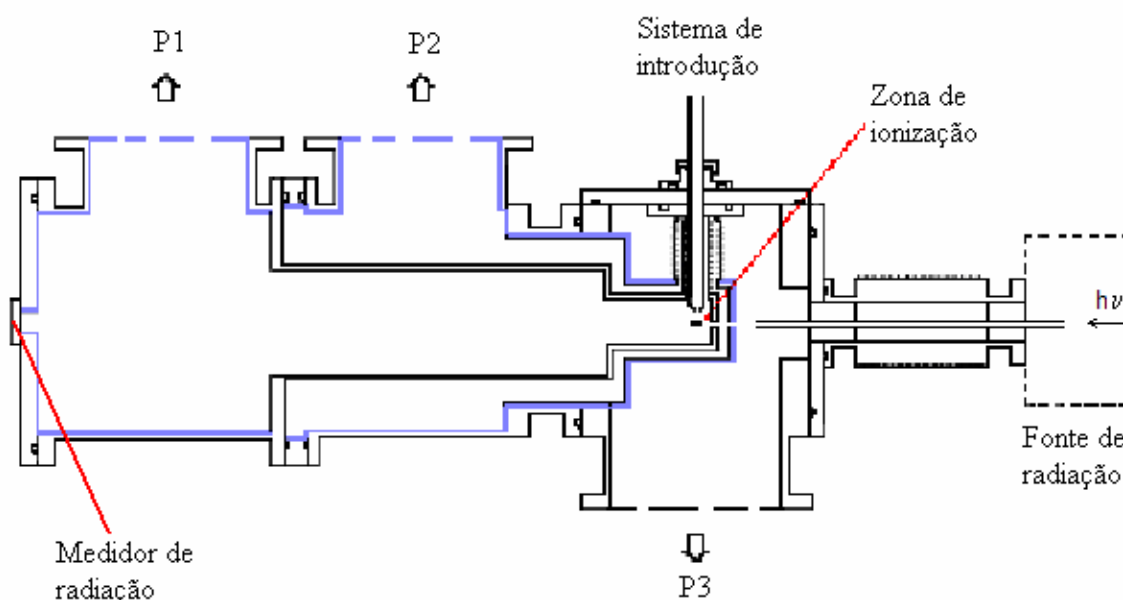


Figura 3.9 – Esquema do espectrómetro de fotoelectrões de campo retardado: caixas e bombeamento diferencial (P1, P2 e P3 correspondem às ligações para as bombas turbomoleculares).

3.2.4 Analisador de energia

A energia dos electrões produzidos na interacção da radiação com as moléculas ou átomos de gás pode ser medida num analisador de energia hemisférico. Os fotoelectrões, que atravessam a fenda de entrada do analisador, são seleccionados em energia pelos potenciais aplicados nos hemisférios e, após atravessarem a fenda de saída, são contados no detector. Os electrões que entram no analisador com energia cinética eV_0 (em electrão-Volt) vão

movimentar-se ao longo de um arco de raio R_0 , $R_0 = (R_2 + R_1)/2$, devido à diferença de potencial ΔV entre os hemisférios, dada pela expressão [^{80,81,82}]:

$$\Delta V = V_0 \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right) \quad \text{Eq. 3.2}$$

onde R_1 e R_2 são, respectivamente, os raios interno e externo dos hemisférios. Neste tipo de analisador, de sector hemisférico, os electrões dispõem de múltiplas trajetórias possíveis para alcançarem o detector. Isso origina um efeito que é designado como dupla focagem e permite obter uma alta transmissão [⁷].

As características operacionais do espectrómetro são a transmissão, a eficiência do analisador em função da energia dos electrões e a resolução, que define a capacidade de distinguir duas bandas de energia próximas. Com o critério utilizado, a transmissão do espectrómetro é verificada antes de se iniciar cada série de experiências usando as bandas da molécula de oxigénio. A transmissão considera-se boa se na quinta banda, $O_2^+(B^2\Sigma_g^-) \leftarrow O_2(X^3\Sigma_g^-)$ forem observadas todas as cinco componentes vibracionais com intensidades relativas semelhantes às do espectro de referência, e se a intensidade da quarta banda, $O_2^+(b^4\Sigma_g^-) \leftarrow O_2(X^3\Sigma_g^-)$ for superior à da primeira banda, $O_2^+(X^2\Pi_g^-) \leftarrow O_2(X^3\Sigma_g^-)$. Se as intensidades relativas das bandas experimentais forem corrigidas pela variação de transmissão do analisador, fica facilitada a comparação de resultados obtidos entre diferentes equipamentos e torna-se possível aceder à informação da secção eficaz de fotoionização relativa. A resolução operacional do espectrómetro é medida para o processo de ionização $(3p)^{-1}$ do árgon, $Ar^+(^2P_{3/2}) \leftarrow Ar(^1S_0)$, como sendo a largura a meia altura deste pico. A resolução do espectrómetro de deflexão simples com raio médio de 200 mm, em condições normais de funcionamento, situa-se entre 20 e 30 meV.

Os principais factores que contribuem para a resolução são os parâmetros geométricos do analisador e a dimensão das fendas [⁸¹]. A razão entre a largura a meia altura (ΔE_{FWHM}) e a energia de passagem (E_{pass}) no analisador pode ser aproximada pela expressão [⁸³]:

$$\frac{\Delta E_{FWHM}}{E_{pass}} \cong \frac{\Delta F}{R_0(1 - \cos \theta) + l \sin \theta} + c(\Delta \alpha)^2 \quad \text{Eq. 3.3}$$

onde ΔF é a dimensão das fendas de entrada e saída, tipicamente um milímetro, R_0 é o raio médio do analisador, θ é o ângulo do sector hemisférico, l é o comprimento do segmento de

trajectória dos electrões entre os limites exteriores do analisador e os pontos focais (l é nulo quando $\theta = 180^\circ$), c é uma constante e $\Delta\alpha$ é o ângulo dentro do qual os electrões são aceites relativamente a um eixo perpendicular ao plano médio dos hemisférios.

Outros factores que podem contribuir consideravelmente para a resolução do espectrómetro são: o alargamento de Doppler relacionado com o movimento térmico das moléculas da amostra, o tempo de vida dos estados excitados, a largura natural de banda da fonte de radiação e o estado de carga das superfícies.

Habitualmente, admite-se que o electrão, de massa m , adquire em desfavor do ião, de massa M , toda a energia no processo de fotoionização. O erro cometido nesta aproximação pode ser avaliado por aplicação do princípio de conservação de momento ao processo de fotoionização, e calculando a fracção de energia adquirida pelo ião ($E_{i\grave{a}o}$) relativa à energia do electrão (E_e):

$$\frac{E_{i\grave{a}o}}{E_e} = \frac{m}{M} \quad \text{Eq. 3.4}$$

Atendendo a esta expressão, verifica-se que no intervalo de energia dos electrões medido neste trabalho este efeito é irrelevante, ou seja, é aceitável considerar que toda a energia libertada é transportada pelo electrão.

Os movimentos térmicos aleatórios das moléculas (ou átomos) da amostra podem causar desvios nas energias cinéticas dos electrões emitidos pelas moléculas (ou átomos) que se aproximam ou se afastam do analisador. Este efeito é designado por alargamento de Doppler. O seu valor pode ser estimado com base na distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann a duas dimensões, admitindo que no conjunto, as moléculas apresentem uma risca de forma Gaussiana (e^{-x^2}), cuja a largura a meia altura é [8]:

$$\begin{aligned} \Delta E &= 4 \left(\frac{mEkT \ln 2}{M} \right)^{1/2} \\ \Delta E &= 0.724 \left(\frac{ET}{M} \right)^{1/2} 10^{-3} \end{aligned} \quad \text{Eq. 3.5}$$

sendo m a massa do electrão, E a energia esperada do electrão (na segunda expressão em eV), k a constante de Boltzmann, T a temperatura e M a massa do ião produzido (na segunda expressão em unidade de massa atómica). Por exemplo, quando a $M = 100$ u.m.a, $E = 5$ eV e $T = 300$ K, a contribuição deste efeito para a resolução é $\Delta E = 2.8 \times 10^{-3}$ eV. No entanto, este

efeito é bastante atenuado se os átomos ou moléculas da amostra forem introduzidos numa direcção perpendicular à fenda de entrada do analisador e se existir um eficiente bombeamento diferencial da zona de fotoionização, o que é o caso de todos os espectrómetros usados neste trabalho. A contribuição da largura de energia do feixe de fótons para a risca espectral já foi discutida anteriormente na descrição das características das fontes de radiação.

A alteração do estado de carga das superfícies, que também é referida por modificação dos potenciais de contacto locais é causada pela adsorção das moléculas ou iões nas zonas sensíveis da óptica electrónica e que causam alguma dispersão do feixe de electrões. Neste caso a resolução é bastante afectada e o seu valor pode ultrapassar os valores do intervalo de operação normal do espectrómetro. Para minimizar a variação do potencial de contacto todas as superfícies sensíveis são cobertas com uma camada de grafite coloidal. Esta camada torna possível criar um potencial eléctrico uniforme na superfície e tem a vantagem de apresentar um coeficiente de reflexão dos electrões de baixa energia menor do que o do metal não recoberto, reduzindo-se assim o sinal de fundo. A contaminação da óptica electrónica pelos gases usados implica a deterioração da resolução e transmissão com o tempo. A forma mais eficaz de restaurar as condições convenientes de operação do espectrómetro consiste em retirar e colocar uma nova camada de grafite.

Neste trabalho são usados dois analisadores de energia de sector hemisférico. No estudo de moléculas é usado o analisador electrostático de deflexão simples. Neste tipo de analisador o registo de sinal electrónico é feito em função da variação da diferença de potencial entre os hemisférios. O outro analisador, usado no estudo de átomos e radicais, é de energia de passagem constante, sendo a selecção de energia feita previamente num sistema de lentes electrostáticas. Este analisador é designado por analisador de campo retardado.

3.2.4.1 Analisador de deflexão simples

Como se referiu, no estudo de pirólise das moléculas utilizam-se espectrómetros equipados com analisador hemisférico de deflexão simples. O analisador de deflexão simples é composto por dois hemisférios concêntricos de 150° , com raio de 180 e 220 mm. Um diagrama esquemático do analisador é apresentado na Figura 3.10.

Na construção do espectrómetro a utilização de um analisador de sector hemisférico a 150° apresenta vantagens sobre o de 180° . Atendendo a que os pontos de fotoionização e de

detecção se localizam sobre os pontos focais do analisador não há necessidade de recorrer à utilização de um sistema de lentes de extracção dos fotoelectrões.

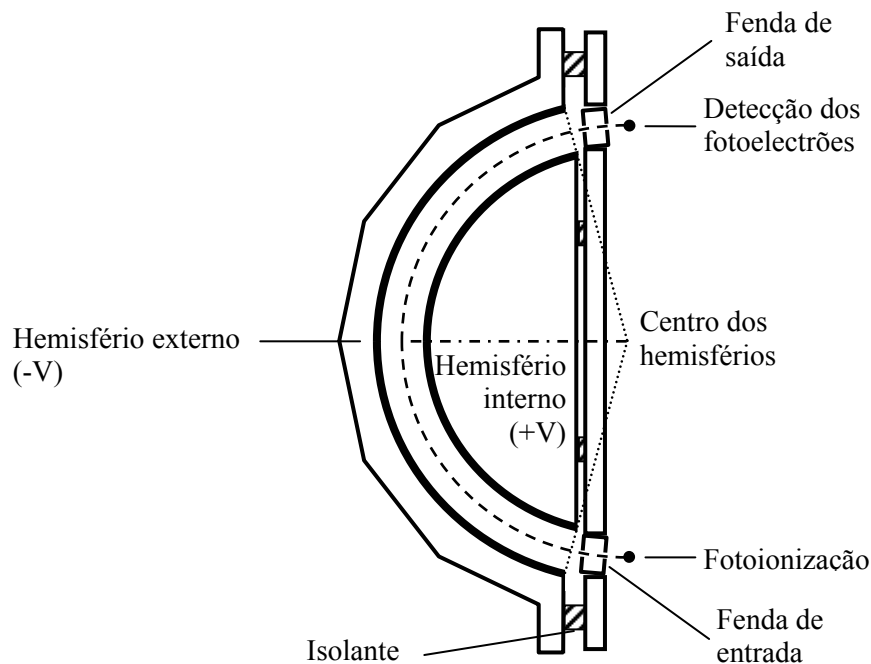


Figura 3.10 – Representação do analisador de campo electrostático de deflexão simples.

Todavia, neste tipo de espectrómetro a energia de passagem no analisador varia ao longo do espectro, e conseqüentemente a eficiência do analisador (transmissão) e a resolução variam com a energia cinética dos electrões. A eficiência de transmissão do analisador cresce linearmente com a energia cinética, para uma geometria fixa dos elementos de colimação do feixe de electrões [7,84,85]. Abaixo de 1 eV a transmissão é não linear devido aos electrões de baixa energia cinética serem muito sensíveis aos campos eléctricos criados pelos potenciais de contacto locais.

3.2.4.2 Analisador de campo retardado

No estudo de átomos e de radicais é utilizado um equipamento mais recente com analisador hemisférico de campo retardado. O analisador do tipo electrostático, com sector hemisférico a 180°, é constituído por dois hemisférios concêntricos, de alumínio, com raio médio de 100 mm e tendo um espaçamento entre eles de 40 mm (ver Figura 3.11). Parte dos fotoelectrões criados na zona de ionização são focados e retardados ou acelerados para a entrada do analisador por um conjunto de três lentes. Os electrões transmitidos através do

analisador são posteriormente detectados por um multiplicador de electrões. A resolução operacional do espectrómetro de campo retardado é da ordem de 50 meV.

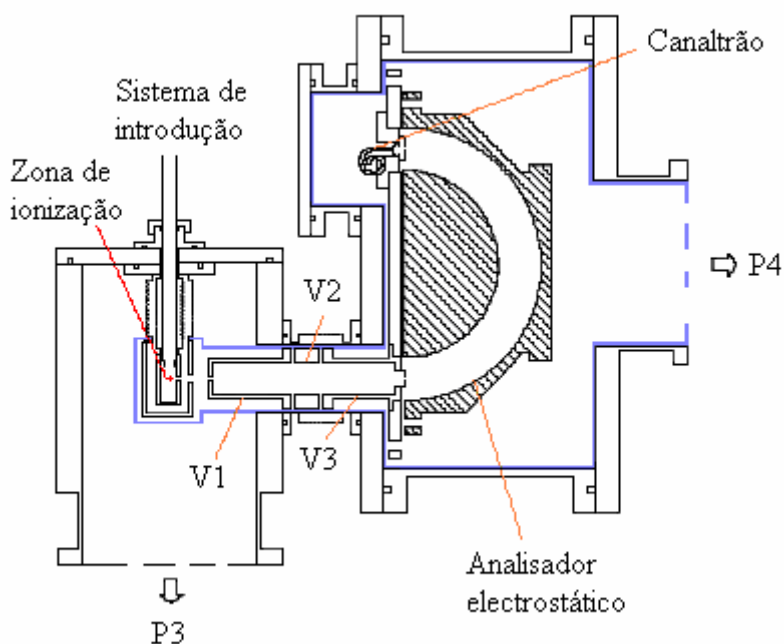


Figura 3.11 – Esquema do espectrómetro de fotoelectrões de campo retardado (vista perpendicular à direcção do feixe de fotões): câmara de ionização, lentes (V1, V2 e V3) e analisador. As câmaras de ionização e do analisador são bombeadas, respectivamente, pelas bombas turbomoleculares P3 e P4.

No espectrómetro de campo retardado os electrões atravessam o analisador com energia de passagem constante. Os electrões, antes de entrarem no analisador, são retardados ou acelerados pelas lentes para a energia de passagem no analisador. As lentes são constituídas por três elementos cilíndricos em alumínio, coaxiais e electricamente isolados. O primeiro elemento é colocado ao potencial da terra ($V_1 = 0$ V), pelo que, os electrões na sua zona de influência têm energia cinética igual à energia com que foram produzidos no processo de ionização, E_1 . O terceiro elemento, o mais próximo do analisador, é o responsável pelo efeito de aceleração ou retardamento dos electrões, por forma a que estes entrem no analisador com energia igual à energia de passagem do analisador, $E_3 = E_{pass}$ (tipicamente de 5 eV), ou seja $V_3 = (E_{pass} - E_1)/e$. A lente intermédia, com potencial V_2 , actua como elemento de focagem dos electrões. O valor de V_2 deve ser tal que produza na fenda de saída das lentes uma imagem óptica da fenda de entrada. As fendas de entrada e saída das lentes possuem 1 mm de largura. Os valores de V_2 dependem da energia cinética dos electrões. A função de variação de V_2 com essa energia é designada por curva de focagem, a qual é medida empiricamente usando o método proposto por Harting e Read [86]. O método consiste na optimização de V_2

de forma a maximizar o sinal de electrões de uma banda particular, de energia cinética seleccionada, e para uma energia de passagem predefinida. Esta operação é então repetida para um conjunto de energias cinéticas seleccionadas. Os valores medidos permitem traçar um gráfico de $(E_1 + eV_2)/E_1$ versus E_{pass}/E_1 , cujos pontos, normalmente, são bem descritos por um polinómio de quarta ordem. Os coeficientes do polinómio são introduzidos no programa de aquisição, que determina o valor adequado do potencial de focagem para cada ponto do espectro. Quando a fonte de radiação disponível é apenas He I, usam-se as bandas de fotoelectrões de árgon e de oxigénio molecular para a obtenção de dados para a curva de focagem. A transmissão e resolução operacionais são avaliadas como no espectrómetro de deflexão simples usando respectivamente as bandas de oxigénio e árgon. A eficiência da transmissão de electrões no analisador é uma função linear da energia de passagem, excepto a baixas energias (< 1 eV) em que os electrões são mais fortemente afectados pelos potenciais locais [81].

3.2.5 Detecção e tratamento de sinal

Os electrões que cruzam a fenda de saída do analisador são detectados num multiplicador de electrões de canal simples, designado por canaltrão (do tipo X914AL, tipicamente usado a 2.5 kV), operado no modo de contagem de impulsos. O sinal electrónico captado depois de amplificado no canaltrão é de seguida conduzido para um pré-amplificador. Nesta unidade, o sinal na forma de um impulso de carga, é convertido em tensão. A intensidade do sinal é aumentada no amplificador por um factor de ganho superior a 300. O sinal do amplificador é transferido para o computador através de uma interface (PC-812 PG da Advantech. O computador controla as tensões aplicadas aos hemisférios (e às lentes), o intervalo de tempo em que estas se mantêm constantes e regista o valor de contagens de fotoelectrões que chegam ao detector nesse intervalo.

3.2.6 Sistema de bombeamento

Os espectrómetros têm de ser mantidos em alto-vácuo para permitir que o percurso livre médio dos electrões seja bastante superior à distância que têm de percorrer até serem detectados, e ainda, para possibilitar as condições apropriadas para o funcionamento do detector. A utilização de gases muito reactivos tem implicações na tradicional estrutura dos

espectrómetros, a qual, normalmente, consiste numa única câmara de alto-vácuo [87,88]. A separação física da zona de fotoionização e da zona do analisador, pela utilização de câmaras diferentes e a implantação de bombeamento diferencial (ver Figura 3.1) possibilitam melhor desempenho dos espectrómetros no estudo de espécies de curto tempo de vida média [61].

3.2.6.1 Bombeamento do espectrómetro de deflexão simples

Como se referiu, as câmaras de ionização e do analisador (e detector), que são separadas por uma pequena fenda de entrada no analisador, possuem sistema de bombeamentos diferenciais (ver Figura 3.2). A câmara de ionização, embora tenha um volume aproximadamente dez vezes inferior ao da câmara do analisador, possui um sistema de bombeamento semelhante ao daquela, constituído por uma bomba difusora do tipo *Diffstak* 160/700M da Edwards (com velocidade de bombeamento de 700 l/s de N₂), associada a uma bomba rotativa. A razão para isso está relacionada com a carga de gás que é muito maior na zona de ionização, e a qual deve ser rapidamente bombeada, de modo a reduzir a contaminação das fendas e do analisador. O interior da fonte de He I é bombeado usando a bomba rotativa do sistema de bombeamento da câmara do analisador.

A pressão base na câmara de ionização antes ser introduzido gás, na fonte e na zona de ionização, é de 2×10^{-6} mbar. A pressão na câmara de ionização aumenta para 6×10^{-6} mbar quando se põe a funcionar a fonte de He I. Quando se introduz o gás da amostra a pressão nesta câmara pode subir até 1×10^{-4} mbar.

3.2.6.2 Bombeamento do espectrómetro de campo retardado

O sistema de bombeamento do espectrómetro de campo retardado apresenta alterações significativas, relativamente ao equipamento anterior, devido a ter sido construído para usar radiação de sincrotrão e por a pressão neste tipo de fonte ser 3 a 5 ordens de grandeza inferior às pressões de trabalho típicas na câmara de ionização. Além disso a possibilidade de fazer espectroscopia com resolução angular impõe que a orientação das bombas tenha que ser variável em relação à fonte de radiação. A ligação do espectrómetro à estação de trabalho de trabalho no sincrotrão é realizada por meio de um longo tubo guia da radiação (300 mm x 2 mm) que devido à sua baixa condutância ($\sim 3 \times 10^{-3}$ l/s) constitui o primeiro sistema diferencial de pressão entre ambos (ver Figura 3.11). Adicionalmente, foi construído um sistema de

bombeamento diferencial mais complexo na câmara de ionização, sistema de dupla caixa, em que o interior de cada uma é bombeado por uma bomba diferente (bombas P1 e P2 da Figura 3.9 e Figura 3.12). A zona exterior da dupla caixa e a região das lentes é bombeado por uma terceira bomba de vácuo, P3 (ver Figura 3.11). Existe ainda uma quarta bomba para bombear a câmara do analisador. A substituição das bombas difusoras por bombas turbomoleculares aumentou a eficiência de bombeamento e possibilita a rotação do espectrómetro num plano vertical (ver Figura 3.12). Com estas alterações a pressão de trabalho na câmara de ionização, 10^{-5} mbar a 10^{-7} mbar, não prejudica o nível de vácuo na estação de trabalho, mesmo durante a rotação do espectrómetro.

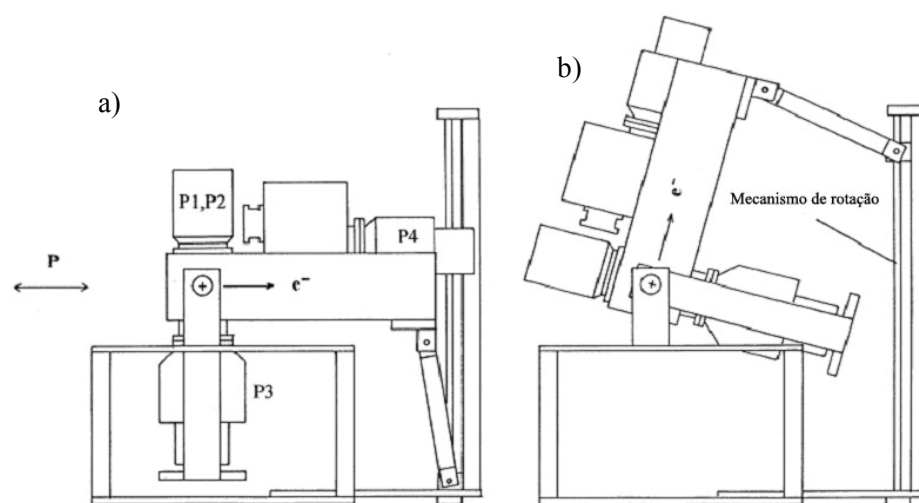


Figura 3.12 – Representação do espectrómetro de fotoelectrões de campo retardado. Evidencia-se o mecanismo de rotação, que consiste num veio roscado associado a uma estrutura articulada e a um sistema de manivela, permitindo rodar o espectrómetro, como um todo, em torno do feixe de fotões (+), definindo o ângulo, θ , entre a direcção de polarização da radiação (P) e a direcção de aceitação dos electrões ao analisador, de 0° [a)] a 75° [b)] [61].

As bombas P3 e P4 são duas turbomoleculares iguais, da Leybold Turbovac 600, com capacidade de bombear até 600 l/s de gás. As bombas P1 e P2 também são iguais, Leybold Turbovac 361C, e têm capacidade de bombear até 400 l/s de gás. A pressão base na câmara do analisador é da ordem de 10^{-6} mbar.

A Figura 3.9 mostra esquematicamente o sistema de bombeamento do espectrómetro de campo retardado. A zona de ionização situa-se dentro do sistema de dupla caixa, o qual é fechado. As únicas aberturas destes sistema são, na direcção do feixe de radiação, uma abertura circular de 2 mm para colimar o feixe antes da região de fotoionização, perpendicularmente à direcção de propagação da radiação (na horizontal) existem duas fendas (10 mm x 2 mm) de acesso dos fotoelectrões ao analisador, perpendicularmente a ambas as

direcções anteriores existe uma abertura circular (no topo da caixa) de 12 mm de diâmetro para a introdução da amostra. Na direcção da radiação e após a zona de fotoionização a dupla caixa é aberta para permitir o seu bombeamento. A maior parte do gás da região de fotoionização, dentro da caixa interna, é bombeada pela bomba turbomolecular 1 (Leybold Turbovac 361C, 400 l/s). No entanto, parte do gás da região de fotoionização atravessa a fenda e atinge a caixa externa, a qual é bombeada pela bomba turbomolecular 2, igual à anterior. Uma quantidade mínima de gás atravessa ambas as caixas e é bombeada pela bomba turbomolecular 3 (Leybold Turbovac 1000, 1000 l/s). Uma bomba Leybold Turbovac 600, de 600 l/s é usada para bombear a câmara do analisador. A pressão base medida no exterior das caixas (câmara de ionização) é de 2×10^{-7} mbar e, quando se faz a introdução de amostra, aquela pressão situa-se entre 5×10^{-6} mbar e 5×10^{-5} mbar. A pressão na câmara de ionização é pelo menos de uma ordem de grandeza inferior à pressão no interior das duas caixas [61]. As pressões no espectrómetro são medidas usando cabeças de ionização e lidas num controlador AGC da Edwards. As bombas turbomoleculares 1 e 2 são responsáveis pelo bombeamento do maior volume de gás da amostra, por isso elas são protegidas com um resistente revestimento à corrosão e também possuem duas válvulas de purga para reduzir a contaminação dos rolamentos e aumentar o período de operação quando são bombeados gases corrosivos [61].

3.2.7 Blindagem do campo magnético externo

Os campos magnéticos e eléctricos externos alteram a trajectória dos electrões no seu percurso até ao detector e por isso devem ser suprimidos. O corpo do espectrómetro é em metal, e está ligado ao potencial de terra, por isso os campos electrostáticos externos não perturbam a trajectória dos electrões.

Para blindagem do campo magnético externo são usadas diferentes soluções nos dois tipos de espectrómetros. No espectrómetro de deflexão simples usa-se um sistema de três pares de bobinas Helmholtz mutuamente ortogonais, envolvendo o espectrómetro. Com ajuda de um magnetómetro as correntes que percorrem as bobinas são ajustadas até o campo magnético no seu interior ser nulo nas três direcções do espaço. No espectrómetro de campo retardado devido às limitações de espaço e ao sistema de rotação usa-se para blindagem do campo magnético, na envolvente à trajectória dos electrões, uma folha de metal de alta permeabilidade magnética para baixos valores de campo designada por μ -metal (liga com 77% de níquel, 15% ferro, mais cobre e molibdénio em baixas percentagens).

3.3 Tipos de espectros

Designamos por espectro de fotoelectrões de ultravioleta o registo do número de electrões em função da energia cinética (ver Capítulo 2). No espectrómetro de deflexão simples ao variar o valor de potencial aplicado nos hemisférios obtém-se apenas este tipo de registo. Pela acção da radiação de He I, de energia 21.22 eV, no espectro são registados electrões com energias cinéticas no intervalo de 1 a 12 eV, ou seja correspondente às moléculas com energia de ionização dentro do intervalo de 20 a 9 eV.

No espectrómetro de campo retardado, especialmente desenhado para utilizar radiação de sincrotrão, obtém-se, também, espectros de fotoelectrões de ultravioleta, mas com energia da radiação variável. Adicionalmente podem-se fazer medidas dos fotoelectrões produzidos com resolução angular. O espectro de fotoelectrões, no espectrómetro de campo retardado, é medido mantendo fixa a energia de passagem no analisador e varrendo sincronamente o potencial nas lentes V_2 (potencial de focagem) e V_3 (função da energia cinética dos electrões). A possibilidade de obter espectros com radiação de diferentes energias é muito vantajoso, por exemplo, para uma mais completa caracterização dos estados vibracionais de uma dada banda de ionização, alguns dos quais se tornam acessíveis usando fotões de energia igual à do processo de autoionização ressonante. A resolução angular possibilita o conhecimento da distribuição angular dos electrões injectados por medida do espectro de fotoelectrões a dois ângulos diferentes em relação à direcção de polarização da radiação de sincrotrão (ver Capítulo 2). Nas medidas do parâmetro de distribuição angular, β , é importante que a eficiência do analisador não se modifique quando se roda o espectrómetro. A modificação da eficiência do analisador com a rotação surge devido a pequenas perdas de alinhamento entre a direcção do feixe de fotões e o eixo de rotação. De forma a quantificar estas contribuições é estabelecido um factor de correcção com base na medida das intensidades de uma banda de um gás para o qual o parâmetro assimétrico é bem conhecido (tipicamente árgon) para $\theta = 0$ e $\theta = 54^\circ 44'$ (ou $\theta = 60^\circ$), e para uma energia particular dos fotões (tipicamente 21.22 eV). O factor de correcção é determinado pela comparação entre o parâmetro assimétrico calculado usando o método acima descrito e o seu valor de referência [⁸⁹].

O outro tipo de espectro possível com a radiação de sincrotrão é o espectro de estado iónico constante (EIC). Este espectro é registado medindo o número de electrões para um processo de ionização particular em função da energia da radiação, seleccionando sempre electrões de

energia de ionização constante. Isto é, quando a energia dos fótons é modificada de um certo valor, os potenciais das lentes devem ser também alterados de um valor correspondente, dado que, como se está a estudar um estado iónico particular a sua energia de ionização é constante. O espectro de EIC representa a secção eficaz parcial de fotoionização de um estado iónico, e pode apresentar uma estrutura discreta se a energia dos fótons for ressonante com transições para estados excitados neutros que possam decair por autoionização. O espectro EIC representa um mapa dos estados autoionizados. No Capítulo 5 são utilizados estes tipos de espectros para determinar a secção eficaz e o parâmetro de assimetria de vários sistemas atómicos e radicais.

3.4 Aparelho de matriz sólida de gás e espectrómetro de infravermelho

A utilização da espectroscopia de infravermelho das espécies isoladas na matriz é fundamental na pesquisa de intermediários reactivos formados na pirólise de moléculas, pois a observação das bandas características dos grupos funcionais permite uma detecção e uma atribuição inequívoca dos compostos isolados. A utilização desta técnica permite uma investigação complementar ao estudo das moléculas por espectroscopia de fotoelectrões de ultravioleta. Neste estudo é utilizado o equipamento de matriz sólida de gás e o espectrómetro de infravermelho do Grupo de Fotoionização da Universidade de Southampton, o qual é mantido pelo Doutor Steve Ogden.

3.4.1 Aparelho de matriz sólida de gás

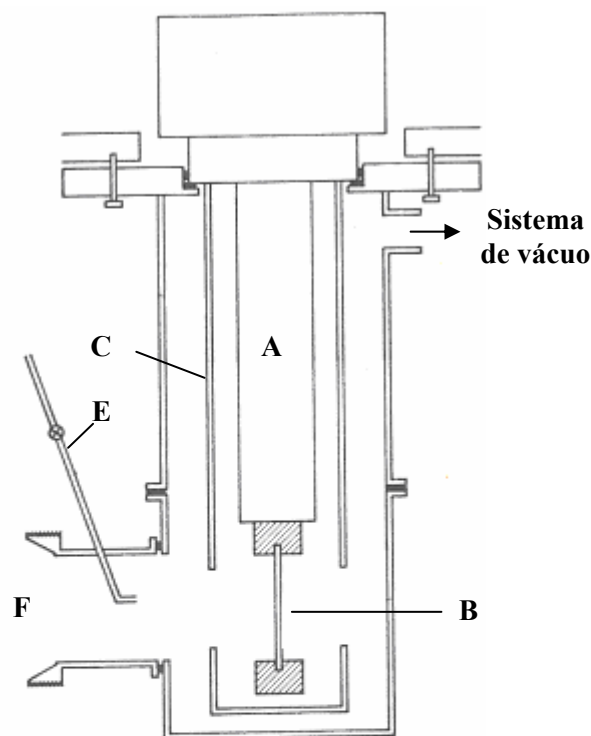
O objectivo deste equipamento é isolar as moléculas a estudar numa matriz inerte (N_2 , gás raro, etc), por condensação numa janela a baixa temperatura, para identificação da sua estrutura por espectroscopia de infravermelho. Nestas condições torna-se possível o estudo de compostos instáveis devido à estabilização proporcionada pela matriz [90].

O diagrama esquemático do aparelho de matriz sólida de gás usado neste estudo é representado na Figura 3.13. A refrigeração deste equipamento funciona com um criorefrigerador de ciclo fechado (*displex*) acoplado a um compressor (Air Products CSW-2002). O criorefrigerador usa hélio como elemento de refrigeração, o que permite atingir uma temperatura na matriz da ordem dos 10-15 K.

O dispositivo criorefrigerador (A) é montado na câmara de alto vácuo usando uma *flange* com uma borracha de vedação. A janela de iodeto de cézio (B) é montada na base do criorefrigerador para permitir que a sua superfície seja eficientemente arrefecida (ver Figura 3.13). A armação de fixação da janela e as ligações ao criorefrigerador são de cobre com vedante metálico de índio para assegurar uma boa condutividade térmica. O cilindro de blindagem (C), em cobre, tem a função de proteger o criorefrigerador da radiação ambiente, bem como minimizar a contaminação desta zona pela amostra, permitindo que a temperatura mínima seja alcançada. Nas paredes da câmara existem duas janelas de iodeto de cézio (D) para possibilitar a passagem da radiação de infravermelho. Após decorrido o tempo de

deposição de gás na matriz, o equipamento de matriz sólida é rodado de 90°. O gás hospedeiro da matriz (N_2) é introduzido utilizando um tubo (E) e o gás de amostra e/ou dos seus produtos de pirólise são conduzidos à câmara através de um tubo (F) localizado em frente à janela de deposição.

VISTA VERTICAL



VISTA DE CIMA

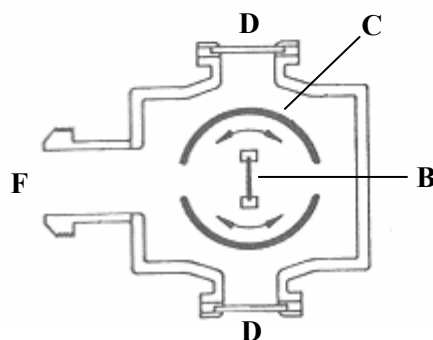


Figura 3.13 – Diagrama esquemático do equipamento de matriz sólida de gás: A – criorefrigerador (*displex*); B – janela em iodeto de céσιο para deposição da matriz; C – cilindro de blindagem; D – janela de iodeto de céσιο para acesso da radiação de infravermelho à matriz (zona de acoplamento ao espectrómetro de infravermelho); E – introdução do gás da matriz; F – ligação do sistema de introdução de amostra.

O gás hospedeiro na matriz é o azoto molecular. O N_2 é opticamente transparente à radiação de infravermelho. A taxa de deposição do gás é controlada por uma válvula de

agulha e monitorizada através do aumento da pressão na câmara, dado que a condensação na matriz é parcial. A câmara durante esta fase é mantida em alto vácuo, aproximadamente 3×10^{-6} mbar, sendo bombeada por uma bomba difusora (Diffstak-Edwards), com trapa de azoto líquido e uma bomba rotativa (Edwards).

As amostras gasosas são admitidas no sistema de pirólise através de uma válvula de PTFE (PoliTetraFluorEtileno) e a pressão de amostra é monitorizada por um vacuómetro tipo Pirani. O sistema de pirólise consiste num tubo de sílica de forma cilíndrica com 15 cm de comprimento e 0.5 cm de diâmetro, com uma cinta de aquecimento resistivo que permite atingir uma temperatura final próxima de 900 K, medida num termopar tipo K. A parte central do sistema de pirólise encontra-se alinhada com a janela de deposição de modo a que as espécies que o atravessam ou que aí se formem incidam directamente sobre a janela de iodeto de cézio.

As amostras moleculares são arrefecidas, usando um banho de azoto líquido, e bombeadas para libertação dos gases oclusos, antes de se iniciar a sua admissão ao sistema de pirólise. O controlo do fluxo de vapor da amostra e do gás da matriz é essencial para se manter uma taxa de condensação aproximadamente constante. Nas condições experimentais estima-se que a razão entre o gás da matriz e o vapor da amostra é superior a 1000. Nestas condições, a possibilidade de duas moléculas da amostra ou dos seus produtos se encontrarem em posições vizinhas na matriz é baixa, e com isso garante-se um aumento da estabilidade das espécies isoladas.

3.4.2 Espectrómetro de infravermelho

A condensação em matriz exige a utilização de temperaturas baixas, o que inibe os processos de difusão e além disso, muitos dos movimentos rotacionais são suprimidos e por isso a resolução dos espectros vibracionais sob a matriz é bastante melhor do que nos espectros de infravermelho em fase gasosa ou líquida [⁹¹].

Um efeito habitualmente encontrado neste tipo de estudos é o efeito de sítio. Este efeito provém das moléculas hospedeiras (N_2) acomodarem as espécies isoladas em locais preferenciais, nos quais aquelas espécies ficam sujeitas a diferentes condições de constrangimento geométrico e interagem de forma ligeiramente diferente com a radiação de infravermelho. Em consequência deste efeito, no espectro de infravermelho, podem aparecer

numa região de números de onda onde se esperaria um único modo vibracional, múltiplas bandas ou o alargamento da banda de absorção de infravermelho [92].

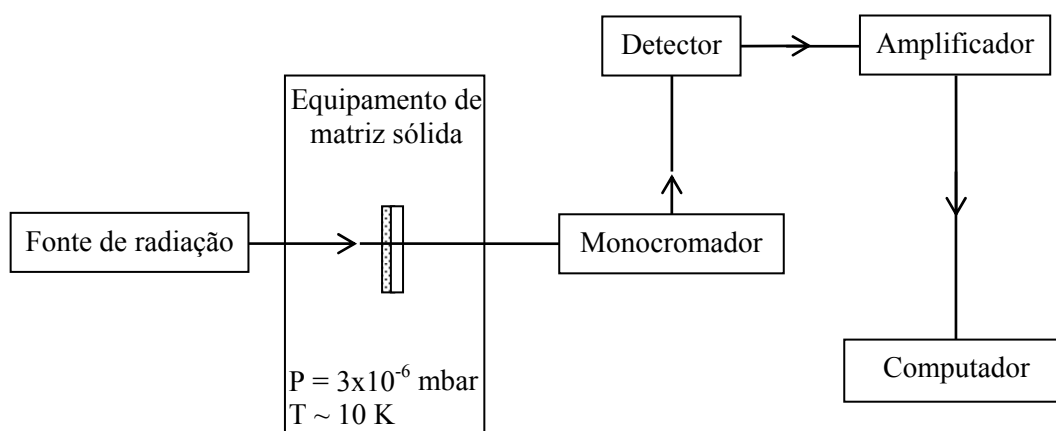


Figura 3.14 – Diagrama de blocos do espectrómetro de infravermelho.

O espectrómetro de infravermelho usado neste trabalho é o Perkin Elmer (PE) 983G; este equipamento é de duplo feixe, sendo a matriz sólida atravessada unicamente por um destes feixes. Este é um equipamento do tipo dispersivo, construído numa fase anterior aos modernos FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectrophotometer*). A radiação de infravermelho é produzida na fonte, que consiste numa barra de carboneto de silício, comercialmente designada como Globar, a qual quando aquecida até aos 2020 K emite radiação compreendida entre 5000 e 180 cm^{-1} . Todos os números de onda da radiação atravessam a amostra e são separados posteriormente no monocromador. O monocromador consiste essencialmente num conjunto de lentes ópticas e num cristal de difracção, que por rotação permite separar a informação relativa à absorvância da matriz para cada número de onda por um processo de interferência construtiva, antes do sinal chegar ao detector [93]. O detector é do tipo termopar. O espectrómetro é acoplado a um computador da PE 3600, que permite a manipulação e armazenamento dos dados experimentais medidos no detector. O aparelho de matriz sólida de gás é montado na zona da célula de amostra do espectrómetro de infravermelho PE 983 G, i.e., entre a fonte de radiação e o monocromador.

Neste trabalho o espectrómetro é operado no modo de transmissão. Os espectros de infravermelho, obtido ao longo deste estudo e que são apresentados no Capítulo 4, resultam da subtracção de cada espectro de absorção do anterior. Este procedimento permite evidenciar as alterações qualitativas observadas em cada espectro em relação ao anterior [94].

As primeiras medidas são realizadas com o sistema de pirólise desligado, e otimizando as condições de fluxo de forma a obter um espectro de infravermelho com boa intensidade de amostra. As alterações observadas em cada espectro de absorção de infravermelho são monitorizadas por subtracção espectral de cada espectro em relação ao anterior [95]. Cada espectro de absorção de infravermelho da espécie ou espécies isoladas na matriz é obtido após um período de deposição contínua de 30 a 60 minutos, durante o qual a temperatura no sistema de pirólise, temperatura da matriz, e pressões parciais são mantidas constantes. São medidos espectros a diferentes temperaturas, com o objectivo de se detectarem diferentes estágios do processo de decomposição. Quando necessário, para auxiliar a interpretação dos resultados, são conduzidos estudos complementares de outras substâncias (como por exemplo, produtos de decomposição e reagentes usados na preparação da amostra) que em separado são isoladas na matriz.

Capítulo 4 Estudo de decomposição térmica de azidas: pesquisa de intermediários

4.1 Introdução

O grupo azida, constituído por três átomos de azoto (N_3), tem simultaneamente um carácter dador e aceitador de electrões, devido à distribuição de carga ao longo do grupo. Esta propriedade do grupo azida confere às respectivas moléculas acentuada reactividade, podendo conduzir à sua decomposição, por ruptura da cadeia azida, com libertação significativa de energia [15]. Estas características dificultam a medida das suas propriedades.

A aplicação na Indústria de moléculas com um grupo substituinte azida é, actualmente, uma realidade. A substituição do precursor NH_3 pela azida de hidrogénio em processos de formação de nitretos de metais, tais como GaN, permitiu um ganho de eficiência, interessante na Indústria de semicondutores [96]. Algumas azidas são actualmente utilizadas como detonadores e explosivos sísmicos [97]. Alguns dos produtos formados na decomposição das azidas são compostos novos, cuja existência só tinha sido postulada anteriormente por astrofísicos para explicar resultados espectroscópicos relativos aos constituintes de algumas nebulosas [98]. Também noutros domínios, como seja o da saúde podemos referir a título de exemplo o AZT (*zidovudine*), fármaco usado no tratamento do síndrome de imunodeficiência adquirida e de alguns tipos de tumores malignos, o qual tem na sua constituição um grupo azida [99].

Este trabalho tem por objectivo estabelecer, para alguns sistemas moleculares, as condições de decomposição térmica controlada em fase gasosa, identificar no processo o(s) intermediário(s) e os produtos finais e, de acordo com estes, estabelecer os percursos de decomposição mais prováveis. Com este trabalho pretende-se contribuir para uma posterior utilização do conhecimento daqui resultante em processos aplicados na Indústria.

A realização do estudo de azidas em meio gasoso e a baixa pressão, na região de alto vácuo, constitui uma medida de protecção eficaz contra qualquer acidente resultante da natureza instável destas moléculas. Por outro lado, a realização deste estudo em vácuo é vantajoso na

pesquisa de espécies intermediárias muito reactivas, por nestas condições, se aumentar o seu livre percurso médio.

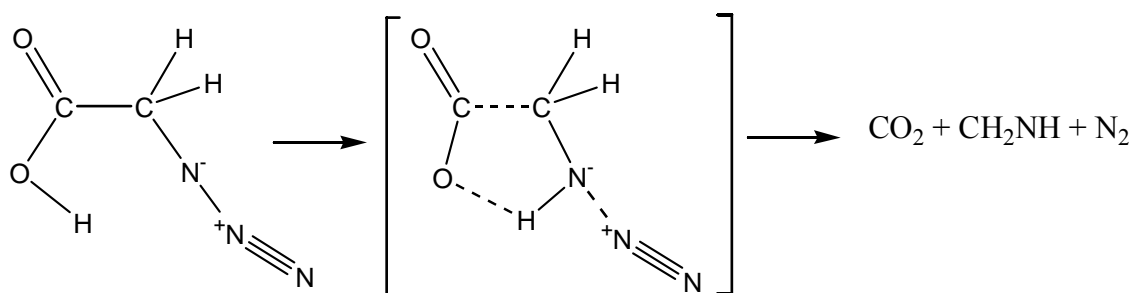
Os resultados promissores obtidos anteriormente na caracterização e decomposição térmica de moléculas com o grupo substituinte azida por espectroscopia de fotoelectrões de ultravioleta, como por exemplo para o ácido azidoacético ($\text{N}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) [^{14,95}], mostraram a viabilidade desta técnica para este tipo de estudo. Adicionalmente, os resultados do estudo por fotoionização são comparados com as medidas de espectroscopia de infravermelho resultantes de isolar aquelas moléculas e os seus produtos de decomposição, a partir da fase gasosa, numa matriz de azoto, mantida a baixa temperatura.

4.1.1 Moléculas anteriormente estudadas

Como introdução aos processos de decomposição térmica, em meio gasoso, de moléculas com um grupo substituinte azida, os quais de agora em diante designaremos de uma forma genérica simplesmente por azidas, faz-se uma breve abordagem a alguns resultados descritos na literatura.

Bock e Dammel *et al.* publicaram em 1981 um estudo de pirólise de metilazida (CH_3N_3) [¹⁰⁰], utilizando como técnica experimental a espectroscopia de fotoelectrões de ultravioleta (He I) em fase gasosa, na zona de vácuo primário (10^{-2} mbar). Identificaram como produtos iniciais de decomposição o azoto molecular e a metilenimina (CH_2NH). A formação de CH_2NH foi admitida como resultado da ruptura da cadeia azida com libertação de N_2 e formação do intermediário instável nitreno CH_3N , o qual se considerou sofrer rapidamente rearranjo conducente à formação de metilenimina via transferência 1,2 de hidrogénio. Alternativamente, admitiu-se que a decomposição de metilazida pode ocorrer por um processo síncrono, i.e. a libertação de N_2 concomitantemente com a transferência 1,2 H. A formação do nitreno como resultado da decomposição térmica das azidas nunca foi inequivocamente comprovada, mas a formação da imina como produto inicial de decomposição das azidas está claramente estabelecido. O percurso de decomposição térmica, em que a libertação de N_2 é acompanhada pela formação de uma imina em consequência da transferência 1,2 de R (onde R pode ser H ou CH_3) para o átomo de azoto é neste trabalho designado como percurso de decomposição “tipo 1”. Bock e Dammel *et al.* [^{100,101,102}] mostraram que o mecanismo tipo 1 permitia explicar os produtos de decomposição da maioria das alquilazidas.

O estudo da decomposição térmica de alquilazidas possuindo mais um grupo substituinte, além do grupo azida, mostrou que o mecanismo tipo 1, nem sempre é adequado para explicar o processo de decomposição térmica destas moléculas. No estudo da decomposição térmica do ácido azidoacético ($\text{N}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) foi proposto um outro mecanismo para explicar os produtos observados, que vamos designar por mecanismo “tipo 2”. Experimentalmente, foi observado que os produtos de decomposição do ácido azidoacético são N_2 , CH_2NH , CO_2 e uma pequena quantidade de HCN [14,95]. O aparecimento de todos os produtos nas mesmas condições térmicas sugere que simultaneamente com a libertação de N_2 , ocorra um processo concertado com rearranjo envolvendo a transferência de um átomo de hidrogénio remoto para o átomo de azoto, em consequência da formação de um intermediário cíclico [14,95], conforme o esquema:



A utilização de métodos *ab initio* e DFT para a determinação das superfícies de potencial envolvidas entre a molécula inicial e os seus produtos finais mostrou que a decomposição do ácido azidoacético por um processo do tipo 2 é energeticamente favorecida [14,103].

4.1.2 Moléculas em investigação

Todas as moléculas objecto de estudo possuem além do grupo azida mais um grupo funcional. As moléculas investigadas vão ser apresentadas por ordem crescente de número de átomos de carbono na cadeia principal de alquilo. Nesta investigação é caracterizada inicialmente a estrutura electrónica de cada substância, com base nos resultados de espectroscopia de fotoelectrões à temperatura ambiente e do espectro de infravermelho das espécies isoladas numa matriz de N_2 . A interpretação das bandas espectrais de fotoelectrões de ultravioleta e de infravermelho é apoiada pelos valores das propriedades moleculares calculadas por métodos *ab initio*.

Os azidoformatos são substâncias cuja fórmula química genérica é N_3COO-R . Nesta investigação é promovida a pirólise de duas destas substâncias com os grupos substituintes metilo (CH_3) e etilo (CH_2CH_3). Estas são as moléculas estudadas de menor dimensão. O azidoacetato de etilo ($N_3CH_2COOCH_2CH_3$) e o azidoetanol ($N_3CH_2CH_2OH$) são azidas de maior dimensão que os azidoformatos, dado que, a cadeia carbonada apresenta dois átomos de carbono. As moléculas estudadas com maior dimensão são 2-azidopropionitrilo [$CH_3CH(N_3)CN$] e 3-azidopropionitrilo ($N_3CH_2CH_2CN$). A pesquisa bibliográfica realizada para este conjunto de moléculas mostrou que para nenhuma delas existe qualquer estudo de decomposição térmica em fase gasosa.

As moléculas estudadas não são comerciais e como são substâncias instáveis têm de ser mantidas a baixa temperatura, da ordem dos 270 a 275 K, e devem ser utilizadas num período, tipicamente, não superior a um mês. A sua preparação é feita pela Mestre Paula Rodrigues, sob supervisão da Prof. Doutora Maria Teresa Barros, no Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia, da Universidade Nova de Lisboa. A caracterização das amostras, antes de ser utilizada nesta investigação, é feita, em fase líquida, por espectroscopia de absorção no infravermelho e por ressonância magnética nuclear (RMN) e, em fase gasosa, por espectrometria de massa. No presente trabalho, a caracterização inicial de cada amostra é complementada, em fase gasosa, por espectroscopia de fotoelectrões de ultravioleta e, isolada na matriz de azoto molecular, por espectroscopia de infravermelho.

4.1.2.1 Condições experimentais

Os equipamentos usados neste trabalho são o espectrómetro de fotoelectrões de deflexão simples e o espectrómetro de infravermelho acoplado a um equipamento de matriz sólida de gás. Ambos os equipamentos e os respectivos sistemas de introdução de amostra foram descritos no Capítulo 3. Aqui são apenas evidenciadas algumas das condições experimentais, que são comuns a todas as moléculas estudadas.

Todas as moléculas estudadas se encontram na fase líquida, nas condições normais de pressão e temperatura. As amostras líquidas e voláteis são inicialmente colocadas num recipiente em vidro no exterior do espectrómetro, sendo a sua difusão para o interior deste controlada por uma válvula de agulha. Antes de ser admitido o vapor de amostra para o interior do reactor, o recipiente que a contém é envolvido por um banho de azoto líquido e faz-se o bombeamento gradual do gás residual acima da amostra. As amostras pouco voláteis

são introduzidas directamente na câmara de admissão, no interior de pequenos capilares, na qual podem ser moderadamente aquecidas.

O iodeto de metilo, cujas duas primeiras energias de ionização são 9.54 eV e 10.16 eV [¹⁰⁴], e o árgon que se caracteriza por um dobleto a 15.76 eV e 15.94 eV [⁸⁸], são introduzidos na região de fotoionização para a calibração em energia do espectro de fotoelectrões. As azidas são substâncias higroscópicas, pelo que é difícil durante a sua manipulação evitar a presença de moléculas de água. Esta pode também ser usada como calibrante. Depois de se atingirem as condições de decomposição térmica, os espectros podem ser calibrados usando a banda de azoto molecular, a 15.58 eV [⁸⁸], e as de outros produtos que sejam indubitavelmente assinalados na decomposição.

Adicionalmente ao estudo de verificação da pureza da amostra após a sua preparação, o seu espectro de fotoelectrões é comparado com os espectros de cada reagente usado no processo de síntese, para averiguar se existe contaminação da amostra por alguma daquelas substâncias.

Os valores de energia de ionização vertical (EIV) para cada banda de fotoelectrões resultam do tratamento de um conjunto de espectros obtidos nas mesmas condições de pressão e temperatura. A incerteza nos valores EIV experimentais é inferior à resolução do espectrómetro. A resolução do espectrómetro de fotoelectrões ao longo do estudo de cada substância é cerca de 30 meV.

O estudo da decomposição térmica das azidas, em fase gasosa, é complementado recorrendo ao isolamento das espécies formadas no processo, numa matriz de azoto molecular, mantida a baixa temperatura (12 K), e fazendo a identificação destas por espectroscopia de infravermelho. Todos os espectros são medidos no modo de transmissão. Mas todos os espectros de infravermelho aqui mostrados representam a absorvância em função do número de onda. Os tempos de deposição na matriz variam entre trinta a sessenta minutos, e as alterações ocorridas durante esse período são avaliadas por subtracção espectral. A razão entre o gás hospedeiro (N₂) e o gás da amostra é estimada exceder, para todos os sistemas moleculares, 1000:1, para assegurar que as moléculas da amostra estejam isoladas umas das outras. A resolução dos espectros de infravermelho, ao longo deste estudo, é tipicamente de 1 cm⁻¹ (~0.12 meV).

Em ambas as técnicas, o procedimento para o estudo de decomposição térmica das amostras é semelhante. Inicia-se pela aquisição e caracterização dos espectros à temperatura ambiente. Na fase seguinte começa o trabalho de pesquisa das condições de decomposição térmica (pirólise) da molécula, incrementando a temperatura em intervalos regulares,

tipicamente de 50 K e mantendo essas condições por períodos de tempos suficientes para se atingirem condições de equilíbrio termodinâmico. Após a estabilização da temperatura no patamar de temperatura pretendido são adquiridos espectros. O aparecimento de novas bandas ilustra o início da decomposição da molécula. A banda de azoto molecular a 15.58 eV assinala o início da decomposição. Ao incrementar a temperatura observa-se o decréscimo das bandas atribuídas à estrutura da molécula e, normalmente, o aumento progressivo de intensidades das restantes bandas. O aumento de temperatura é continuado, dentro dos limites experimentais, até ao desaparecimento das bandas características da molécula em estudo. Na fase seguinte, após ser conhecido o intervalo de temperatura à qual se inicia a decomposição, o estudo é repetido diversas vezes em intervalos de temperatura da ordem de 10 K, para se tentar identificar as primeiras espécies formadas na decomposição.

A espectroscopia de infravermelho das espécies isoladas numa matriz de azoto é uma técnica de suporte dos resultados obtidos por espectroscopia de fotoelectrões. Na interpretação dos espectros de infravermelho são consideradas, essencialmente, as bandas de maior intensidade que permitem a atribuição inequívoca de certos grupos funcionais.

4.1.2.2 Cálculos *ab initio* e DFT

Os resultados dos cálculos, *ab initio* e métodos do funcional da densidade (DFT – *Density Functional Theory*), das propriedades moleculares das estruturas da molécula inicial, do(s) intermediário(s) e dos produtos finais de decomposição, são um importante meio de apoio à interpretação dos resultados espectroscópicos. Na fase inicial deste trabalho, devido à inexistência de meios informáticos no grupo de fotoionização, foi solicitada a colaboração do Prof. Doutor J.P. Santos [105] na determinação das propriedades moleculares das azidas por métodos *ab initio* e DFT. Posteriormente, foi adquirida para o grupo uma estação de trabalho IBM 2000 e J.P. Santos cedeu graciosamente acesso a outra estação de trabalho. No texto, os resultados obtidos por J.P. Santos *et al.* são sempre referenciados. No texto são também usados e referenciados os cálculos obtidos por outros autores.

Neste estudo é usada sempre a mesma base 6-31G** [106] e os seguintes níveis de cálculo: Hartree–Fock (HF) [42], Møller–Plesset de 2ª ordem (MP2) [53] e modelos de funcional da densidade com o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr [57] associadas quer com o funcional de troca de Becke (BLYP) [56], quer com o funcional de troca de três parâmetros de Becke (B3LYP) [58].

O nível Hartree-Fock, embora seja um nível de cálculo sem correlação electrónica, é muito utilizado, devido às energias de ionização previstas com base neste método, apresentarem um bom ajuste às energias de ionização experimentais. Para relacionar ambas as energias é usado o teorema de Koopmans [6,8,11], cuja validade de utilização tem sido demonstrada pelos resultados nas azidas anteriormente estudadas (ver Capítulo 2). O nível de Møller-Plesset de segunda ordem, o qual já apresenta tratamento de correlação electrónica, é também usado para determinação das propriedades moleculares. Os métodos DFT para o cálculo das propriedades moleculares de substâncias com o grupo azida também se têm mostrado adequados em diversos estudos anteriores e apresentam algumas vantagens, pois são mais rápidos e usam menos espaço de memória computacional, do que por exemplo o método MP2/6-31G** (ver Capítulo 2) [103]. Na aplicação destes níveis de cálculo usa-se o programa Gaussian 98 [107]. A visualização dos ficheiros do Gaussian 98 é realizada por recurso ao programa Molekel [108].

O estudo de cada molécula inicia-se pela pesquisa dos seus confórmeros. As propriedades moleculares obtidas para os confórmeros são depois usadas para realização das atribuições dos resultados espectroscópicos. As propriedades moleculares calculadas mais significativas para as atribuições do espectro de fotoelectrões são as energias dos electrões nas orbitais moleculares de valência, as quais usando o teorema de Koopmans são directamente relacionadas com as energias de ionização medidas experimentalmente. Nas atribuições das bandas do espectro de infravermelho a informação proveniente do cálculo que assume maior importância é a dos valores dos modos de vibração normais do sistema molecular. As frequências vibracionais harmónicas das moléculas são calculadas pelos diferentes métodos indicados acima, através da determinação da segunda derivada de energia relativamente às posições nucleares [109]. As frequências harmónicas determinadas pelo método B3LYP têm demonstrado no estudo de várias azidas um bom ajuste aos resultados experimentais [14,103,110] e serão por isso neste trabalho exclusivamente usadas nas atribuições. Na apresentação dos modos vibracionais de maior intensidade usa-se a seguinte nomenclatura: τ modo de torção, ν modo de alongamento, δ modo de flexão, ρ modo de oscilação e γ modo de balanço [111].

No texto, onde não sejam dadas outras indicações, as energias de ionização calculadas derivam dos resultados HF, e as frequências da aplicação do método B3LYP. As estruturas moleculares apresentadas, respectivos comprimentos de ligação e ângulos, são as obtidas por optimização completa de todos os parâmetros de cada sistema molecular determinado pelo método B3LYP.

4.2 Azidoformatos de alquilo

No conjunto seleccionado de moléculas possuindo o grupo azida, o estudo de decomposição térmica é iniciado pelos azidoformatos de alquilo, que são de entre aquelas, as substâncias de menor dimensão. Além do grupo azida os azidoformatos apresentam um grupo funcional éster, $N_3-C=OO-R$, onde R é um grupo substituinte alquilo. Esta investigação inicia-se pelo estudo do azidoformato de alquilo mais simples, o azidoformato de metilo, N_3COOCH_3 , sendo de seguida apresentado semelhante estudo do azidoformato de etilo, $N_3COOCH_2CH_3$.

4.2.1 Azidoformato de metilo

O processo de preparação do azidoformato de metilo está descrito na literatura [15,112]. O azidoformato de metilo é sintetizado adicionando gradualmente cloroformato de metilo a uma solução de azida de sódio, em água destilada. A mistura é deixada a reagir por um período de aproximadamente 24 horas a uma temperatura de 230 K. Após esse período, são usadas várias técnicas de separação e purificação do azidoformato de metilo [112].

4.2.1.1 Caracterização

O azidoformato de metilo nas condições de pressão e temperatura normais é um líquido incolor. Na manipulação do azidoformato de metilo deve evitar-se que o mesmo seja agitado, bem como a sua aproximação a fontes de calor, porque o risco de explosão nessas condições é semelhante ao da nitroglicerina [14]. Além disso, como os azidoformatos são muito voláteis é recomendável o uso de máscaras durante o seu manuseamento, dado que, a exposição aos seus vapores origina fortes dores de cabeças, náusea, dificuldades respiratórias, irritação da mucosa e pode levar ao desmaio [15].

Os espectros de massa obtidos por impacto electrónico a 70 eV mostram o ião pai a 101 dalton com 1% de intensidade. Os fragmentos de azidoformato de metilo de maior intensidade são os iões com relação massa/carga igual a 59 ($COOCH_3^+$ 100%), a 70 (N_3CO^+ 37%), a 28 (N_2^+ 18%), a 29 (N_2H^+ 14%), e a 42 dalton (N_3^+ , NCO^+ 12%).

No espectro de RMN de ^{13}C , numa solução de CDCl_3 (tetracloreto de deutério), são observados dois sinais com desvios de 55.07 (CH_3) e 158.00 ppm (CO). No espectro de RMN de ^1H é observado um desvio de 3.83 ppm relativo ao grupo CH_3 .

O espectro de infravermelho, da amostra em fase líquida, apresenta um conjunto de bandas largas com máximos a 2165, 2148 e 2134 cm^{-1} que são atribuídas ao grupo azida, N_3 . Bandas de absorção de elevada intensidade são identificadas a 1241 e a 1728 cm^{-1} (vibração $\text{C}=\text{O}$). Outras bandas de menor intensidade são observadas a 2959 [$\nu(\text{CH})$], 1439, 995, 925 e 754 cm^{-1} .

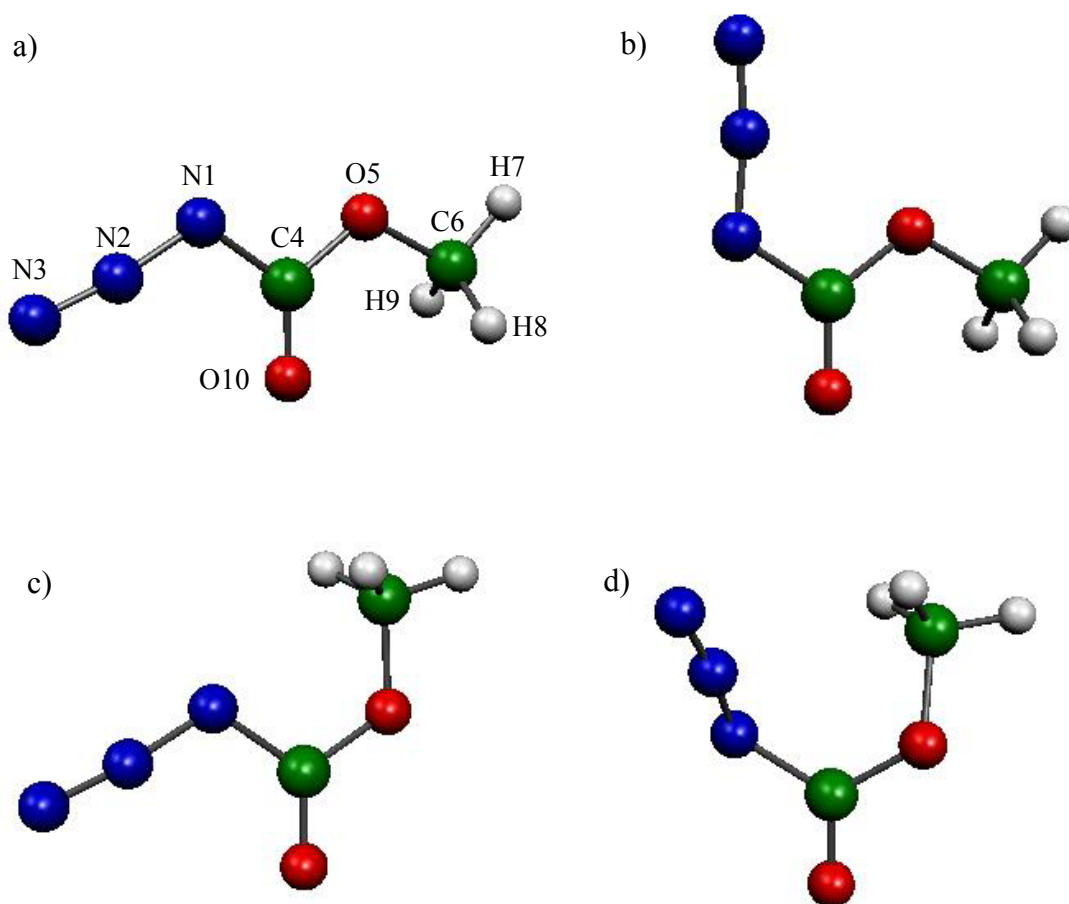


Figura 4.1 – Geometrias de quatro conforméros estáveis do azidoformato de metilo. As suas geometrias moleculares são apresentadas por ordem decrescente de energia: a) é o mais estável; b) + 1.2 kcal/mol; c) + 3.8 kcal/mol; d) + 13.0 kcal/mol. Os átomos do conforméro mais estável estão legendados pela inicial do tipo de átomos (N – azoto, C – carbono, O – oxigénio, H – hidrogénio) e por um algarismo.

No âmbito deste estudo, J.P. Santos *et al.* [113] publicaram uma análise conformacional obtida por rotação da estrutura da molécula de azidoformato de metilo em torno do ângulo diedro definido por $\text{N}_2\text{-N}_1\text{-C}_4\text{-O}_5$ e a optimização de todos os outros parâmetros da estrutura (comprimentos de ligação e ângulos). Esta análise conformacional mostrou que existem dois conforméros estáveis correspondentes às estruturas da molécula com o ângulo

aproximadamente igual a 180° e 0°, respectivamente, geometrias a) e b) da Figura 4.1, sendo o de 180° de menor energia. J.P. Santos *et al.* [¹¹³] publicaram ainda as geometrias otimizadas, frequências, momento dipolar e a primeira energia de ionização adiabática (EIA) determinada por cada um dos níveis de cálculo para a estrutura de menor energia. Este estudo prévio é complementado neste trabalho, nomeadamente com a pesquisa de outras estruturas de equilíbrio da molécula e a indicação das energias de ionização vertical (EIV) e atribuições dos modos normais de vibração para o(s) confórmero(s) de energia mais baixa.

Além das duas estruturas do azidoformato de metilo apresentadas na referência [¹¹³], cujas estruturas são referidas por a) e b) na Figura 4.1, são identificadas, usando o método B3LYP com a base 6-31G**, mais dois confórmeros estáveis. As suas estruturas, c) e d), obtidas por otimização completa de todos os parâmetros são apresentadas na Figura 4.1. A energia total correspondente a cada um dos confórmeros identificados de *a-d*, são mostradas na Tabela 4.1.

À temperatura ambiente a energia térmica é cerca de 0.6 kcal/mol pelo que nestas condições apenas o confórmero a) do azidoformato de metilo mostrado na Figura 4.1 deve existir.

Tabela 4.1 – Energia total dos confórmeros do azidoformato de metilo em hartree e as energias entre os confórmeros relativamente ao de energia mais baixa (*a*), em kcal/mol.

Confórmero	Energia total	ΔE
	hartree	kcal/mol
<i>a</i>	-392.6655	0.0
<i>b</i>	-392.6635	1.2
<i>c</i>	-392.6595	3.8
<i>d</i>	-392.6448	13.0

Alguns parâmetros estruturais do confórmero de equilíbrio de energia mais baixa da molécula de azidoformato de metilo otimizada por B3LYP/6-31G** são apresentados na Tabela 4.2, com base nos resultados da referência [¹¹³].

O espectro obtido à temperatura ambiente por espectroscopia de fotoelectrões de ultravioleta (EFU) do azidoformato de metilo é mostrado na Figura 4.3.a (pág. 100). No espectro são observadas sete bandas. No espectro da Figura 4.3.a, à esquerda da banda identificada por “3” existe uma pequena banda a 12.62 eV que é relativa à presença de água [⁸⁸]. Comparando os espectros de fotoelectrões das substâncias usadas na preparação, com o espectro da Figura 4.3.a não é detectável a presença de outras impurezas.

Tabela 4.2 – Parâmetros de geometria do conformero *a* do azidoformato de metilo. Os comprimentos de ligação (*r*) e ângulos (\angle) são indicados, respectivamente, em ångström (Å) e grau (°).

Ligação	Å	Ângulo	°
r(N1-N2)	1.248	\angle (N3-N2-N1)	172.7
r(N2-N3)	1.132	\angle (N2-N1-C4)	113.8
r(N1-C4)	1.421	\angle (N1-C4-O5)	107.2
r(C4-O5)	1.336	\angle (N1-C4-O10)	126.3
r(C4-O10)	1.210	\angle (C4-O5-C6)	114.6
r(O5-C6)	1.439	\angle (N1-C4-O5-C6)	180.0
r(C6-H)	1.09	\angle (N2-N1-C4-O5)	180.0
		\angle (N2-N1-C4-O10)	0.0

Tabela 4.3 – Energias de ionização vertical (EIV) experimentais do azidoformato de metilo e EIV calculadas aplicando o teorema de Koopmans aos resultados dos vários métodos de cálculo. As EIV calculadas por HF e MP2 são corrigidas por 0.92. As unidades de EIV são eV.

Banda	Experimental		Cálculo				
	EIV OM	EIV (HF)	EIV (MP2)	EIV (BLYP)	EIV (B3LYP)		
1	10.84	26 (9.44) ^a	10.55	(11.09) ^a	10.53	6.49	7.99
2	11.55	25	11.39	11.42	6.79	8.06	
		24	11.92	12.02	7.27	8.72	
3	12.79	23	13.12	13.11	8.27	9.77	
4	13.47	22	13.86	13.88	8.97	10.52	
5	14.36	21	14.44	14.31	9.85	11.39	
6	15.43	20	15.64	15.51	10.60	12.25	
7	16.41	19	17.06	16.85	11.11	13.00	

^a Energia de ionização adiabática (EIA) da referência [¹¹³]

As energias de ionização vertical (EIV) do azidoformato de metilo, medidas sobre vários espectros de EFU, são apresentadas na Tabela 4.3. Nesta tabela, as EIV experimentais são comparadas com as resultantes da aplicação do teorema de Koopmans [^{5,8,11}] sobre as energias das orbitais moleculares calculadas por HF, MP2, BLYP e B3LYP com a base 6-31G**, para a estrutura de energia mais baixa do azidoformato de metilo. Os valores de energia de ionização obtidos para os outros conformeros são semelhantes aos obtidos para o conformero

mais estável. Os valores EIV calculados são, como esperado, mais elevados que os valores experimentais (ver Capítulo 2). Comparando os resultados obtidos pelos níveis de cálculo de HF e MP2 conclui-se que a correlação electrónica tem um pequeno efeito sobre a energia calculada para as orbitais moleculares ocupadas de mais alta energia (HOMO's – *Highest Occupied Molecular Orbital*). As EIV calculadas por HF/6-31G**, quando corrigidas pelo factor empírico de 0.92 [^{103,114}], apresentaram um bom ajuste aos valores experimentais.

As energias de ionização calculadas com base nos métodos BLYP e B3LYP não apresentam ajuste satisfatório com os resultados experimentais, tal como, previamente, se tinha observado, por exemplo, para o ácido azidoacético [^{13,103}].

Após a aplicação do factor de correcção de 0.92, a diferença de EIV entre os valores calculados HF/6-31G** e os valores experimentais é inferior a 4% para as oito orbitais moleculares de “valência”. O resultado do cálculo das orbitais moleculares sugere ainda que a banda de fotoelectrões a 11.55 eV, identificada no espectro pelo número “2”, deve resultar da contribuição dos fotoelectrões de duas orbitais moleculares (OM 25 e OM 24).

Tabela 4.4 – Distribuição de carga nos átomos do grupo azida, N3-N2-N1-X, e momento dipolar (D) obtido no cálculo das propriedades do azidoformato de metilo por HF, MP2 e B3LYP. qX é a carga total no grupo azida.

	HF	MP2	B3LYP
q3	-0.13	-0.08	-0.21
q2	0.47	0.39	0.47
q1	-0.52	-0.50	-0.44
qX	-0.18	-0.19	-0.18
μ	1.0	1.4	2.0

A análise das contribuições das orbitais atómicas para a HOMO (orbital 26) mostra que esta orbital é essencialmente uma orbital π antiligante entre os átomos N1 e N3 da cadeia azida. Esta orbital molecular tem também forte contribuição das orbitais atómicas do átomo de oxigénio O10, e uma pequena contribuição das orbitais atómicas do oxigénio O5. A orbital molecular 25 é também antiligante, com contribuição dos mesmos átomos de azoto (N1, N3) e dos dois átomos de oxigénio. A orbital 24 é essencialmente devida aos pares de electrões não-ligantes de ambos os átomos de oxigénios. A orbital molecular 23 é mais deslocalizada por toda a molécula e tem já características diferentes das anteriores pois é essencialmente uma orbital ligante. Estas quatro orbitais moleculares são representadas na Figura 4.2.

Os níveis HF, MP2 e B3LYP prevêm uma distribuição de carga na cadeia azida do tipo $N3^- - N2^+ - N1^- - X^+$ como se mostra na Tabela 4.4. Nesta tabela, são mostrados também os valores calculados para o momento dipolar para estes níveis de cálculo. O momento dipolar do azidoformato de metilo é bastante inferior ao previsto, pelos mesmos níveis, para o caso do ácido azidoacético [13] e da azidoacetona [15], provavelmente porque os pares de electrões não-ligantes dos átomos que rodeiam o átomo de carbono (C4) diminuem o efeito de polarização do grupo azida [15].

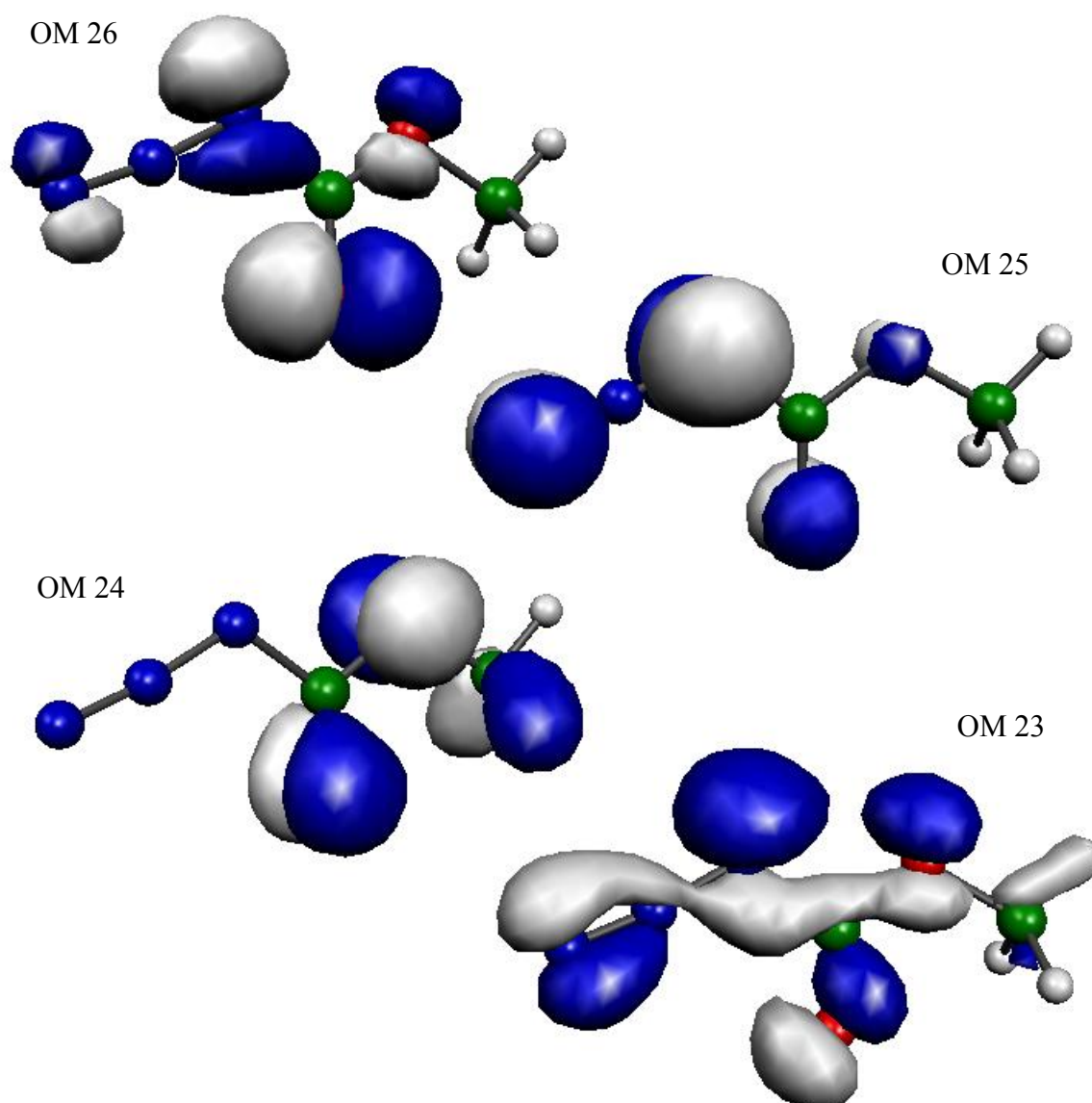


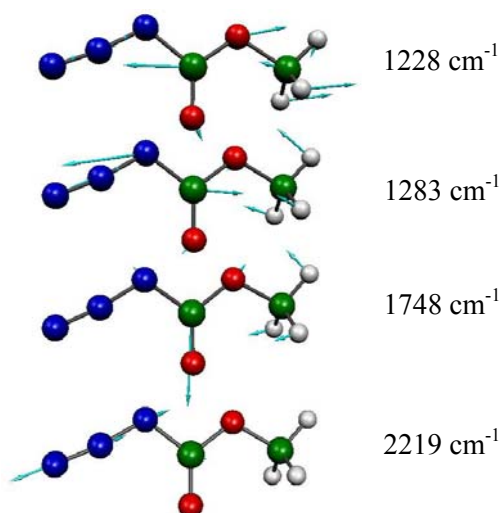
Figura 4.2 – Representação das contribuições das orbitais atômicas para as quatro orbitais moleculares ocupadas de maior energia do azidoformato de metilo.

Para as atribuições dos modos vibracionais das azidas vão ser usados os valores calculados pelo método B3LYP/6-31G**. A molécula de azidoformato de metilo possui 10 átomos e 24

modos vibracionais normais ($3N-6$). A intensidade de cada um dos modos é proporcional à modificação do momento dipolar devido à interacção da radiação de infravermelho com a molécula [¹¹⁶].

Tabela 4.5 – Frequências vibracionais (Freq em cm^{-1}) do azidoformato de metilo e suas intensidades relativas (I) calculadas por B3LYP/6-31G**. Os modos vibracionais de maior intensidade são representados à direita da tabela.

	Freq ^a	I	Atribuição
v1	89	0	
v2	109	0	
v3	143	0	
v4	181	0	
v5	286	2	
v6	441	2	$\delta(\text{NCO})$
v7	509	0	
v8	554	1	$\delta_{\text{fp}}[\text{N}(-)\text{N}(+)\text{N}(-)]$
v9	720	4	$\delta_{\text{fp}}[\text{N}(-)\text{C}(+)\text{O}(-)\text{O}(-)]$
v10	725	1	
v11	899	4	$\nu(\text{CN})/\nu(\text{CO})$
v12	997	1	$\nu(\text{OC6})$
v13	1136	0	
v14	1166	1	$\tau(\text{CH}_3)$
v15	1228	80	$\nu(\text{CO})/\gamma(\text{CH}_2)$
v16	1283	100	$\nu(\text{CN})/\nu(\text{N}_3)_s$
v17	1427	6	$\delta(\text{CH}_3)$
v18	1439	1	$\tau(\text{CH}_2)$
v19	1451	1	$\delta(\text{CH}_2)$
v20	1748	38	$\nu(\text{C}=\text{O})$
v21	2219	67	$\nu(\text{N}_3)_a$
v22	2951	4	$\nu(\text{CH}_3)_s$
v23	3028	3	$\nu(\text{CH}_2)_s$
v24	3061	0	



^a Frequências da referência [¹¹³] corrigidas pelo factor 0.9614.

Normalmente, os modos vibracionais calculados têm valor superior aos modos experimentais devido à ausência de correções de anarmonicidade e por a correlação electrónica não ser totalmente tida em conta nos níveis de cálculo usados. A aplicação de um factor de escala permite assegurar melhor ajuste aos valores experimentais [117].

Na Tabela 4.5 são listadas as frequências vibracionais calculadas para o azidoformato de metilo, usando o factor de escala 0.9614 [117]. Na última coluna desta tabela são indicados para cada um daqueles modos de vibração, os átomos e a forma como estes participam na deformação, com base na visualização dos ficheiros de cálculo no programa Molekel [108] e nos valores da literatura [14]. Na coluna das atribuições, nesta tabela e em todas as tabelas referentes à atribuição de infravermelho ao longo deste trabalho, o algarismo em índice representa o número de átomos envolvidos no modo de vibração, e o algarismo ao mesmo nível a posição do átomo na molécula. Os índices *s*, *a* e *fp* são relativos, respectivamente, ao modo de vibração simétrico, assimétrico e de deformação para fora do plano dos átomos adjacentes.

O cálculo prevê a existência de quatro modos vibracionais de elevada intensidade (representados ao lado da Tabela 4.5): modo de alongamento CN e alongamento simétrico dos átomos N₃, $\nu(\text{CN})/\nu(\text{N}_3)_s$; modo de alongamento CO e de balanço do CH₂, $\nu(\text{C=O})/\nu(\text{CH}_2)$; modo de vibração de alongamento assimétrico de N₃, $\nu(\text{N}_3)_a$; modo de alongamento do grupo carbonilo, $\nu(\text{C=O})$. Os cálculos indicam que a deformação $\nu(\text{N}_3)_a$ não deva ser a mais intensa.

O espectro de infravermelho do azidoformato de metilo isolado numa matriz de azoto molecular a 12 K, a partir da fase gasosa à temperatura ambiente, é apresentado na Figura 4.4.a (pág. 101). Conjuntamente com as moléculas de azidoformato de metilo isoladas na matriz são identificadas as bandas de absorção de água a 3723 e 1597 cm⁻¹, e de diclorometano (CH₂Cl₂), a 747 cm⁻¹ e 711 cm⁻¹ [118]. As bandas referentes a estas impurezas foram subtraídas aos espectros de infravermelho para uma identificação mais clara das bandas do azidoformato de metilo e dos seus produtos de decomposição. As bandas mais intensas no espectro de infravermelho do azidoformato de metilo na matriz, Figura 4.4, por ordem de intensidades relativas, aparecem a 1261, 1743, 2174/2143 cm⁻¹; as bandas mais intensas estão indicadas na Tabela 4.6. O espectro de infravermelho na matriz apresenta concordância satisfatória com as medidas realizadas em fase líquida. É de salientar que a banda de vibração respeitante ao alongamento assimétrico de N₃, não é a mais intensa do espectro, contrariamente ao observado no espectro da azidoacetona [119] e ácido azidoacético [13,95].

Tabela 4.6 – Frequências vibracionais (cm^{-1}) do azidoformato de metilo isolado numa matriz de azoto.

Matriz de N_2	Atribuição
755	$\delta_{\text{fp}}[\text{N}(-)\text{C}(+)\text{O}(-)\text{O}(-)]$
928	$\nu(\text{CN})/\nu(\text{CO})$
1007	$\nu(\text{OC6})$
1272/1261	$\nu(\text{CN})/\nu(\text{N}_3)_s + \nu(\text{CO})/\gamma(\text{CH}_2)$
1442	$\delta(\text{CH}_3)$
1770/1758/1743	$\nu(\text{C}=\text{O})$
2228/2197/2188/2174/2143	$\nu(\text{N}_3)_a$

De uma forma geral, o ajuste das riscas de infravermelho calculadas ao espectro experimental é razoável em energia (número de onda) e intensidades relativas, excepto para a região entre 1200 e 1300 cm^{-1} . Na região de números de onda entre 1200 e 1300 cm^{-1} todos os níveis de cálculo (HF, MP2, BLYP e B3LYP) permitem fazer a previsão de existência de dois modos de vibração de intensidades relativas semelhantes, separados de algumas dezenas de cm^{-1} mas, o espectro experimental apresenta uma banda de baixa intensidade e uma de elevada intensidade. Isso sugere que ocorra acoplamento dos modos de deformação $\nu(\text{CN})$ e $\nu(\text{CO})$. Também, a complexa estrutura de riscas observada na região do modo de vibração de alongamento assimétrico do grupo azida (e da vibração $\text{C}=\text{O}$) pode resultar da conjugação de fenómenos de acoplamento vibracional dos modos de vibração normais e do aparecimentos das harmónicas dos modos normais e, eventualmente, por ocorrer isolamento das moléculas de azidoformato de metilo em locais preferenciais da matriz (efeito de sítio, ver Capítulo 3).

4.2.1.2 Decomposição térmica

A discussão da decomposição térmica do azidoformato de metilo é feita fundamentalmente com base na análise dos produtos de decomposição observados por EFU. Adicionalmente é verificada também a decomposição da amostra por espectroscopia de infravermelho dos produtos isolados numa matriz de azoto.

4.2.1.2.1 *Espectroscopia de fotoelectrões*

No espectro de He I da Figura 4.3.b) além das bandas de fotoelectrões características do azidoformato de metilo são evidentes novas bandas relativas aos produtos formados na decomposição. Neste espectro, obtido à temperatura de 410 K, são observadas as bandas relativas à formação de azoto molecular, N_2 (produto indicado nos espectros por A): banda a 15.58 eV e a banda com resolução vibracional a 16.98 eV [^{59,88}]. Neste mesmo espectro são ainda identificadas bandas a 10.88 eV (EIV) e a 13.78 eV (EIV), as quais, por comparação com os espectros da literatura, são atribuídas à formação, respectivamente, de formaldeído, CH_2O (F) [⁵⁹] e dióxido de carbono, CO_2 (D) [^{59,88}].

A razão entre a quantidade de produtos de decomposição e de azidoformato de metilo, que chegam à zona de fotoionização, aumenta continuamente com a temperatura. À temperatura de 680 K, Figura 4.3.c), já não são observadas as bandas espectrais do azidoformato de metilo, e portanto considera-se que a decomposição da molécula de azidoformato de metilo é completa. A esta temperatura o espectro, além das bandas dos produtos anteriormente identificados, apresenta bandas adicionais: uma banda larga a 10.50 eV (EIV) associada a uma banda com resolução vibracional a 12.50 eV (EIV), uma banda com resolução vibracional a 11.61 eV (EIV igual à energia de ionização adiabática, EIA). As duas primeiras bandas são atribuídas à formação de metilenimina, CH_2NH (M) [^{100,102,120}], a banda a 11.61 eV é devida à formação de isocianato, $CONH$ (I) [¹²¹]. Neste espectro são ainda observáveis bandas adicionais dos produtos já identificados, i.e. do N_2 (banda com EIV de 18.78 eV), CO_2 (banda com resolução vibracional a EIV de 17.59 eV, parcialmente sobreposta com a banda de N_2 , e a banda a 18.08 eV) e CH_2O (banda com resolução vibracional a EIV de 16.00 eV, parcialmente sobreposta com a banda de N_2 , e EIA de 15.85 eV).

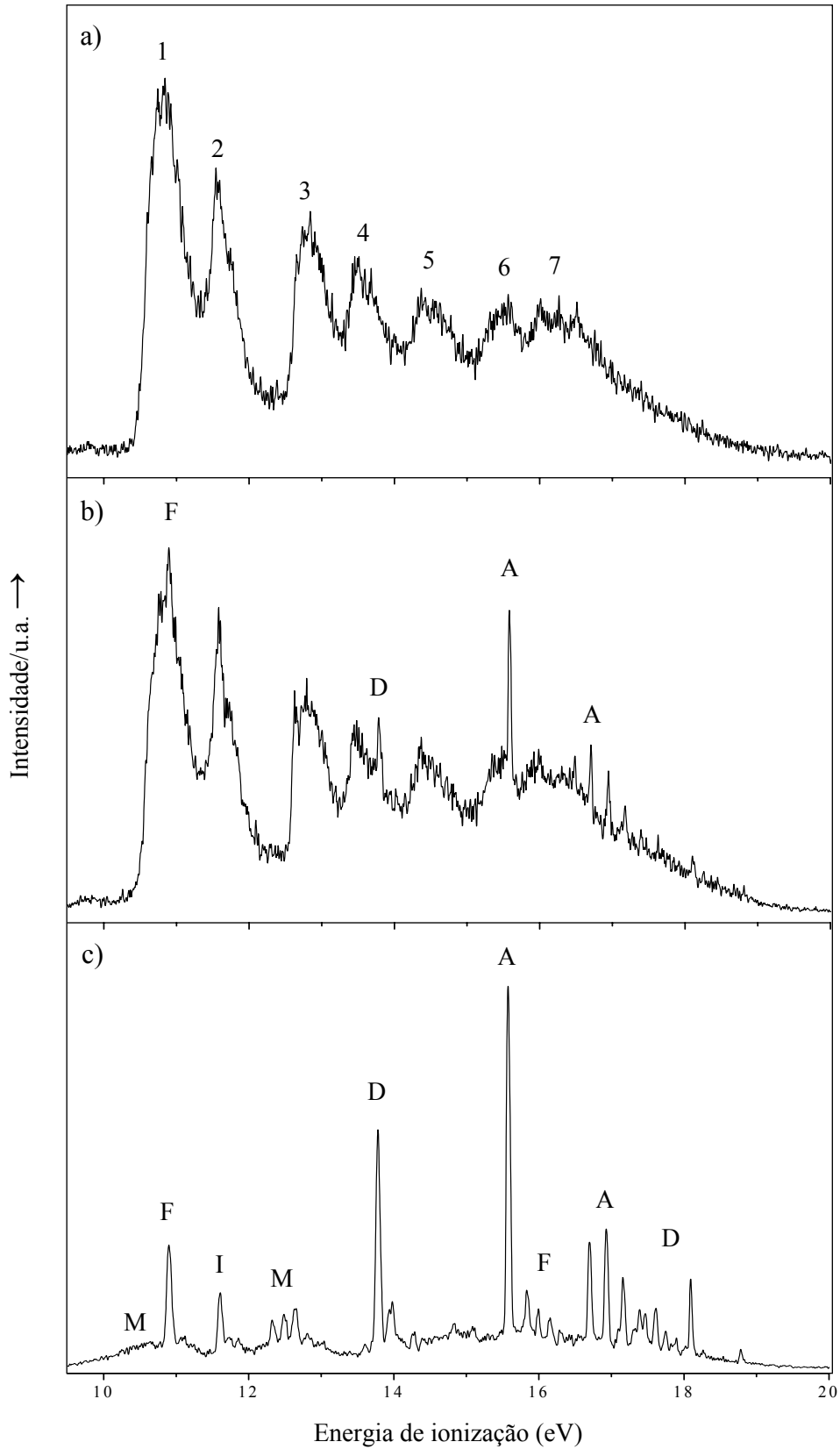


Figura 4.3 – Espectros de fotoelectrões de He I de azidoformato de metilo e dos seus produtos de decomposição, em fase gasosa, obtidos em diferentes condições térmicas. a) à temperatura ambiente (identificação das bandas na Tabela 4.3); b) pirólise parcial a 410 K; c) pirólise total a 680 K (as bandas de produtos são identificadas no texto).

4.2.1.2.2 Espectroscopia de infravermelho

O espectro de infravermelho de pirólise completa do azidoformato de metilo (em fase gasosa a 650 K) medido na matriz de azoto molecular é mostrado na Figura 4.4.b.

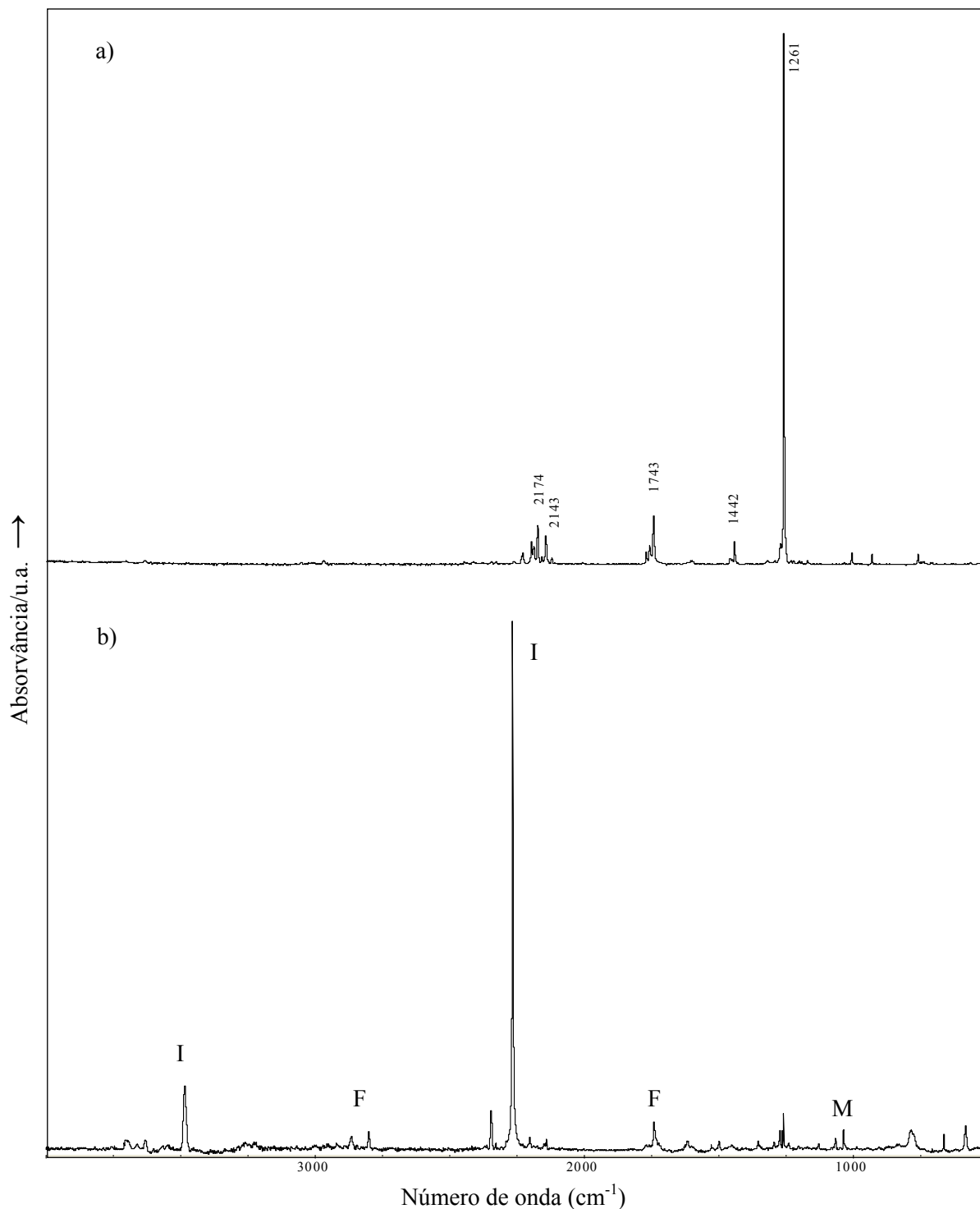


Figura 4.4 – Espectros de infravermelho, das espécies isoladas numa matriz de azoto a 12 K, na região de 4000 a 500 cm⁻¹: a) azidoformato de metilo à temperatura ambiente; b) produtos da sua pirólise à temperatura de 650 K. Na Tabela 4.6 e Tabela 4.7 são identificadas, respectivamente, as bandas dos espectros a) e b).

A decomposição térmica do azidoformato de metilo origina o aparecimento de novas bandas de infravermelho na matriz, a 2265 cm^{-1} e a 2345 cm^{-1} , quando a temperatura atinge aproximadamente os 430 K. O aumento de temperatura no sistema de pirólise provoca o desaparecimento gradual das bandas do azidoformato de metilo, o qual é completo à temperatura de 630 K, e o aparecimento de novas bandas.

No espectro da Figura 4.4.b, a banda de absorção de maior intensidade, a 2265 cm^{-1} , e a banda a 3483 cm^{-1} são atribuídas à existência de CONH (I) isolado na matriz [122]. No entanto, o valor de absorção de infravermelho a 2265 cm^{-1} apresenta uma discrepância de $+11\text{ cm}^{-1}$ para o valor de referência que foi obtido numa matriz de xénon [122]. Para comprovar a atribuição realizada é feito um estudo com apenas CONH isolado na matriz de azoto molecular. Neste estudo são identificadas duas bandas de elevada intensidade a 3483 e 2265 cm^{-1} e, duas bandas de menor intensidade a 780 e 581 cm^{-1} . No espectro da Figura 4.4.b identifica-se a formação de CONH pela observação das suas quatro bandas. No espectro da Figura 4.4.b são ainda identificadas outras espécies isoladas na matriz: CO_2 (D) [123], CH_2O (F) [124] e CH_2NH (M) [125]. O registo dos números de onda relativos a cada produto de decomposição do azidoformato de metilo é sumariado na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Atribuição das bandas de absorção de infravermelho (cm^{-1}) dos produtos de decomposição térmica do azidoformato de metilo isolados na matriz de azoto molecular.

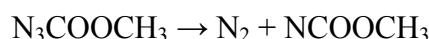
Matriz de N_2	Valores de referência	Atribuição	
3483	3483	$\nu(\text{NH})$	CONH (I)
2265	$2254^{\text{a)}} [122]$	$\nu(\text{OCN})_{\text{a}}$	
780		$\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CNH})$	
581		$\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CNH})$	
2345	2347	$\nu(\text{OCO})_{\text{a}}$	CO_2 (D)
662	$662 [123]$	$\delta(\text{OCO})$	
2864	2864	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{a}}$	CH_2O (F)
2799	2800	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{s}}$	
1739	1738	$\nu(\text{CO}) + \delta(\text{CH}_2)$	
1497	$1497 [124]$	$\delta(\text{CH}_2)$	
1352	1353	$\delta(\text{CNH}) + \tau(\text{CH}_2)$	CH_2NH (M)
1127	1128	$\delta(\text{NH}) + \tau(\text{CH}_2)$	
1065	$1065 [125]$	$\delta(\text{HCNH}) + \delta(\text{HCN})$	

^{a)} Matriz de xénon

4.2.1.3 Discussão

Os produtos obtidos na decomposição térmica controlada do azidoformato de metilo em fase gasosa, por espectroscopia de fotoelectrões de ultravioleta e espectroscopia de absorção de infravermelho das espécies isoladas numa matriz de azoto são concordantes. No estudo de EFU, o início da decomposição térmica é assinalado pela libertação de N₂ e simultaneamente são formados CO₂ e CH₂O. No espectro obtido a temperatura mais elevada são identificados adicionalmente CONH e CH₂NH. No espectro de infravermelho são identificados no início do processo de decomposição CO₂ e CONH. Nos espectros de infravermelho na matriz e EFU, obtidos a temperaturas mais elevadas, os produtos detectados são CO₂, CONH, CH₂O e CH₂NH.

O percurso de decomposição do tipo 1 não é possível para os azidoformatos, devido a inexistência de um átomo de hidrogénio no átomo de carbono adjacente ao grupo azida. O conjunto de produtos obtidos durante a pirólise não pode ser explicado por um percurso de decomposição único. A identificação de N₂ no grupo dos primeiros produtos formados sugere a ruptura da cadeia azida como processo iniciador da decomposição, i.e. :



Este processo origina produtos de maior energia do que a molécula inicial de azidoformato de metilo. O nitreno NCOOCH₃, cuja primeira energia de ionização, prevista pelos cálculos (corrigidos por 0.92), é 11.30 eV, não é observado experimentalmente.

A decomposição térmica do azidoformato de metilo deve então resultar de um mecanismo do tipo 2, ou seja, após libertação de azoto molecular, a estrutura nitreno não é estável e ocorre transferência de um átomo de hidrogénio do grupo metilo para o átomo de azoto. Os cálculos mostram que a estrutura mais estável originada directamente por rearranjo da estrutura do nitreno é uma imina de estrutura cíclica representada na Figura 4.5, a qual é mais estável do que o nitreno em aproximadamente 72 kcal/mol. A primeira energia de ionização da imina, designada oxazetidina, prevista com base na aplicação do teorema de Koopmans e corrigida pelo factor 0.92, é 10.91 eV. No espectro EFU é identificada a 10.88 eV a presença de CH₂O, pelo que, a observação da imina é mais difícil devido, caso se forme, a uma possível sobreposição das bandas de fotoelectrões de ambos os compostos. As frequências calculadas para a imina (por B3LYP/6-31G** e usando o factor de escala de 0.9614) prevêem um intenso modo a 1896 cm⁻¹ relativo ao alongamento C=O e uma risca a 2946 cm⁻¹ relativa à deformação v(NH). Mas, no espectro de infravermelho não se observa

qualquer banda que possa ser atribuída à formação desta espécie. Considerando os resultados de ambas as técnicas assume-se que a dissociação desta imina deve ocorrer num período inferior ao necessário à sua observação, talvez por esta ser formada com elevada energia interna e por a sua energia de dissociação ser semelhante ou inferior à necessária para pirólise do azidoformato de metilo.

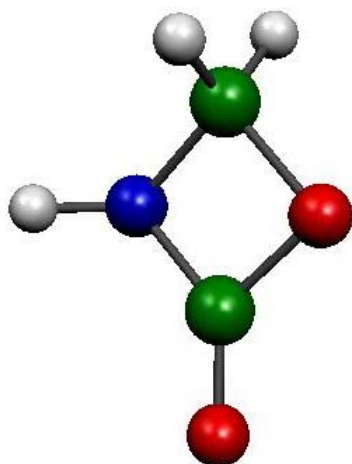
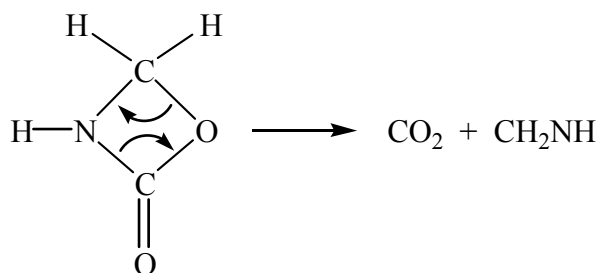
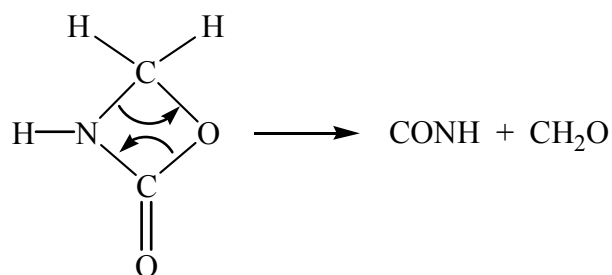


Figura 4.5 – Estrutura da imina do azidoformato de metilo, oxazetidinona.

A decomposição térmica da oxazetidinona pode explicar a totalidade dos produtos observados experimentalmente de acordo com os dois percursos indicados nos esquemas seguintes:



Os esquemas mostram que a ruptura da estrutura cíclica do intermediário pode ocorrer de dois modos diferenciados, originando cada uma delas, um par de produtos não coincidentes: $\text{CONH} + \text{CH}_2\text{O}$ e $\text{CO}_2 + \text{CH}_2\text{NH}$. Estes percursos de decomposição estão em consonância com as observações experimentais. Os cálculos sugerem o segundo esquema de decomposição, com formação de CO_2 e CH_2NH , como sendo o mais provável. No entanto, os resultados experimentais, no intervalo de temperaturas estudado, mostram aproximadamente igual intensidade para ambos os percursos de decomposição.

Neste trabalho não são determinadas as energias das estruturas intermédias de transição. G. Levita e J.M. Dyke fizeram a determinação das energias dos estados de transição por nível MP2 [126]. Esse estudo mostra que a barreira de energia de dissociação de oxazetidiona é inferior à energia de decomposição térmica do azidoformato de metilo, o que justifica a não observação experimental desta imina.

As energias internas relativas do intermediário e produtos do processo de pirólise da molécula azidoformato de metilo, calculadas por B3LYP, são apresentadas na Figura 4.6.

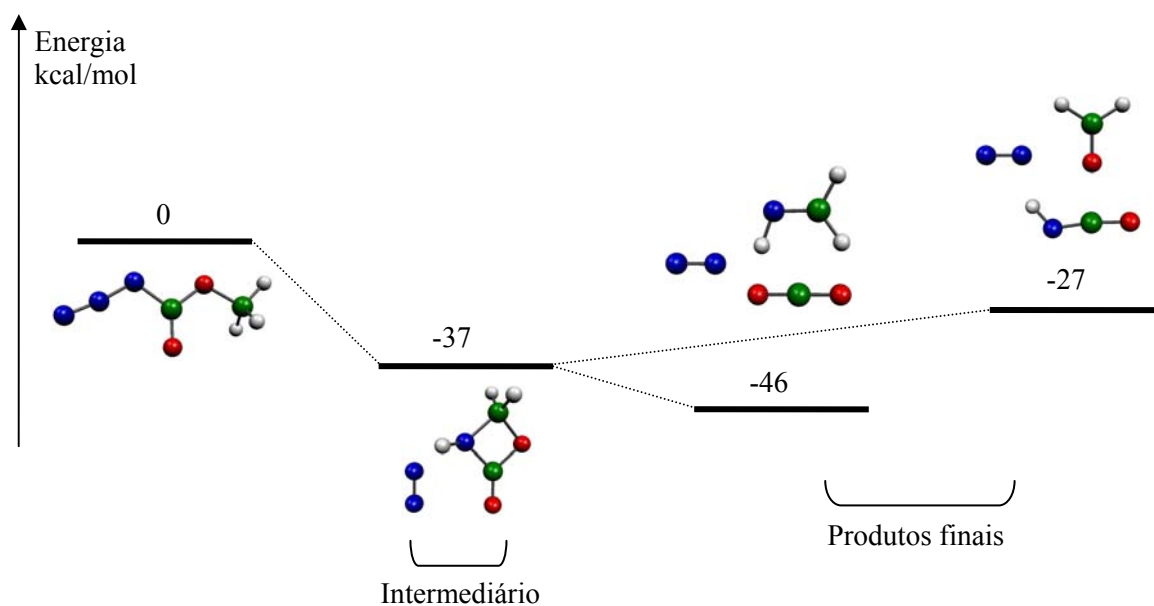


Figura 4.6 – Energias relativas (kcal/mol) para o intermediário e produtos de pirólise do azidoformato de metilo, calculados por B3LYP/6-31G**.

Parte deste estudo de decomposição do azidoformato de metilo encontra-se publicado [127].

4.2.2 Azidoformato de etilo

Para preparação do azidoformato de etilo adiciona-se cloroformato de etilo a uma solução de azida de sódio dissolvida em água destilada. A mistura é aquecida a 320 K e deixada a reagir durante 24 horas. Após arrefecimento, procede-se à separação e purificação do azidoformato de etilo.

4.2.2.1 Caracterização

No espectro de massa do azidoformato de etilo, obtido por impacto electrónico a 70 eV, o íon pai a 115 dalton apresenta uma intensidade da ordem de 0.1 % do pico mais intenso do espectro. Os fragmentos de maior intensidade são os picos a 29 (N_2H^+ , CH_2CH_3^+ 100%), 70 (N_3CO^+ 35%), 27 (CH_3C^+ 18%), 43 (N_3H^+ 7%), 73 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCO}^+$ 5%), 42 (N_3^+ , NCO^+ 5%) e a 100 dalton ($\text{N}_3\text{COOCH}_2^+$ 3%).

No espectro de RMN do ^1H do azidoformato de etilo, numa solução de triclorometano deuterado (CDCl_3), são resolvidos dois sinais, os quais relativamente ao tetrametilsilano (TMS) surgem a 1.3 ppm e a 4.3 ppm. O primeiro destes sinais tem desdobramento em tripleto devido ao CH_2 e o segundo apresenta desdobramento em quarteto devido ao CH_3 . No espectro de RMN do ^{13}C , numa solução CDCl_3 , são identificados dois sinais, um singlete a 64.6 ppm e um singlete a 13.9 ppm relativamente ao TMS, que são identificados, respectivamente, com o carbono no CH_2 e no CH_3 .

No espectro de infravermelho, em fase líquida, do azidoformato de etilo é identificada uma estrutura dobreto a 2179/ 2132 cm^{-1} atribuída à vibração de alongamento assimétrico no grupo azida (N_3). Outras bandas de intensidade semelhante são observadas a 1724 cm^{-1} , atribuída ao alongamento $\text{C}=\text{O}$, e a 1220 cm^{-1} . Bandas menos intensas são identificadas a 2986 cm^{-1} , relativa ao alongamento CH , 1369, 1023 e a 752 cm^{-1} .

Na Figura 4.7 são apresentados dois conforméromos do azidoformato de etilo estáveis, que deverão coexistir à temperatura ambiente. O conforméromo b) tinha sido identificado no estudo de análise conformacional da referência [¹¹³] como o conforméromo mais estável, mas no presente trabalho obteve-se o conforméromo de geometria planar (à parte dos átomos de hidrogénio, conforméromo a) que tem menos 0.1 kcal/mol.

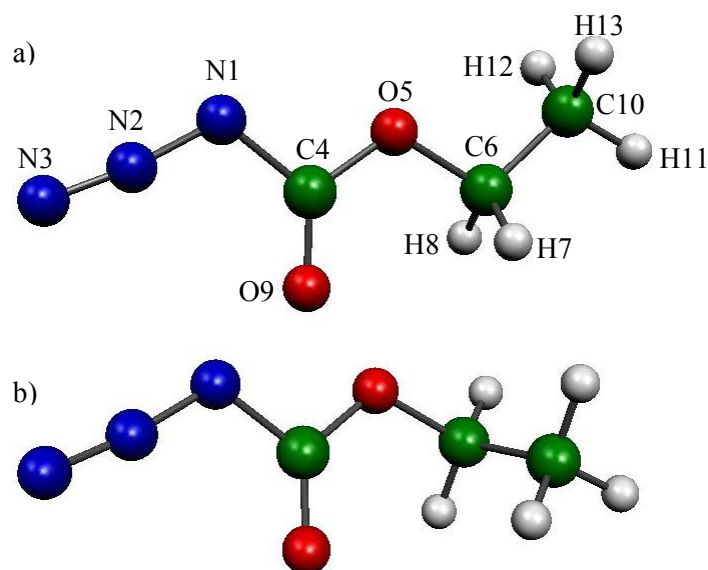


Figura 4.7 – Conforméros de azidoformato de etilo: a) conforméro planar; b) conforméro não planar de energia total relativa ao conforméro planar de +0.1 kcal/mol.

A energia total e momento dipolar calculado para o conforméro planar do azidoformato de etilo é sumariada na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Energia total e momento dipolar do conforméro planar do azidoformato de etilo calculados por vários métodos.

Método	E total/hartree	μ/D
HF/6-31G**	-429.5401	1.2
MP2/6-31G**	-430.8018	1.6
BLYP/6-31G**	-431.8910	2.6
B3LYP/6-31G**	-431.9878	2.3

Alguns parâmetros estruturais do conforméro planar do azidoformato de etilo otimizada por B3LYP/6-31G** são apresentados na Tabela 4.9. A maior diferença entre os conforméros é o $\angle(C4-O5-C6-C10)$, ver referência [113], que para o conforméro não planar tem o valor de -84.3° e para o conforméro planar apresenta o valor de 180.0° .

Tabela 4.9 – Alguns parâmetros da geometria da estrutura de menor energia do azidoformato de etilo obtido por B3LYP/6-31G**.

Ligação	Å	Ângulo	°
r(N1-N2)	1.247	∠(N3-N2-N1)	172.8
r(N2-N3)	1.133	∠(N2-N1-C4)	113.8
r(N1-C4)	1.423	∠(N1-C4-O5)	107.2
r(C4-O5)	1.335	∠(N1-C4-O9)	126.1
r(C4-O9)	1.211	∠(C4-O5-C6)	115.1
r(O5-C6)	1.451	∠(O5-C6-C10)	107.2
r(C6-C10)	1.515	∠(N2-N1-C4-O5)	180.0
r(C-H)	1.09	∠(C4-O5-C6-C10)	180.0

O espectro típico de EFU do azidoformato de etilo é mostrado na Figura 4.8 (pág. 110). No espectro são observadas sete bandas. Adicionalmente, é identificada uma banda relativa à presença de água na amostra a 12.62 eV. A comparação dos espectros EFU das substâncias usadas na preparação com o presente espectro sugere que o azidoformato de etilo não apresenta outros contaminantes.

Tabela 4.10 – Energias de ionização vertical (EIV) experimentais do azidoformato de etilo e EIV calculadas por HF e MP2. EIV calculadas são corrigidas por 0.92. A unidade de EIV é o eV.

Banda	Experimental		Cálculo	
	EIV OM		EIV (HF)	EIV (MP2)
1	10.72	30	10.50	10.48
2	11.36	29	11.32	11.35
		28	11.74	11.85
3	12.89	27	12.91	13.01
4	13.50	26	13.18	13.14
		25	13.35	13.26
5	14.68	24	13.95	13.92
6	15.64	23	15.09	15.01
		22	15.13	15.06
7	16.32	21	17.07	16.85

As energias de ionização das bandas do azidoformato de etilo, medidas sobre um conjunto de espectros, são apresentadas na Tabela 4.10. Nesta tabela são também inseridos os valores calculados resultantes da aplicação do teorema de Koopmans aos resultados dos níveis HF e MP2, com a base 6-31G**. De uma forma geral, o tratamento de correlação electrónica proporcionado pelo método de MP2 não apresenta vantagens na previsão dos valores de energia de ionização. Os valores de energia de ionização previstos com base no nível HF, após aplicação do factor empírico 0.92, apresentam uma diferença inferior ou igual a 3 % relativamente aos valores de EIV experimentais, para as quatro orbitais moleculares ocupadas de energia mais elevada, o que constitui um bom ajuste. Confrontando as EIV experimentais e teóricas conclui-se que as bandas experimentais designadas por “2” e “4” são apenas parcialmente resolvidas. As duas primeiras energias de ionização calculadas para o conformero não planar do azidoformato de etilo apresentam uma diferença relativamente à do conformero planar inferior a 20 meV, ou seja, embora ambos os conformeros devam contribuir para o espectro de EFU em fase gasosa, as suas contribuições não podem ser individualizadas.

A análise das contribuições das orbitais atómicas para a orbital molecular HOMO (orbital 30), com base na estrutura obtida por B3LYP para o conformero mais estável do azidoformato de etilo, mostra que esta orbital molecular é antiligante e que os átomos que têm maior contribuição para a sua formação são N1, N3, O9 e O5. A orbital molecular 29 é essencialmente antiligante com contribuição dos átomos identificados por N1, O9, N3, O5 e C4. A orbital molecular 28 é também antiligante e tem a contribuição essencialmente das orbitais atómicas dos átomos O5, O9, C6 e C10. Esta análise mostra que as duas primeiras orbitais moleculares têm uma forte contribuição das orbitais atómicas dos átomos da cadeia azida.

Para a interpretação do espectro de infravermelho são apresentados na Tabela 4.11 os modos vibracionais calculados para ambos os conformeros do azidoformato de etilo. Na Tabela 4.11 não são identificadas diferenças significativas entre ambos os conformeros que possam facilitar a sua individualização na matriz. O espectro calculado para cada um dos conformeros prevê a existência de quatro modos de absorção de infravermelho de elevada intensidade, tal como observado no azidoformato de metilo. Previsivelmente, também para o azidoformato de etilo o modo vibracional de alongamento assimétrico dos átomos do grupo azida não deva ser o mais intenso.

Tabela 4.11 – Frequências vibracionais (Freq em cm^{-1}) e suas intensidades relativas calculadas, por B3LYP/6-31G**, para os conformeros planar e não planar do azidoformato de etilo.

Confórmero planar			Confórmero não planar		
Modo	Freq ^a	I Atribuição	Modo	Freq ^{a,b}	I Atribuição
v1	45	0		66	0
v2	85	0		74	0
v3	118	0		133	0
v4	154	0		144	0
v5	213	0		222	0
v6	252	0		312	2 $\rho(\text{CH}_2)$
v7	349	3 $\delta(\text{OCC})$		361	1 $\delta(\text{OCC})$
v8	447	0		470	1
v9	505	0		512	1 $\delta(\text{N}_3)$
v10	554	1 $\delta_{\text{fp}}[\text{N}(-)\text{N}(+)\text{N}(-)]$		554	1 $\delta_{\text{fp}}[\text{N}(-)\text{N}(+)\text{N}(-)]$
v11	718	4 $\delta_{\text{fp}}[\text{N}(-)\text{C}(+)\text{O}(-)\text{O}(-)]$		715	1
v12	746	1 $\delta(\text{NNC})$		720	4 $\delta_{\text{fp}}[\text{N}(-)\text{C}(+)\text{O}(-)\text{O}(-)]$
v13	783	0		787	1 $\tau(\text{CH}_2)$
v14	865	1 $\nu(\text{OC6})/\tau(\text{CH}_3)$		857	1 $\nu(\text{OCC})$
v15	926	3 $\nu(\text{CO}_2)/\nu(\text{CN})/\nu(\text{CC})$		912	3 $\nu(\text{CN})/\nu(\text{CO}_2)/\nu(\text{CC})$
v16	1017	7 $\nu(\text{OCC})$		1007	5 $\nu(\text{CC})$
v17	1098	2 $\tau(\text{CH}_3)$		1079	5 $\tau(\text{CH}_3)$
v18	1140	1		1155	1 $\tau(\text{CH}_2)$
v19	1222	100 $\nu(\text{C4O})/\gamma(\text{CH}_2)$		1213	100 $\nu(\text{C4O})$
v20	1250	0		1278	93 $\nu(\text{CN})/\nu(\text{N}_3)_s/\gamma(\text{CH}_2)$
v21	1277	86 $\nu(\text{CN})/\nu(\text{N}_3)_s/\gamma(\text{CH}_2)$		1286	5 $\tau(\text{CH}_2)$
v22	1353	6 $\delta(\text{CH}_3)/\gamma(\text{CH}_2)$		1355	6 $\delta(\text{CH}_3)/\gamma(\text{CH}_2)$
v23	1385	1 $\delta(\text{CH}_3)/\gamma(\text{CH}_2)$		1379	2 $\delta(\text{CH}_3)/\gamma(\text{CH}_2)$
v24	1441	1		1442	1 $\delta(\text{CH}_2)$
v25	1454	0		1446	1 $\delta(\text{CH}_2)$
v26	1473	1 $\delta(\text{CH}_2)$		1463	2 $\delta(\text{CH}_2)$
v27	1745	35 $\nu(\text{C=O})$		1740	36 $\nu(\text{C=O})$
v28	2217	64 $\nu(\text{N}_3)_a$		2218	71 $\nu(\text{N}_3)_a$

v29	2942	2	$\nu(\text{CH}_3)_s$	2939	2	$\nu(\text{CH}_3)_s$
v30	2951	2	$\nu(\text{CH}_2)_s$	2971	4	$\nu(\text{CH}_2)_s$
v31	2992	1	$\nu(\text{CH}_2)_a$	3009	3	$\nu(\text{CH}_2)_a$
v32	3014	3	$\nu(\text{CH}_3)_a$	3016	1	$\nu(\text{CH}_3)_a$
v33	3023	4	$\nu(\text{CH}_2)_a$	3036	4	$\nu(\text{CH}_2)_a$

^a Frequências são corrigidas pelo factor de 0.9614; ^b Frequências da referência [¹³C]

O espectro de infravermelho característico do azidoformato de etilo isolado numa matriz de azoto molecular à temperatura de 12 K, a partir da fase gasosa à temperatura ambiente, é mostrado na Figura 4.10 (pág. 116). Os valores de absorção de infravermelho medidos na matriz são sumariados na Tabela 4.12. As frequências medidas na matriz têm bom acordo com os valores medidos em fase líquida. Verifica-se uma boa correspondência entre as riscas calculadas e os valores experimentais de infravermelho, o que permite, fazer a atribuição de todas as bandas do espectro. No entanto, na região onde aparece a banda mais intensa, a 1250 cm^{-1} , eram esperadas duas bandas de elevada intensidade. O acoplamento entre os modos vibracionais de alongamento $\nu(\text{CN})$ e $\nu(\text{C=O})$ poderá ser o responsável por essa ocorrência. Na região da vibração de alongamento C=O é observada uma estrutura com bandas a 1764, 1744 (mais intensa) e 1734 cm^{-1} . Também, na região relativa ao modo de vibração assimétrico de alongamento dos átomos N_3 aparece uma estrutura constituída por bandas a 2204, 2185 e 2143 cm^{-1} . A estrutura de bandas nestas duas regiões do espectro deve ser consequência do isolamento dos dois diferentes confórmeros na matriz e também, da ocorrência de acoplamento dos modos vibracionais normais e aparecimento das harmónicas dos modos de vibração normais. A existência de locais preferenciais de isolamento do azidoformato de etilo também pode contribuir para as estruturas observadas.

Tabela 4.12 – Frequências vibracionais (cm^{-1}) do azidoformato de etilo isolado numa matriz de azoto e correspondentes valores calculados.

Matriz de N_2	Atribuição
756	$\delta_{\text{fp}}[\text{N}(-)\text{C}(+)\text{O}(-)\text{O}(-)]$
1033	$\nu(\text{OCC})$
1250	$\nu(\text{CO})/\gamma(\text{CH}_2) + \nu(\text{CN})/\nu(\text{N}_3)_s/\gamma(\text{CH}_2)$
1370	$\delta(\text{CH}_3)/\gamma(\text{CH}_2)$
1764/1744/1734	$\nu(\text{C=O})$
2204/2185/2143	$\nu(\text{N}_3)_a$

4.2.2.2 Decomposição térmica

4.2.2.2.1 Espectroscopia de fotoelectrões

Os espectros de fotoelectrões de He I obtidos durante o estudo de pirólise do azidoformato de etilo são mostrados na Figura 4.8. O espectro b) obtido à temperatura de 420 K evidencia o início da decomposição pelo aparecimento das bandas características de N₂ (produto indicado no espectro por A) e CO₂ (D) (produtos também observados na decomposição térmica do azidoformato de metilo). Neste mesmo espectro, observa-se outra banda estreita de baixa intensidade a 10.26 eV (EIV) que é atribuída à formação de acetaldeído, CH₃CHO (C) [88]. Quando se aumenta a temperatura, as bandas do azidoformato de etilo vão diminuindo de intensidade e as bandas dos seus produtos de decomposição aumentam de intensidade.

Os produtos apresentam a sua maior intensidade no espectro c) obtido à temperatura de 680 K, para o qual se considera a decomposição do azidoformato de etilo completa, pois já não são identificadas as suas bandas. A esta temperatura, as bandas de N₂ são as mais intensas seguidas das bandas de CO₂ e CH₃CHO. Adicionalmente aos produtos de decomposição já identificados, observa-se uma banda estreita a 11.61 eV (EIV igual EIA) devido à formação de isocianato, CONH (I) [121], e outras bandas largas. A banda larga centrada a 10.17 eV (EIV) e a banda parcialmente resolvida a 11.43 eV (EIV) são atribuída a etanimina, CH₃CHNH (E) [102]. A banda larga centrada a 11.05 eV (O) não pode ser atribuída a nenhum dos produtos até agora identificados. A banda larga a 13.24 eV corresponde à segunda banda do CH₃CHO (EIV). A banda larga, que constitui um patamar com considerável número de contagens, no intervalo de 14 a 16 eV, resulta da sobreposição das bandas de CH₃CHO e CH₃CHNH.

A banda de fotoelectrões a 11.05 eV é originada por um produto relativamente estável, mesmo à temperatura de decomposição total do azidoformato de etilo. Assim, o aparecimento desta banda não deve estar relacionada com a formação do nitreno ou imina do azidoformato de etilo. Analisadas várias possibilidades de produtos estáveis possíveis de se formarem na decomposição da molécula azida, concluímos que a banda a 11.05 eV deve resultar da formação do composto cíclico, a 2-oxazolidona – C₄H₅NO₂ (produto O) [128]. Gerson *et al.* [128] obtiveram para a 2-oxazolidona (ver Figura 4.9) um espectro cujas primeiras quatro bandas de fotoelectrões se situam, respectivamente, a 10.21, 10.71, 11.07 (banda mais intensa) e 12.82 eV. No espectro de decomposição total do azidoformato de etilo, Figura 4.8, devido ao efeito de sobreposição com as bandas dos outros produtos de decomposição, apenas é observada a banda mais intensa da 2-oxazolidona, ou seja, a terceira banda a 11.05 eV.

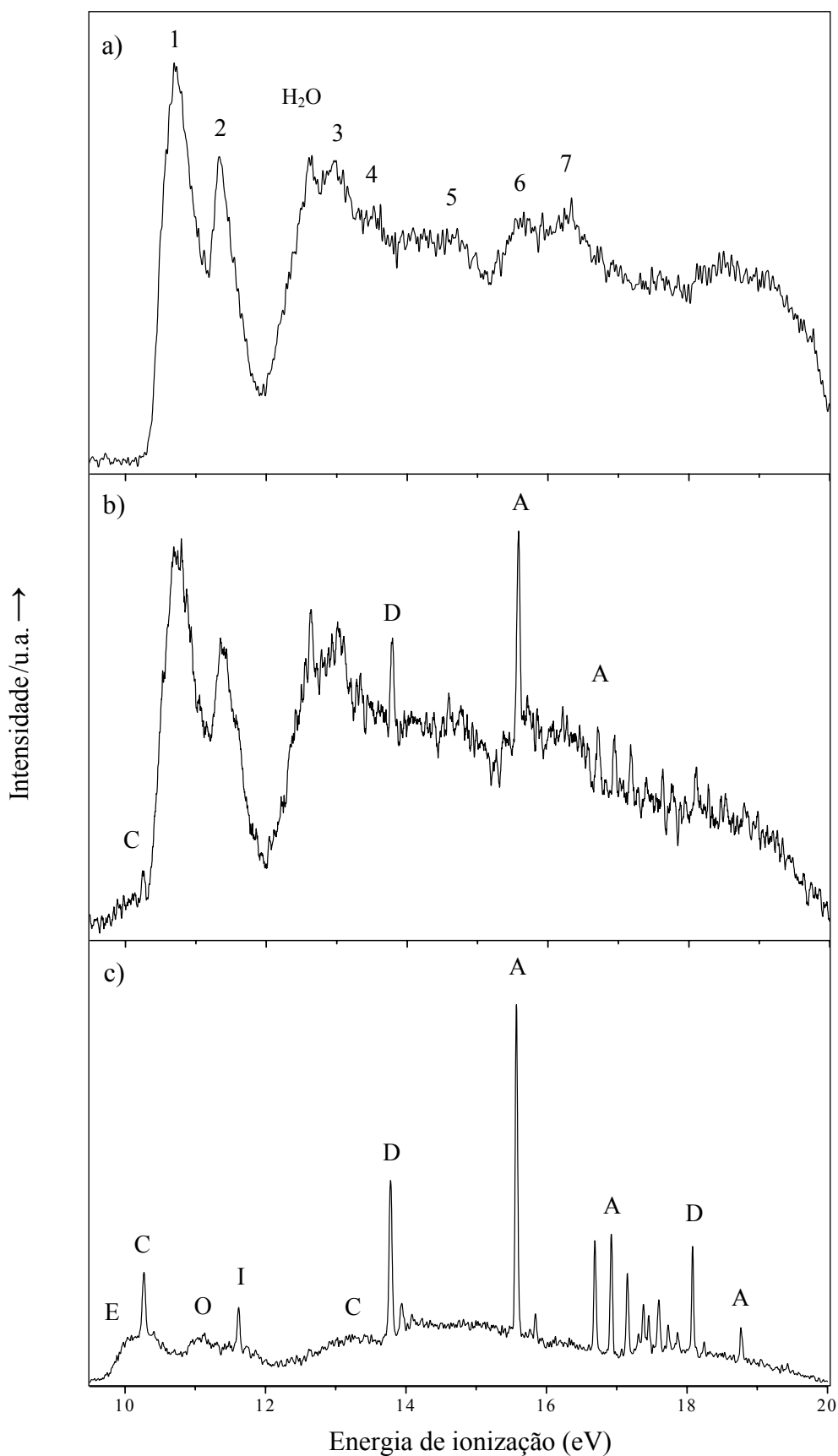


Figura 4.8 – Espectro de fotoelétrons de He I, em fase gasosa, obtidos no estudo de pirólise do azidoformato de etilo: a) à temperatura ambiente (ver Tabela 4.10); b) pirólise parcial a 420 K; c) pirólise total a 680 K.

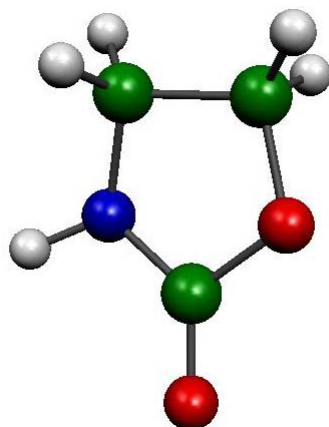


Figura 4.9 – Estrutura da 2-oxazolidona calculada por B3LYP/6-31G**.

Tabela 4.13 – As energias de ionização vertical (EIV) calculadas por HF e MP2, para a 2-oxazolidona, e EIV experimentais. Os EIV calculados são corrigidos por 0.92. As unidades de EIV são o eV.

OM	EIV (HF)	EIV (MP2)	Banda	EIV ^a
23	10.25	10.38	1	10.21
22	11.22	11.26	2	10.71
21	11.42	11.46	3	11.07
20	13.26	13.31	4	12.82

^a Valores da referência [128]

Na Tabela 4.13 são indicados os valores de energia de ionização vertical calculados e medidos experimentalmente para as quatro orbitais moleculares ocupadas de mais alta energia da 2-oxazolidona. Constata-se uma concordância aceitável entre os valores calculados e os valores experimentais, que apresentam uma diferença inferior a 6%. Os resultados derivados de HF têm melhor ajuste que os obtidos através de MP2. De realçar que, o cálculo das contribuições das orbitais atômicas para as orbitais moleculares de valência da 2-oxazolidona indica que a orbital molecular 21 é a menos deslocalizada, com maior contribuição dos electrões não ligantes dos átomos de oxigénio e apresenta essencialmente características antiligantes, por isso mais facilmente observável por EFU.

4.2.2.2 Espectroscopia de infravermelho

Na Figura 4.10.b é apresentado o espectro infravermelho dos produtos de decomposição de azidoformato de etilo isolado na matriz de azoto molecular a 12 K, após submeter este composto, em fase gasosa, a uma temperatura de aproximadamente 550 K.

O início da decomposição é assinalado a aproximadamente 430 K pelo aparecimento de uma banda a 2265 cm^{-1} associada à formação de CONH (I). O aumento da temperatura provoca a diminuição das bandas espectrais do azidoformato de etilo e o aumento das bandas relacionadas com os produtos de decomposição. No espectro a 550 K podemos observar as bandas dos produtos resultantes desta decomposição: CO_2 (D) e CH_3CHO (C), além das bandas a 1654 cm^{-1} , relativa ao CH_3CHNH (E), e a 1791 cm^{-1} , devida à 2-oxazolidona (O). A identificação dos modos de absorção para cada um dos produtos observados na matriz é feita na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Bandas de infravermelho (número de onda em cm^{-1}) dos produtos de decomposição térmica do azidoformato de etilo isolados na matriz de azoto molecular.

Matriz de N_2	Valores de referência	Atribuição	
2345	2347	$\nu(\text{OCO})_a$	CO_2 (D)
662	$662 [^{123}]$	$\delta(\text{OCO})$	
3483	3483	$\nu(\text{NH})$	CONH (I)
2265	$2254 [^{122}]$	$\nu(\text{OCN})_a$	
780		$\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CNH})$	
581		$\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CNH})$	
2734	2735	$\nu(\text{CH})_{\text{CHO}}$	CH_3CHO (C)
1737	1735	$\nu(\text{C}=\text{O})$	
1431	1431	$\delta(\text{CH}_3)$	
1121	$1122 [^{118}]$	$\nu(\text{CC})$	
1654	$1652 [^{129}]$	$\nu(\text{CN})$	CH_3CHNH (E)
1791	1791]	$\nu(\text{C}=\text{O})$	2-oxazolidona (O)
1226	1226	$\tau(\text{CH}_2)$	
1201	1201]	$\nu(\text{NC})_{\text{CO}_2}$	
1081	$1081 [^{118}]$	$\nu(\text{NCC}) + \nu(\text{COC})$	

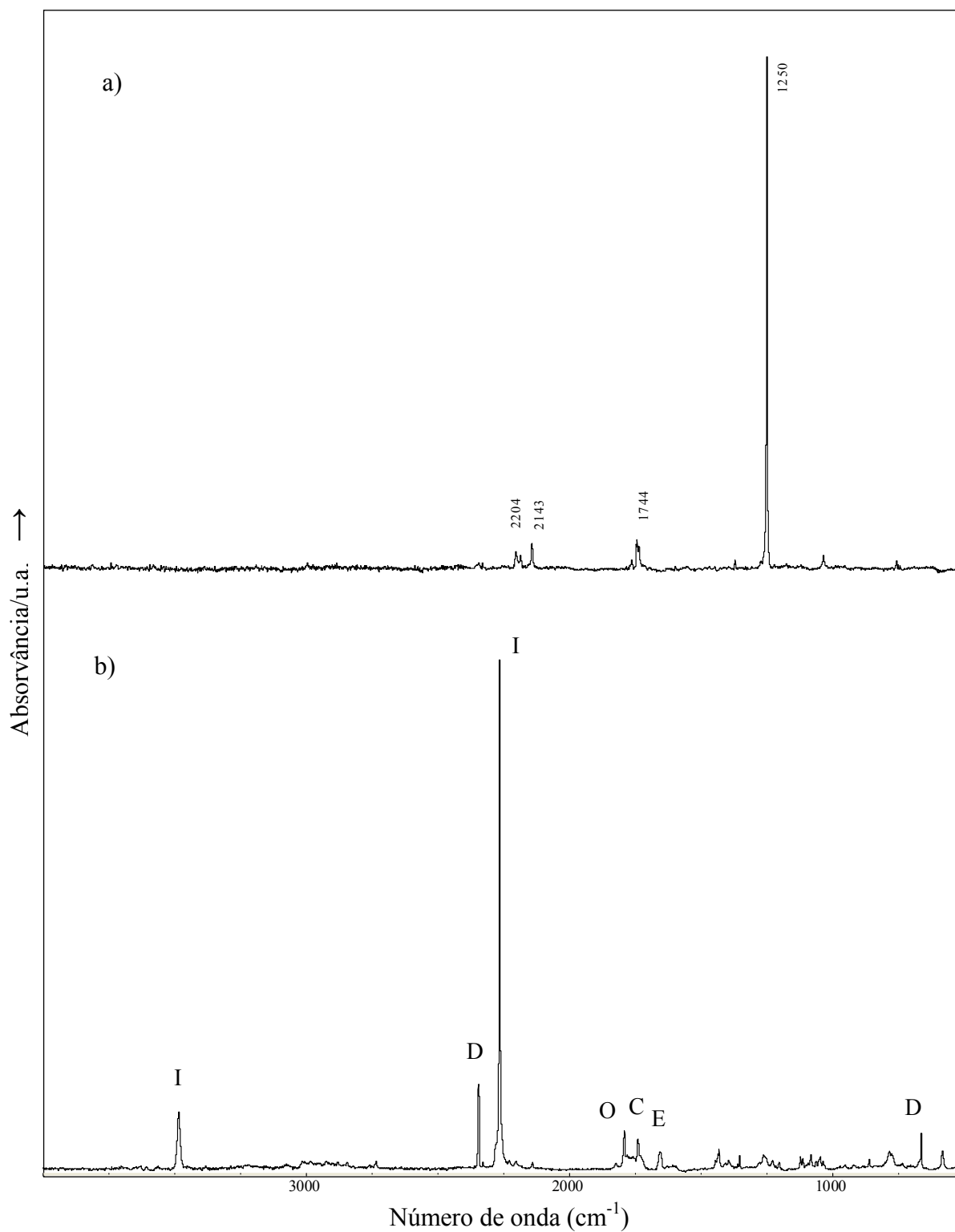
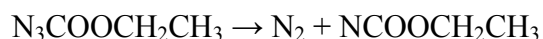


Figura 4.10 – Espectros de infravermelho, das espécies isoladas numa matriz de N₂ a 12 K: a) azidoformato de etilo à temperatura ambiente; b) produtos obtidos na sua pirólise completa, em fase gasosa a 550 K. Na Tabela 4.12 e Tabela 4.14 são identificadas as bandas mais intensas, respectivamente, do espectro a) e b).

4.2.2.3 Discussão

A decomposição térmica do azidoformato de etilo apresenta semelhanças com o estudo de pirólise realizado para o azidoformato de metilo. A decomposição térmica do azidoformato de etilo pode iniciar-se pela libertação de azoto molecular e formação do nitreno $\text{NCOOCH}_2\text{CH}_3$.



No entanto, a espécie nitreno não é observada pelas técnicas espectroscópicas usadas. A transferência de um átomo de hidrogénio para o átomo de azoto origina facilmente uma espécie isómera do nitreno, a imina. Esta transferência do átomo de hidrogénio por um mecanismo do tipo 1 (ver secção 4.1.1) é inviável nos azidoformatos de alquilo. A fonte de átomos de hidrogénio é o grupo etilo, pelo que, podemos considerar a formação de duas espécies intermediárias cíclicas, por percursos do tipo 2, diferenciadas pela proveniência de hidrogénio (do CH_2 ou CH_3).

Um percurso de decomposição térmica possível do azidoformato de etilo passa pela libertação de azoto molecular e transferência de um átomo de hidrogénio do metileno (CH_2) para o átomo de azoto, originando uma espécie de estrutura cíclica de quatro membros a 4-metiloxazetidina (ver Figura 4.11). A primeira energia de ionização corrigida para este composto é de 10.68 eV (EIV) e caracteriza-se por um intenso modo de vibração a 1890 cm^{-1} devido ao alongamento no grupo carbonilo e apresenta o modo de $\nu(\text{NH})$ a 3476 cm^{-1} . Os espectros de fotoelectrões e de infravermelho obtidos durante o processo de pirólise não apresentam sinais que possam ser atribuíveis à formação desta estrutura cíclica. A dissociação da 4-metiloxazetidina, a qual se admite ter nas condições de pirólise um período de vida inferior ao necessário à sua observação, pode ocorrer através de dois percursos de decomposição competitivos entre si. Os cálculos das energias dos estados de transição na pirólise do azidoformato de etilo [¹²⁶], pelo nível MP2, indicam que a energia de dissociação da 4-metiloxazetidina é inferior a metade da energia necessária para a sua formação na pirólise do azidoformato de etilo. A dissociação da 4-metiloxazetidina é pois termodinamicamente favorável nas condições de pirólise do azidoformato de etilo.

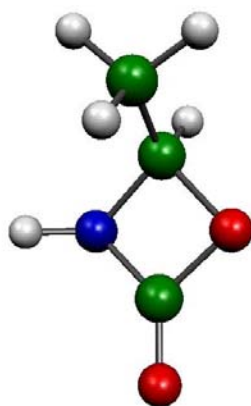


Figura 4.11 – Geometria da 4-metiloxazetidiona calculada por B3LYP/6-31G**.

A quase totalidade das substâncias observadas após pirólise pode ser explicada pela ruptura da estrutura desta imina, a 4-metiloxazetidiona. Os dois pares de produtos formados na dissociação da imina são: CONH e CH₃CH₂O; CO₂ e CH₃CHNH.

A observação experimental de 2-oxazolidona, composto de estrutura cíclica de cinco membros, não pode ser explicada tendo por base o percurso de decomposição até agora assumido. A observação de 2-oxazolidona deve resultar de um processo de decomposição térmica diferenciado do anterior, também do tipo 2, em que, simultaneamente com a ruptura da cadeia azida ocorre transferência de um hidrogênio do CH₃ para o átomo de azoto. Os cálculos *ab initio* mostram que a 2-oxazolidona mais azoto molecular são o conjunto de produtos de energia mais baixa que se formam na pirólise do azidoformato de etilo. Os cálculos dos estados de transição [126] prevêm que a energia envolvida na dissociação da 2-oxazolidona é mais elevada do que a energia necessária para formar este composto por pirólise do azidoformato de etilo. Por isso, esta estrutura é relativamente estável e pode ser observada experimentalmente.

O conjunto de produtos observados experimentalmente na decomposição térmica do azidoformato de etilo por espectroscopia de fotoelectrões de ultravioleta e espectroscopia de infravermelho são inteiramente explicados pelos dois mecanismos propostos acima.

As energias relativas dos intermediários e produtos do processo de pirólise da molécula de azidoformato de etilo, calculadas por B3LYP/6-31G**, são apresentadas na Figura 4.12. Os resultados dos cálculos mostram que o conjunto de produtos mais estáveis é a formação de azoto molecular e 2-oxazolidona.

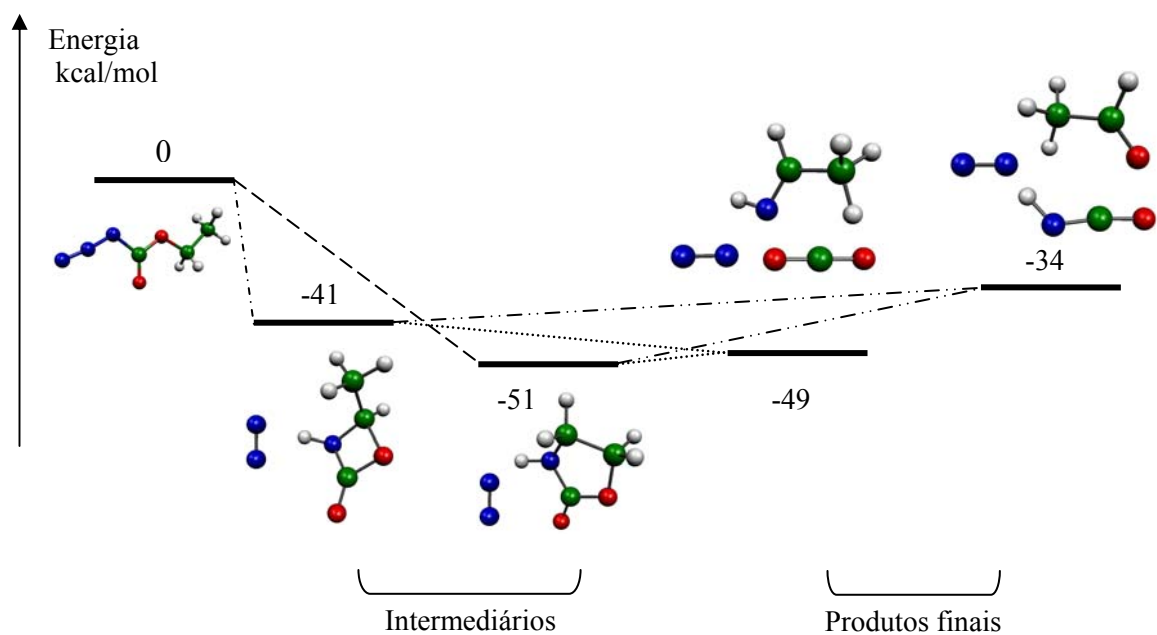


Figura 4.12 – Energias internas relativas (kcal/mol) dos intermediários e produtos de pirólise do azidoformato de etilo, calculados por B3LYP/6-31G**.

Este estudo de decomposição do azidoformato de etilo encontra-se publicado [¹²⁷].

4.3 Azidoacetato de etilo

O azidoacetato de etilo, $N_3CH_2COOCH_2CH_3$, diferencia-se do azidoformato de etilo por possuir na sua cadeia carbonada mais um grupo CH_2 , pelo que é aliciante fazer um estudo comparativo.

A preparação da molécula é feita fazendo reagir bromoacetato de etilo com azida de sódio. A mistura é aquecida até 330 K e é deixada a reagir por um período superior a doze horas. Após esse período procede-se à sua separação e purificação.

4.3.1 Caracterização

O azidoacetato de etilo, nas condições de pressão e temperatura normais, é uma substância líquida e incolor. O azidoacetato de etilo é caracterizado, em fase gasosa, por espectrometria de massa e, em fase líquida, por RMN e espectroscopia de infravermelho.

O espectro de massa obtido por impacto electrónico a 70 eV apresenta o ião pai a 129 dalton (100%) conjuntamente com os seguintes fragmentos: 73 ($CO_2CH_2CH_3^+$ 20%), 56 ($N_3CH_2^+$ 55%), 45 ($OCH_2CH_3^+$ 25%), 42 (N_3^+ 20%), e 29 dalton ($CH_2CH_3^+$ 45%). Não são observados picos relativos às substâncias usadas na preparação.

No espectro de RMN de 1H , a 400 MHz, do azidoacetato de etilo em solução de $CDCl_3$, são observados três sinais a 4.25, 3.86 e 1.30 ppm, relativamente ao TMS, com intensidades relativas respectivamente de 2, 2 e 3. O sinal a 4.25 é atribuído aos dois prótons no CH_2 do grupo OCH_2CH_3 , o sinal a 3.86 ppm é relativo aos prótons do grupo N_3CH_2 , e o sinal a 1.30 ppm corresponde aos prótons do grupo metilo terminal. No espectro de RMN de ^{13}C são observados quatro fortes sinais a 14.20, 50.44, 61.96 e 168.4 ppm. A correlação entre o conjunto de sinais de RMN de 1H e de ^{13}C , indica que o sinal a 14.20 ppm é devido ao carbono no grupo metilo terminal, o sinal a 50.44 ppm corresponde ao grupo N_3CH_2 , o sinal a 61.96 ppm está relacionado com o CH_2 do grupo OCH_2CH_3 e o sinal a 168.4 ppm é relativo ao carbono do grupo carbonilo.

No espectro de infravermelho, em fase líquida, as absorções de maior intensidade são observadas a 1201, 1749 $\nu(C=O)$, 2110 $\nu(N_3)_a$, 2935 cm^{-1} . Outras bandas de menor intensidade surgem a 1028, 1291, 1373, 2935 $\nu(CH)$ e a 2993 $\nu(CH)$ cm^{-1} .

A estrutura do azidoacetato de etilo é mais complexa que a dos sistemas moleculares anteriormente estudados, por ser constituída por 16 átomos (ver Figura 4.14). Vários estudos de análise da estrutura do azidoacetato de etilo são realizados. J.P. Santos *et al.* [¹³⁰] fizeram uma análise conformacional pela rotação do ângulo diedro N2-N1-C4-H5 de 10 em 10° entre 0° e 190°, por HF, BLYP, B3LYP com a base 6/31G**. No entanto, a análise das sucessivas estruturas otimizadas da molécula neste estudo mostram que alguns diedros não são de rotação livre, nomeadamente o diedro N1-C4-C7-O9 e, por isso, várias geometrias da molécula, de menor energia, não puderam ser alcançadas.

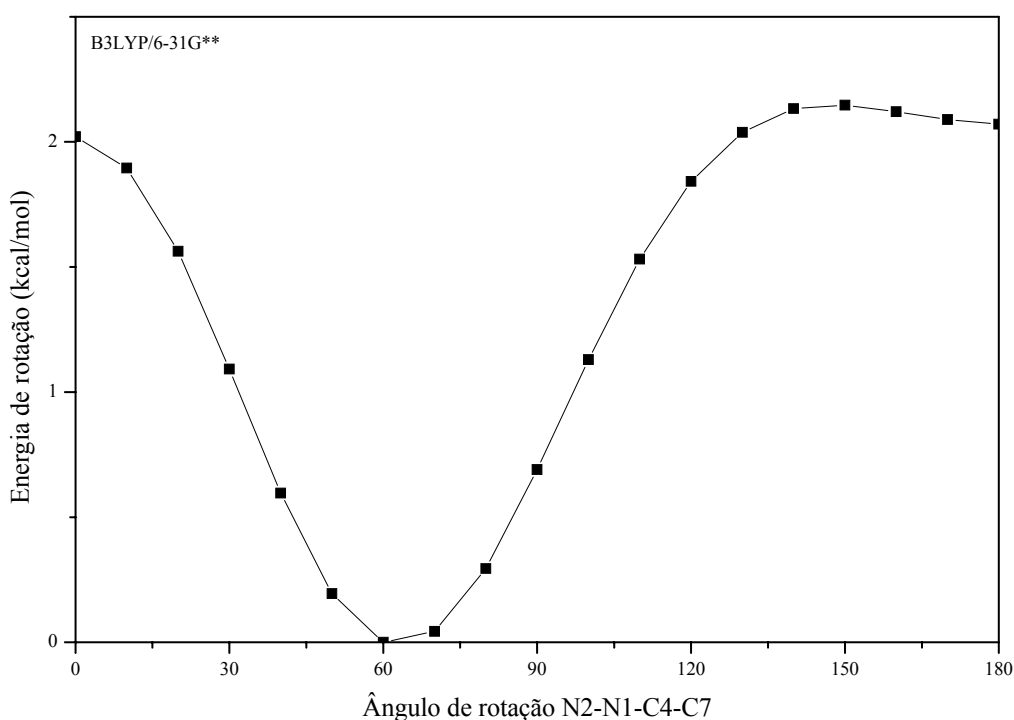


Figura 4.13 – Análise conformacional do azidoacetato de etilo, realizada por B3LYP/6-31G**, por otimização completa de todos os parâmetros, excepto o ângulo de rotação definido pelos átomos N2-N1-C4-C7, que é variado entre 0 e 180° em intervalos de 10°.

No presente trabalho escolheu-se fazer uma análise conformacional, semelhante à realizada para o ácido azidoacético [^{13,103}], em torno do ângulo diedro N2-N1-C4-C7, fixando o valor deste ângulo e otimizando todos os outros parâmetros da geometria da molécula [¹³¹]. As energias das estruturas do azidoacetato de etilo obtidas por rotação de 10 em 10° daquele diedro de 0 até a 180° é apresentado na Figura 4.13. Da análise das sucessivas geometrias calculadas nesta análise conformacional, verifica-se que os constrangimentos impostos ao diedro N2-N1-C4-C7 são sempre acomodados pela variação no diedro C7-O9-C10-C11, enquanto que o diedro N1-C4-C7-O9 da molécula varia apenas entre 170° e 190°.

Para completar o estudo da análise conformacional do azidoacetato de etilo determinaram-se mais 8 diferentes estruturas, com todas as frequências reais, da molécula impondo sucessivamente rotações combinadas dos seguintes diedros N2-N1-C4-C7, N1-C4-C7-O9 e C7-O9-C10-C13 e fazendo de seguida a optimização de todos os parâmetros.

Os conforméros *cis* e *trans* de azidoacetato de etilo, identificados no estudo acima descrito, são apresentados na Figura 4.14. Estes conforméros têm uma diferença de energia inferior à energia térmica à temperatura ambiente. O conforméro de menor energia, que designamos por *trans*, é aquele que apresenta o átomo O9 e N1 em posições angulares desfasadas de aproximadamente 180°, relativamente à ligação C4-C7. O conforméro *cis* apresenta aproximadamente sobreposição angular (0°) de O9 e N1. As energias e momentos calculados para ambos os conforméros, usando vários métodos, são mostrados na Tabela 4.15. Com os meios computacionais disponíveis não é possível determinar as propriedades moleculares de azidoacetato de etilo por MP2/6-31G**, devido ao espaço de armazenamento em disco e à capacidade de processamento ser insuficiente. Os parâmetros geométricos mais significativos de ambos os conforméros são sumariados na Tabela 4.16.

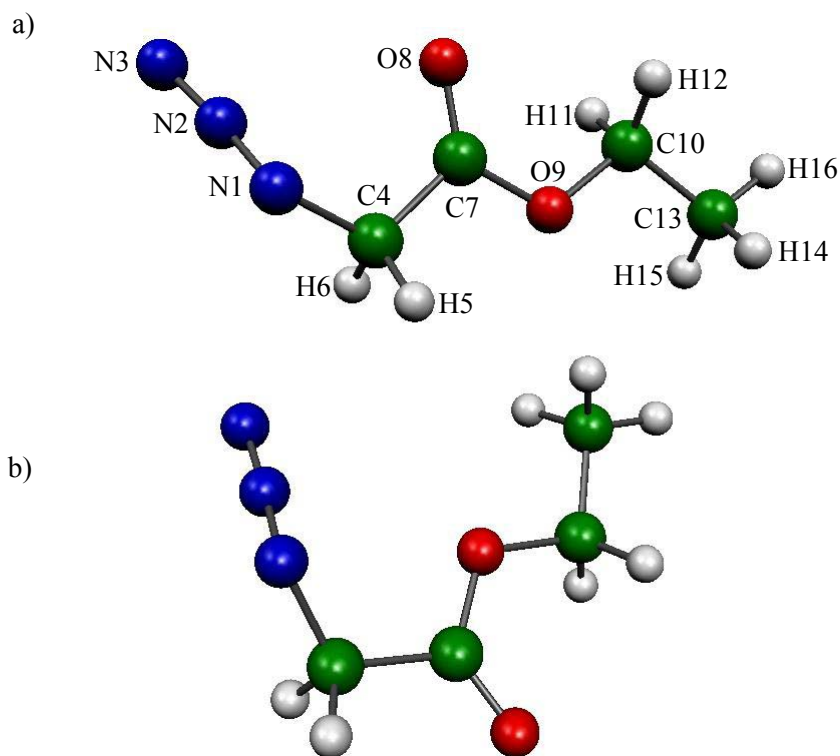


Figura 4.14 – Conforméros do azidoacetato de etilo calculadas por B3LYP/6-31G**: a) conforméro *trans* [relativamente ao $\angle(N1-C4-C7-O9)$]; b) conforméro *cis*, de +0.6 kcal/mol.

Tabela 4.15 – Energia total dos conforméros *trans* e *cis* do azidoacetato de etilo e respectivos momentos dipolares.

Método	Confórmero <i>trans</i>		Confórmero <i>cis</i>	
	E total/hartree	μ/D	E total/hartree	μ/D
HF/6-31G**	-468.5610	3.7	-468.5596	1.8
BLYP/6-31G**	-471.1686	4.2	-471.1678	1.3
B3LYP/6-31G**	-471.2923	4.1	-471.2914	1.2

Tabela 4.16 – Alguns parâmetros de estrutura dos conforméros *trans* e *cis* do azidoacetato de etilo calculados por B3LYP/6-31G**.

Ligação	<i>trans</i>	<i>cis</i>	Ângulo	<i>trans</i>	<i>cis</i>
	Å	Å		°	°
r(N1-N2)	1.240	1.237	$\angle(N3-N2-N1)$	171.2	172.3
r(N2-N3)	1.140	1.141	$\angle(N2-N1-C4)$	116.4	116.4
r(N1-C4)	1.461	1.467	$\angle(N1-C4-C7)$	113.4	116.4
r(C4-C7)	1.528	1.530	$\angle(C4-C7-O8)$	124.6	122.4
r(C4-H5)	1.091	1.090	$\angle(C4-C7-O9)$	110.0	112.3
r(C4-H6)	1.100	1.099	$\angle(C7-O9-C10)$	115.9	116.1
r(C7-O8)	1.209	1.211	$\angle(O9-C10-C13)$	107.5	107.4
r(C7-O9)	1.344	1.340	$\angle(N2-N1-C4-C7)$	63.3	72.1
r(O9-C10)	1.452	1.452	$\angle(N1-C4-C7-O9)$	161.9	-22.9
r(C10-C11)	1.515	1.515	$\angle(C4-C7-O9-C10)$	177.2	-177.9
r(C10/C11-H)	1.09	1.09	$\angle(C7-O9-C10-C13)$	179.1	-179.1

Os conforméros *trans* e *cis* do azidoacetato de etilo apresentam comprimentos de ligação semelhantes, mas têm diferenças significativas no valor de alguns ângulos. Comparando a geometria de qualquer um dos conforméros do azidoacetato de etilo com a do azidoformato de etilo verifica-se que ao mover-se a cadeia azida do átomo de carbono do grupo éster para o carbono do metileno (CH₂) os átomos de C, N e O deixam de ser coplanares. Na geometria dos conforméros de azidoacetato de etilo o grupo azida é o que apresenta maior desvio relativamente à estrutura planar, de 63.3° (*trans*) e 72.1° (*cis*). É de salientar ainda que o cálculo de B3LYP/6-31G** prevê que o ângulo entre os átomos do grupo azida, no

confórmero *trans*, diminua de cerca de 1° relativamente às geometrias dos azidoformatos de alquilo e do confórmero *cis* do azidoacetato de etilo. No entanto o valor do ângulo entre os átomos do grupo azida no confórmero *trans* do azidoacetato de etilo é semelhante ao obtido, pelo mesmo método, na molécula de ácido azidoacético [^{13,103}].

O espectro de EFU do azidoacetato de etilo obtido à temperatura ambiente, em fase gasosa, é apresentado na Figura 4.15.a (pág. 130). Neste espectro, na região de energia de 9.50 a 13.50 eV são identificadas cinco bandas. O espectro apresenta no intervalo de energias de 13.50 eV a 16.00 eV uma região com elevado número de contagens de electrões, mas na qual não é possível individualizar nenhuma banda. Os valores das bandas assinaladas no espectro são indicados na Tabela 4.17. Nesta tabela são indicados também os valores de energia resultantes da aplicação do teorema de Koopmans aos valores de energias das orbitais moleculares obtidas para ambos os confórmeros, por HF/6-31G**, e corrigidos pelo habitual factor de 0.92.

Tabela 4.17 – Valores de energia de ionização vertical (EIV) experimentais do azidoacetato de etilo e EIV calculadas aplicando o teorema de Koopmans aos valores de HF. Os EIV calculados são corrigidos por 0.92. As unidades de EIV são eV.

Banda	Experimental		<i>trans</i>	<i>cis</i>
	EIV OM		EIV (HF)	EIV (HF)
1	9.74	34	9.45	9.50
2	10.82	33	11.05	11.14
3	11.33	32	11.69	11.69
		31	11.75	11.88
4	12.60	30	12.98	12.97
5	13.20	29	13.04	13.02
		28	14.01	13.88
		27	14.30	14.41
		26	14.54	14.47
		25	15.35	15.23

As energias de ionização previstas para ambos os confórmeros apresentam um desvio em relação aos valores experimentais igual ou inferior a 3%, o que é muito bom. A primeira energia de ionização experimental é ligeiramente mais bem ajustada pelo valor previsto para o

confórmero *cis* (de mais elevada energia). No entanto, não é possível distinguir no espectro de fotoelectrões as contribuições de cada um dos confórmeros, devido às elevadas larguras das suas bandas.

Da confrontação das energias de ionização calculadas e experimentais surge a indicação de que a banda experimental “3” deva resultar da sobreposição dos electrões extraídos das orbitais moleculares 32 e 31. Na região espectral entre 14.0 eV e 15.4 eV os cálculos prevêem a existência de quatro bandas, mas a ocorrência de uma banda experimental larga não permite discriminá-las.

Os valores das duas primeiras bandas espectrais do azidoacetato de etilo, à temperatura ambiente, são diferentes dos mencionados na referência [132], mas tal, deve estar relacionado com a melhor resolução espectral no presente trabalho e também, possivelmente, com a calibração.

No confórmero *trans* a orbital molecular ocupada de mais elevada energia, orbital 34, tem forte contribuição das orbitais atómicas dos átomos N1, N3 e C4. Esta orbital apresenta característica antiligante entre os átomos N1 e N3. A orbital 33 tem a contribuição das orbitais não ligantes de ambos os oxigénios, e tem ainda a contribuição das orbitais atómicas de N1, N3, C4 e H5. Esta orbital tem maioritariamente carácter antiligante, embora apresente características ligantes das orbitais dos átomos N1, C4 e H5. A orbital 32 é ainda centrada nos átomos da cadeia azida, C4, H6 e nas orbitais não ligantes dos átomos de oxigénio. Nesta orbital, embora exista sobreposição entre os lóbulos do mesmo sinal de N1 e C4, C4 e H6 e N3 e N2, é antiligante nas restantes contribuições.

Para auxiliar a interpretação dos espectros de infravermelho são calculados os modos de vibração normais para ambos os confórmeros, os quais são apresentados na Tabela 4.18, após se ter aplicado o factor de correcção de 0.9614 [117]. Os modos vibracionais calculados para cada um dos confórmeros permitem indicar a existência de quatro riscas de maior intensidade. Destas riscas, três são coincidentes no respeitante aos modos de vibração previstos para cada um dos confórmeros: $\nu(\text{N}_3)_a$, $\nu(\text{C7O9})$ e $\nu(\text{C=O})$. A quarta risca envolve a deformação dos átomos do grupo C_4H_2 mas, de diferente forma em cada um dos confórmeros. Os números de onda previstos para as riscas de $\nu(\text{N}_3)_a$ e $\nu(\text{C=O})$, em ambos os confórmeros, apresentam uma diferença inferior a 10 cm^{-1} . O modo de vibração $\nu(\text{C7O9})$ no confórmero *cis* do azidoacetato de etilo apresenta um desvio de $+57 \text{ cm}^{-1}$ relativamente ao modo *trans*.

Tabela 4.18 – Frequências vibracionais (Freq em cm^{-1}) e suas intensidades relativas calculadas, por B3LYP/6-31G**, para o conformero *trans* e *cis* de azidoacetato de etilo.

Conformero <i>trans</i>			Conformero <i>cis</i>		
	Freq ^a	I Atribuição	Freq ^a	I Atribuição	
v1	27	0	27	1	
v2	59	0	51	0	
v3	63	0	54	0	
v4	131	1	129	0	
v5	153	1	151	1	
v6	202	1	211	1	
v7	254	0	255	0	
v8	298	3	280	3	
v9	339	1 $\delta(\text{OCC13})$	359	1	
v10	414	1	446	0	
v11	538	5 $\delta_{\text{fp}}[\text{N(-)N(+)}\text{N(-)}]/\rho(\text{C4H}_2)$	541	5 $\delta_{\text{fp}}[\text{NN(+)}\text{N}]/\rho(\text{C4H}_2)$	
v12	557	1	556	1	
v13	623	1	605	2	
v14	730	6 $\delta(\text{NCC})$	694	5 $\delta(\text{NCC})/\delta(\text{NNN})$	
v15	781	0	781	0	
v16	846	1 $\nu(\text{OC10})$	837	5 $\delta(\text{COC})$	
v17	889	1 $\nu(\text{C4C})/\nu(\text{CN})$	903	4 $\nu(\text{CC13})$	
v18	937	4 $\nu(\text{CN})/\nu(\text{C10C})$	927	4 $\nu(\text{CN})$	
v19	977	2 $\delta_{\text{fp}}[\text{N(-)C(+)}\text{C(-)}]$	973	1	
v20	1012	13 $\nu(\text{OC10})/\nu(\text{C10C})$	1018	19 $\nu(\text{OC10})$	
v21	1097	3 $\gamma(\text{CH}_3)$	1097	3 $\gamma(\text{CH}_3)$	
v22	1139	1	1138	1	
v23	1185	97 $\nu(\text{C7O9})$	1204	11 $\tau(\text{C4H}_2)$	
v24	1201	27 $\tau(\text{C4H}_2)$	1240	71 $\nu(\text{C7O9})$	
v25	1249	0	1249	0	
v26	1297	13 $\nu(\text{N}_3)_s/\nu(\text{CN})$	1285	30 $\gamma(\text{C4H}_2)$	
v27	1324	20 $\gamma(\text{C4H}_2)/\gamma(\text{C10H}_2)$	1317	14 $\nu(\text{N}_3)_s/\gamma(\text{C4H}_2)$	
v28	1355	4 $\gamma(\text{C10H}_2)/\gamma(\text{CH}_3)$	1351	1	

v29	1385	1		1385	2
v30	1423	2	$\delta(\text{C4H}_2)$	1421	1 $\delta(\text{C4H}_2)$
v31	1443	1	$\delta(\text{CH}_3)$	1442	1 $\delta(\text{C13H}_2)$
v32	1453	0		1453	1 $\delta(\text{C10H}_2)/\delta(\text{C13H}_2)$
v33	1472	1	$\delta(\text{C10H}_2)/\delta(\text{C13H}_2)$	1471	1
v34	1766	36	$\nu(\text{C=O})/\delta(\text{C4CO}_9)$	1758	57 $\nu(\text{C=O})/\delta(\text{C4CO}_9)$
v35	2185	100	$\nu(\text{N}_3)_a$	2183	100 $\nu(\text{N}_3)_a$
v36	2905	5	$\nu(\text{C4H}_2)_s$	2915	5 $\nu(\text{C4H}_2)_s$
v37	2940	3	$\nu(\text{CH}_3)_s$	2941	3 $\nu(\text{CH}_3)_s$
v38	2952	3	$\nu(\text{C10H}_2)_s$	2953	4 $\nu(\text{C10H}_2)_s$
v39	2992	1		2994	1
v40	3012	5	$\nu(\text{CH}_3)_a$	3013	5 $\nu(\text{CH}_3)_a$
v41	3021	8	$\nu(\text{CH}_2)_a$	3023	7 $\nu(\text{C10H}_2)_a/\nu(\text{C13H}_2)_a$
v42	3024	1		3034	1 $\nu(\text{C4H}_2)_a$

^a As frequências são corrigidas pelo factor 0.9614.

O espectro de infravermelho, obtido à temperatura ambiente, do azidoacetato de etilo isolado numa matriz de azoto molecular é o indicado na Figura 4.16.a (pág. 132). As bandas identificadas por (*) são devidas à presença de moléculas de água na matriz. A banda mais intensa é relativa ao modo de alongamento assimétrico na cadeia azida, a 2116 cm^{-1} (associada a uma banda de menor intensidade a 2148 cm^{-1}). A segunda banda mais intensa surge a 1199 cm^{-1} , e apresenta uma forma alargada na sua base. A terceira banda a 1752 cm^{-1} (com uma banda próxima de intensidade inferior a 1760 cm^{-1}) é devida ao modo de alongamento C=O. Estas três bandas apresentam bom ajuste com o espectro de infravermelho em fase líquida. As bandas experimentais de maior intensidade são indicadas na Tabela 4.19, e nesta são apresentadas as atribuições com base nos modos vibracionais calculados.

As riscas de absorção de infravermelho calculadas para o conformero *trans* do azidoacetato de etilo apresentam um razoável acordo com os valores experimentais. As bandas mais intensas do espectro de infravermelho são razoavelmente descritas pelas quatro riscas calculadas de maior intensidade. No espectro experimental a banda de alongamento entre o carbono do grupo éster e o oxigénio, ao qual se liga o grupo etilo, $\nu(\text{C7O}_9)$, a 1199 cm^{-1} , apresenta um desvio para números de onda próximos dos previstos para o modo de vibração

$\tau(\text{C}_4\text{H}_2)$. A banda a 1199 cm^{-1} apresenta uma elevada largura na sua base e, por isso, crê-se que tenha contribuição dos modos de vibração $\nu(\text{C}_7\text{O}_9)$ e $\tau(\text{C}_4\text{H}_2)$.

O modo de vibração de alongamento assimétrico dos átomos do grupo azida é identificado na matriz por uma banda de elevada intensidade a 2116 cm^{-1} e tem associada uma pequena banda a 2148 cm^{-1} . Esta banda de baixa intensidade não deve resultar de um diferente conformero isolado na matriz mas talvez do efeito de sítio de isolamento das moléculas de azidoacetato de etilo na matriz. Os outros modos vibracionais observados na matriz são indicados na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 – Frequências vibracionais (cm^{-1}) mais intensas de azidoacetato de etilo isolado numa matriz de azoto molecular.

Matriz de N_2	Atribuição
557	
644	
750	$\delta(\text{NCC})$
861	
954	$\nu(\text{CN})/\nu(\text{C}_{10}\text{C})$
1003	$\delta_{\text{fp}}[\text{N}(-)\text{C}(+)\text{C}(-)]$
1034	$\nu(\text{OC}_{10})/\nu(\text{C}_{10}\text{C})$
1119	
1255/1225/1199	$\nu(\text{C}_7\text{O}_9)/\tau(\text{C}_4\text{H}_2)$
1293/1278	$\gamma(\text{C}_4\text{H}_2)/\nu(\text{N}_3)_s/\nu(\text{CN})$
1351	$\gamma(\text{C}_{10}\text{H}_2)/\gamma(\text{CH}_3)$
1373	
1482/1448/1429	$\delta(\text{CH}_2)$
1760/1752	$\nu(\text{C}=\text{O})/\delta(\text{C}_4\text{CO}_9)$
2148/2116	$\nu(\text{N}_3)_a$
2919	$\nu(\text{CH}_2)_s$
2997	$\nu(\text{CH}_2)_a$
3553	
3632	

4.3.2 Decomposição térmica

4.3.2.1 Espectroscopia de fotoelectrões

Os espectros de fotoelectrões de He I obtidos durante o estudo de decomposição térmica do azidoacetato de etilo são mostrados na Figura 4.15. No espectro b), obtido a aproximadamente 770 K, para além das bandas do azidoacetato de etilo podem-se observar as bandas associadas aos seus produtos de decomposição N_2 (A) e CO_2 (D), anteriormente referenciados na pirólise dos azidoformatos de alquilo. A esta temperatura são evidentes indícios de formação de outros produtos, mas a sobreposição das suas bandas com a de azidoacetato de etilo torna dúbida a sua atribuição. No entanto, as bandas com resolução vibracional, parcialmente sobrepostas com as bandas 2 e 4 do azidoacetato de etilo, constituem um registo espectral da formação de outros produtos. O aumento de temperatura do sistema de pirólise provoca o decréscimo da intensidade das bandas correspondentes à molécula inicial e o aumento da intensidade das bandas dos seus produtos de decomposição.

A cerca de 1045 K a pirólise é completa. O espectro típico obtido nestas condições é mostrado na Figura 4.15.c. A análise das bandas deste espectro permite indicar que neste processo de decomposição se forma grande quantidade de CH_2NH (M), podendo registar-se, além das bandas já referenciadas na decomposição do azidoformato de metilo, uma terceira banda a 14.77 eV (EIV) [¹⁰²]. No entanto, a estrutura vibracional resolvida de elevada intensidade na região da primeira banda do CH_2NH sugere que além deste composto se forme pelo menos mais uma substância com bandas parcialmente sobrepostas às de metilenimina. Assim, a estrutura espectral a 10.51 eV (EIV) é devida à formação de etileno, C_2H_4 (T) [⁵⁹]. A segunda banda deste produto é assumida a 12.85 eV (EIV) e a terceira a 14.66 eV (EIV), ou seja, existe uma sobreposição das três primeiras bandas de C_2H_4 e CH_2NH . A banda a 13.60 eV (EIV) é relativa à formação de ácido cianídrico, HCN (B) [⁸⁸]. Esta banda é também claramente observada no espectro de decomposição parcial.

Todos os produtos identificados nos espectros obtidos nas condições de pirólise completa do azidoacetato de etilo são também observados nos espectros intermédios. Nos sucessivos espectros adquiridos durante o processo de pirólise a variação de intensidade das bandas de cada um dos produtos com a temperatura tem comportamento semelhante.

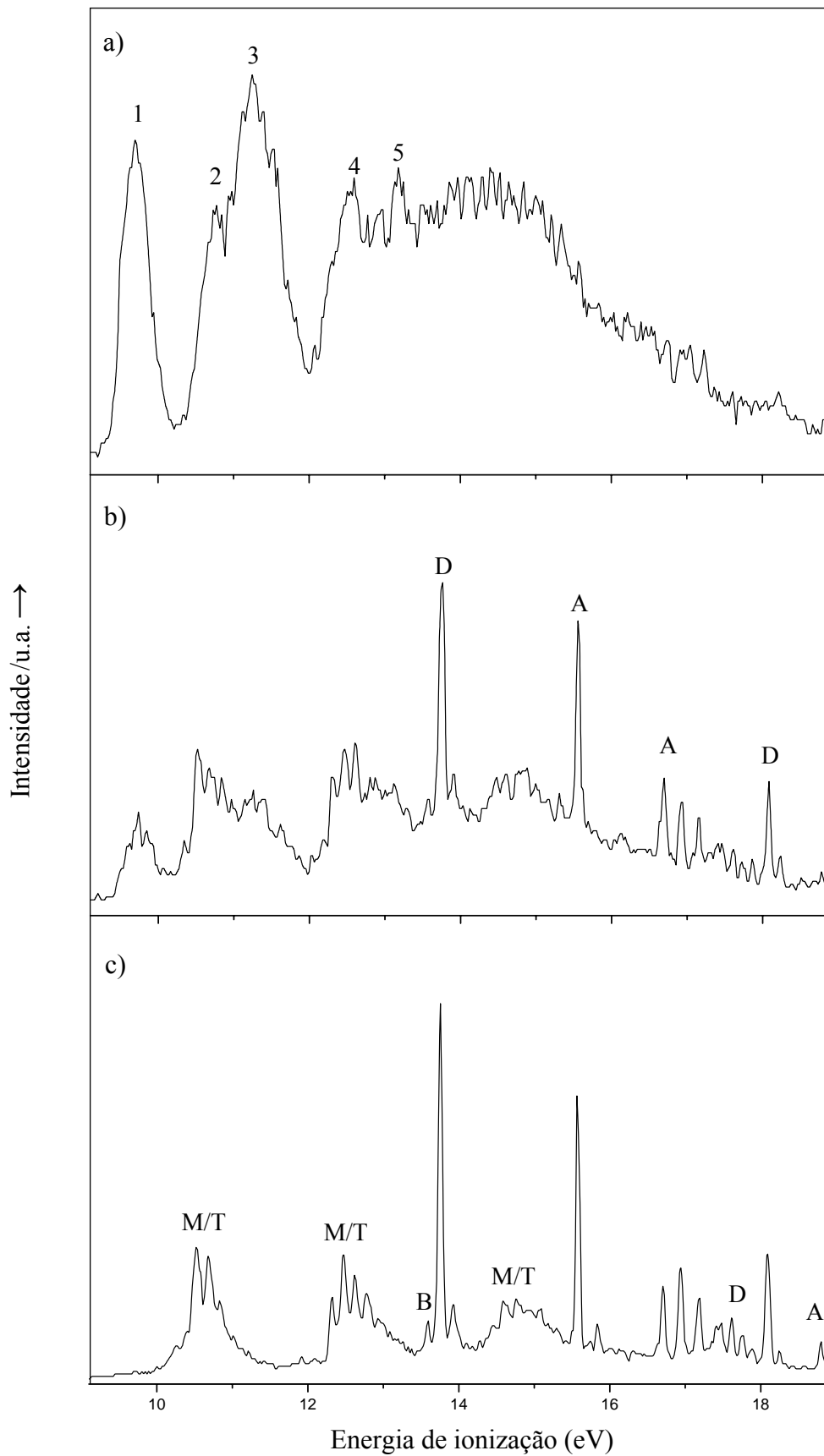


Figura 4.15 – Espectros de fotoelétrons de He I, em fase gasosa, obtidos em diferentes fases de pirólise do azidoacetato de etilo: a) à temperatura ambiente; b) a 770 K; c) a 1045 K.

Características espectrais que pudessem indicar a formação do intermediário nitreno ou da imina de azidoacetato de etilo não são observadas. A primeira energia de ionização do nitreno $\text{NCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ e da imina $\text{HNCHCOOC}_2\text{H}_5$, determinada por HF e corrigida pelo factor 0.92, são, respectivamente, 9.25 eV (EIV) e 9.79 eV (EIV).

A decomposição térmica de azidoacetato de etilo, por espectroscopia de fotoelectrões, parece ocorrer com formação simultânea do seguinte conjunto de produtos: N_2 , CO_2 , CH_2NH , C_2H_4 e HCN .

4.3.2.2 Espectroscopia de infravermelho

As moléculas de azidoacetato de etilo, em fase gasosa, são decompostas pela acção de um sistema de pirólise antes de atingirem a matriz de azoto molecular, que é mantida a 12 K. O espectro de infravermelho das espécies isoladas na matriz quando o sistema de pirólise é mantido a 770 K é mostrado na Figura 4.16.b. Neste espectro já não são observadas as bandas características do azidoacetato de etilo. Além das novas bandas devidas aos produtos de pirólise, subsistem as bandas relativas à presença da água, as quais estão assinaladas com asterisco (*).

No espectro de decomposição térmica do azidoacetato de etilo a 770 K são observadas bandas características de CO_2 (D) e CH_2NH (M), já anteriormente observadas na decomposição do azidoformato de metilo. A banda de maior intensidade a 947 cm^{-1} é característica da formação de etileno, C_2H_4 (T) [¹²³]. As outras bandas deste produto e de todos os outros produtos formados nesta decomposição são mostradas na Tabela 4.20. É também observada a formação de ácido cianídrico, HCN (B), essencialmente, pela banda a 3287 cm^{-1} . Neste estudo subsistem algumas bandas de infravermelho de baixa intensidade que não são atribuídas a $2281, 2140\text{ cm}^{-1}$. A análise dos espectros de infravermelho adquiridos em diferentes condições térmicas permite admitir que a formação de todos os produtos ocorra nas mesmas condições térmicas.

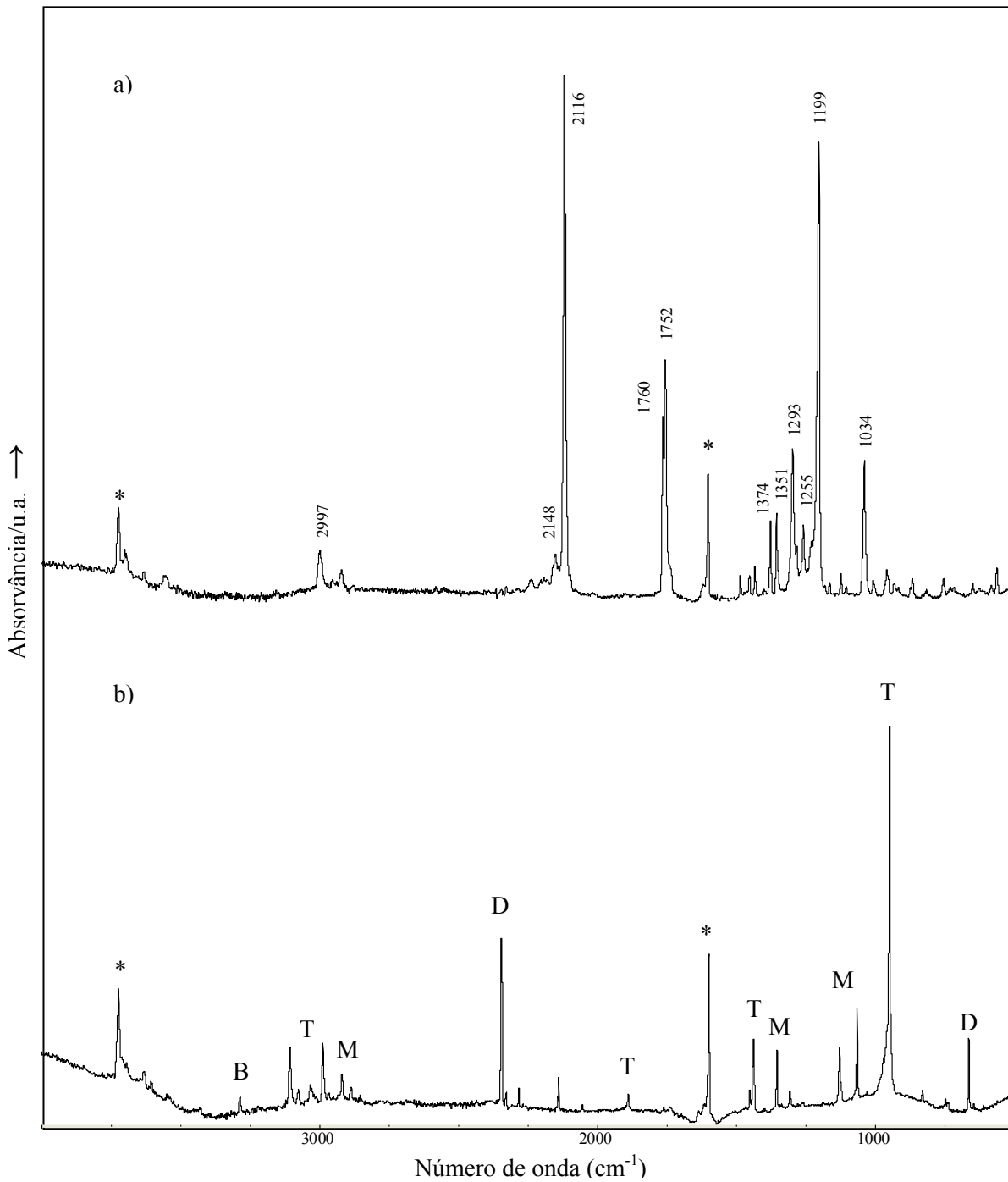


Figura 4.16 – Espectros de infravermelho das espécies isolados na matriz de N_2 a 12 K: a) azidoacetato de etilo à temperatura ambiente; b) após a sua pirólise completa a 770 K. Nas Tabela 4.19 e Tabela 4.20 são identificadas as bandas, respectivamente, dos espectros a) e b).

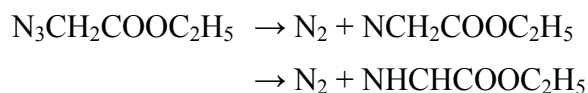
Tabela 4.20 – Bandas de infravermelho (em cm^{-1}) dos produtos de decomposição térmica do azidoacetato de etilo isolados na matriz de azoto molecular.

Matriz de N_2	Valores de referência	Atribuição	
2347	2347	$\nu(\text{OCO})_a$	CO_2 (D)
662	662 [123]	$\delta(\text{OCO})$	
3032	3033	$\nu(\text{CH}_2)_a$	CH_2NH (M)
2919	2920	$\nu(\text{CH}_2)_s$	
1637	1637	$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{CH}_2)$	
1450	1450	$\delta(\text{CH}_2)$	
1352	1353	$\delta(\text{CNH}) + \tau(\text{CH}_2)$	
1127	1128	$\delta(\text{NH}) + \tau(\text{CH}_2)$	
1065	1065 [125]	$\delta(\text{HCNH}) + \delta(\text{HCN})$	
3106	3107	$\nu(\text{CH}_2)_a$	C_2H_4 (T)
3077	3077	$\nu(\text{CH}_2)_s$	
2988	2989	$[\nu(\text{CH}_2)_s + \nu(\text{CH}_2)_s]_a$	
1888	1889	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CH}_2)_s$	
1437	1438	$\delta(\text{CH}_2)$	
947	947 [123]	$\gamma(\text{CH}_2)$	
3287	3287	$\nu(\text{CH})$	HCN (B)
747/727	747/737 [125,133]	$\delta(\text{CNH})$	

4.3.3 Discussão

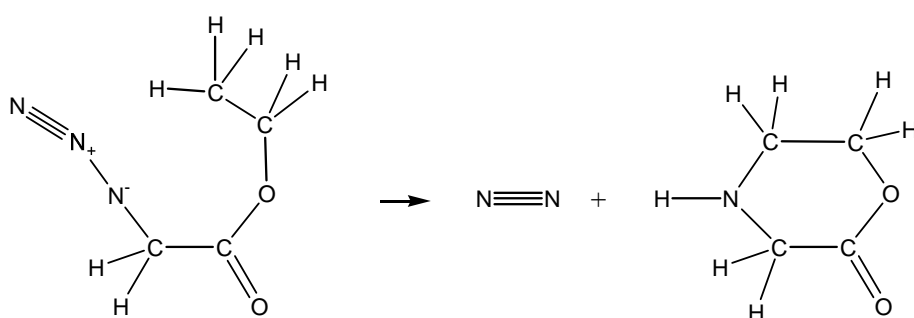
Os produtos de decomposição térmica do azidoacetato de etilo detectados por ambas as técnicas espectroscópicas, espectroscopia de fotoelectrões e espectroscopia de infravermelho, são coincidentes.

A decomposição térmica do azidoacetato de etilo por um canal de decomposição tipo 1 seria um percurso possível para esta molécula.



No entanto, entre os produtos, não é detectada a formação do nitreno $\text{NCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ ou da imina $\text{NHCHCOOC}_2\text{H}_5$.

Os resultados dos métodos espectroscópicos usados permitem admitir a ocorrência da formação simultânea dos produtos resultantes da decomposição térmica do azidoacetato de etilo. A hipótese de um mecanismo de decomposição do azidoacetato de etilo semelhante ao aceite para os azidoformatos de alquilo estudados, ou seja um mecanismo tipo 2, com formação de um composto intermediário cíclico, torna possível justificar o aparecimento simultâneo de todos os produtos finais, através da dissociação deste intermediário. Quando se atinge a energia necessária à ruptura da cadeia azida, liberta-se azoto molecular e forma-se um nitreno $\text{NCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$. Este nitreno é muito instável e nas condições térmicas de pirólise, o átomo de azoto deve estabelecer uma ligação com um dos átomos de hidrogénio ligados ao átomo de carbono extremo do grupo etilo e, adicionalmente, estabelecer uma ligação com esse mesmo átomo de carbono, originando uma estrutura cíclica de seis membros como representado no seguinte esquema:



Os cálculos prevêem que, para este intermediário de estrutura cíclica, a orbital molecular 25 seja a menos deslocalizada e mais fortemente antiligante. A energia de ionização prevista para os electrões extraídos daquela orbital é de 11.28 eV, por HF/6-31G** corrigido pelo factor de 0.92. O modo vibracional de maior intensidade tem o valor de 1783 cm^{-1} (aplicando o factor de 0.9614) e é relativo à vibração $\text{C}=\text{O}$. O modo $\nu(\text{NH})$ é previsto a 3399 cm^{-1} . No entanto, não é observada nenhuma banda no espectro experimental atribuível a este intermediário cíclico. A energia de dissociação do intermediário cíclico provavelmente será inferior à energia necessária à decomposição do azidoacetato de etilo, e por isso, o intermediário não é observado experimentalmente. A dissociação do intermediário cíclico deve resultar na formação simultânea de metilenimina, dióxido de carbono e etileno. Neste trabalho não são calculadas as energias dos estados de transição envolvidos na decomposição térmica do

azidoacetato de etilo. Na Figura 4.17 são apresentadas as energias relativas do azidoacetato de etilo (conformero *trans*), intermediário cíclico e dos seus produtos de pirólise.

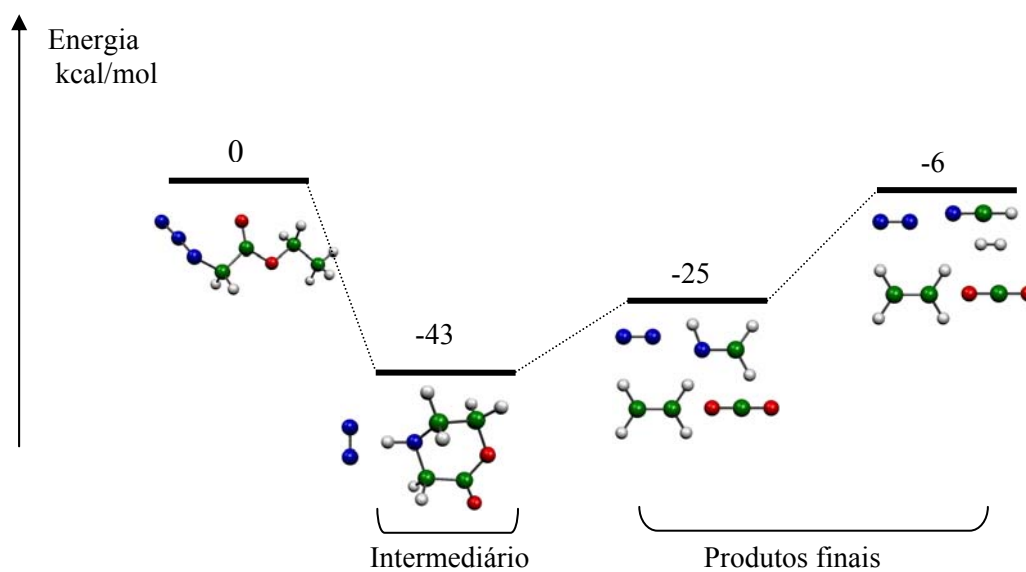


Figura 4.17 – Energias relativas (kcal/mol) calculadas por B3LYP/6-31G** para o intermediário e os produtos da pirólise do azidoacetato de etilo.

O estudo de decomposição térmica do azidoacetato de etilo está publicado [134].

4.4 Azidoetanol

O 2-azidoetanol, que por simplicidade será designado por azidoetanol, é a molécula com o seguinte grupo de átomos $\text{N}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Esta molécula caracteriza-se por na sua estrutura, além do grupo azida, existir um grupo álcool, OH.

A sua preparação faz-se a partir de 2-bromoetanol e azida de sódio. A mistura, em solução aquosa, é aquecida até 350 K e é deixada a reagir por um período de algumas horas. Após esse período procede-se à sua separação e purificação [135].

4.4.1 Caracterização

O azidoetanol é caracterizado, neste trabalho, em fase gasosa por espectrometria de massa e espectroscopia de fotoelectrões de ultravioleta e de infravermelho numa matriz de azoto e em fase líquida por RMN e infravermelho.

O espectro de massa obtido por impacto electrónico a 70 eV apresenta o ião pai a 87 dalton (10%) conjuntamente com dois fragmentos de maior intensidade a 28 (N_2^+ , NCH_2^+ 40%) e 31 dalton (CH_2OH^+ 100%). Os outros iões observados têm as seguintes relações m/z: 45 (CH_2OH^+ 5%), 43 (N_3H^+ 5%), 29 (COH^+ 15 %) e 27 dalton (NCH^+ 5%). O espectro de massa apresenta boa concordância com as características indicadas num estudo prévio desta molécula por espectrometria de massa [135].

No espectro de RMN de ^1H do azidoetanol em solução de CDCl_3 , são identificados dois sinais a 3.41 e 3.77 ppm relativamente ao TMS com intensidades relativas, respectivamente, de 0.4 e 0.6. Por expansão destes sinais, verifica-se que cada um deles, é constituído por três bandas de intensidade semelhante, excepto a banda central do sinal a 3.77 que é mais intensa devido ao valor do desvio do protão nas ligações OH e CH serem iguais e terem efeito cumulativo neste sinal. No espectro RMN de ^{13}C são observados dois sinais a 53.7 e a 61.5 ppm com intensidades relativas 1:1. A correlação dos sinais de RMN ^1H e ^{13}C permite indicar que os sinais a 3.77 ppm e a 61.5 ppm estão associados ao grupo de átomos CH_2OH , e o outro par de sinais está associado ao grupo CH_2 adjacente ao grupo azida.

No espectro de infravermelho, em fase líquida, as bandas de maior intensidade localizam-se a 3442, 2988, 2928, 2123, 1296 e 1066 cm^{-1} . A primeira banda e as duas seguintes são devidas, respectivamente, aos modos de alongamento OH e CH. A banda mais intensa do

espectro situa-se a 2123 cm^{-1} e é devida ao modo de alongamento assimétrico dos átomos da cadeia azida.

Para a interpretação dos resultados experimentais do azidoetanol, tal como nos estudos das azidas já apresentados, é importante o estudo prévio das suas propriedades moleculares. No intuito de determinar os conformémeros do azidoetanol com contribuição para os espectros, à temperatura ambiente, é realizado um estudo conformacional, o qual é apresentado na Figura 4.18. O estudo conformacional é realizado pelo método B3LYP, otimizando todos os parâmetros da estrutura da molécula, excepto o ângulo rotação definido por dois átomos de azoto e os dois átomos de carbono contíguos, o qual é variado entre 0° e 180° em intervalos de 10° .

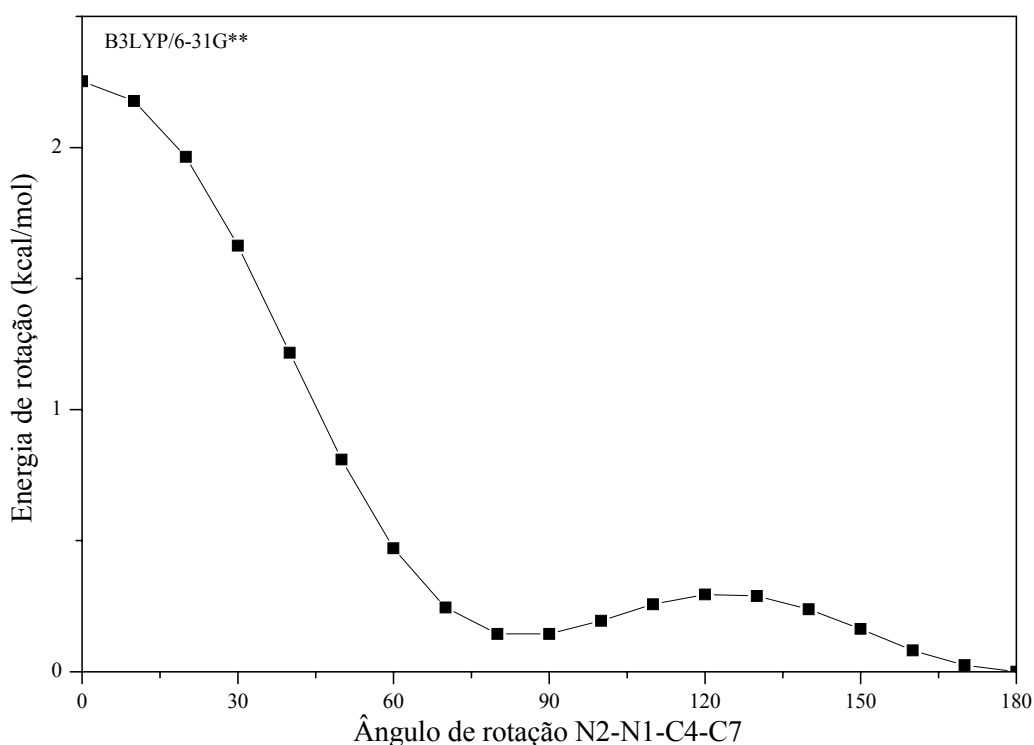


Figura 4.18 – Análise conformacional do azidoetanol, realizada por B3LYP/6-31G** por optimização completa de todos os parâmetros, excepto o ângulo definido pelos átomos N2-N1-C4-C7, que é variado de 10 em 10° entre 0 e 180° .

O estudo conformacional do azidoetanol representado na Figura 4.19 apresenta dois mínimos relativos, quando o ângulo N2-N1-C4-C7 toma os valores de 90° e 180° . Relaxando a condição anteriormente imposta, que impunha àquele ângulo valores fixos, e por optimização completa das geometrias relativas aos mínimos obtiveram-se os conformémeros com as geometrias *b* e *c* da Figura 4.19. Estes dois conformémeros do azidoetanol estão em acordo com

os propostos anteriormente por B.J. Costa Cabral e M.L. Costa [136], embora estes autores tenham feito apenas optimização completa por HF.

No entanto, como foi verificado no estudo do azidoacetato de etilo a análise conformacional em torno do ângulo diedro escolhido, NNCC, não garante que seja encontrada a estrutura de menor energia, porque pode existir algum outro diedro cuja energia à rotação possa ser superior à daquele diedro. Por esse motivo, o estudo de análise conformacional é complementado fazendo a pesquisa de diversas estruturas impondo vários valores ao diedro NCCO. Para as estruturas com características diferenciadas dos conformémeros do azidoetanol já identificadas, é relaxada a condição de ângulo fixo NCCO e é realizada a optimização completa. Com este procedimento é identificado o conformémero de menor energia do azidoetanol, que tem a geometria mostrada na Figura 4.19.

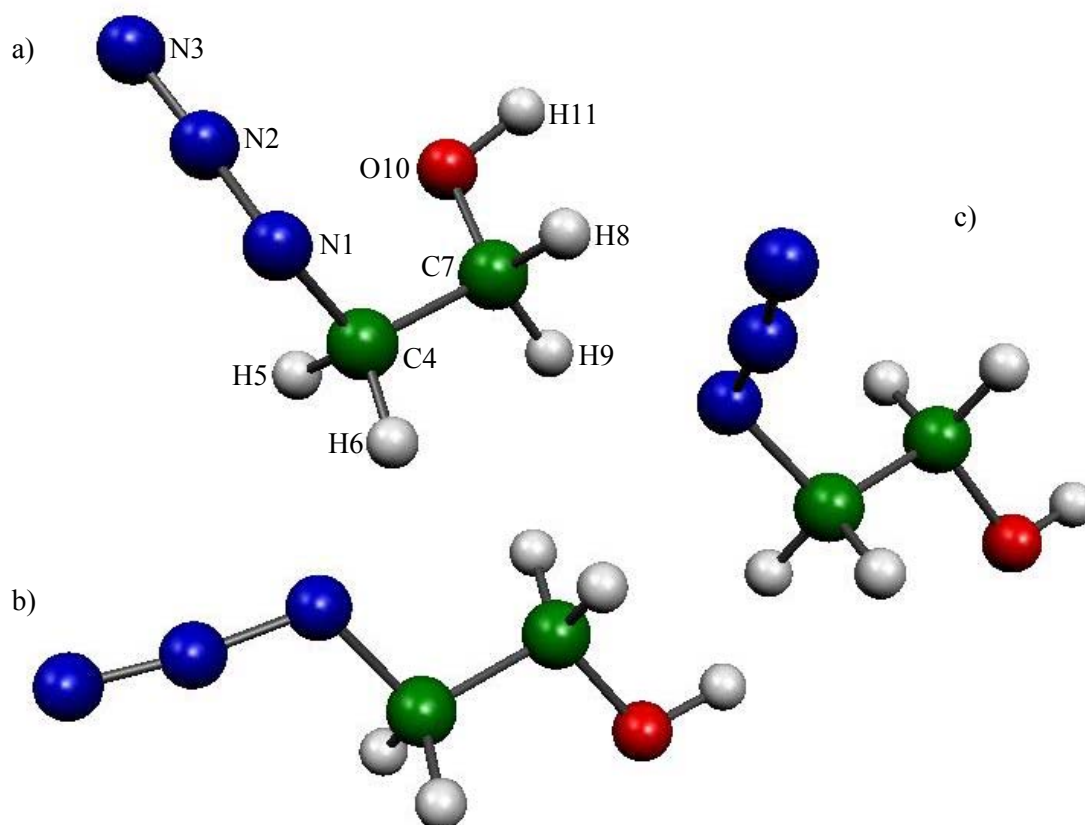


Figura 4.19 – Conformémeros de azidoetanol: a) conformémero *cis*, conformémero de menor energia; b) conformémero *trans*, de estrutura planar, excepto os átomos de hidrogénio que se encontram fora do plano definido pelos restantes átomos; c) conformémero com 1.2 kcal/mol acima do conformémero *cis*.

O conformémero mostrado na Figura 4.19.c) tem uma energia, -318.6233 hartree, significativamente mais elevada do que a do conformémero *cis* (+1.2 kcal/mol), e por isso não vai ser considerado na análise dos espectros. A energia total obtida para os conformémeros *cis* e

trans são indicadas na Tabela 4.21. Todos os métodos de cálculo evidenciam que o conformero *cis* é o de energia mais baixa.

Tabela 4.21 – Energia total e momentos dipolares dos conformeros *cis* e *trans* do azidoetanol.

Método	Conformero <i>cis</i>		Conformero <i>trans</i>	
	E total/hartree	μ/D	E total/hartree	μ/D
HF/6-31G**	-318.6252	3.3	-318.6235	2.6
MP2/6-31G**	-318.5446	3.4	-318.5427	2.7
BLYP/6-31G**	-317.7395	3.4	-317.7364	2.1
B3LYP/6-31G**	-316.7669	3.0	-316.7656	1.8

Os parâmetros de estrutura de ambos os conformeros do azidoetanol são indicados na Tabela 4.22. Os comprimentos de ligação são semelhantes em ambos os conformeros. No conformero *trans* os átomos de azoto, carbono e oxigénio são complanares. Os ângulos diedros da estrutura *cis* apresentam desvios significativos em relação ao conformero *trans*. Salienta-se que o maior afastamento da linearidade dos átomos de azoto do grupo azida se verifica no conformero *cis*.

Tabela 4.22 – Alguns parâmetros de geometria das estruturas *cis* e *trans* do azidoetanol calculadas por B3LYP.

Ligação	<i>cis</i>	<i>trans</i>	Ângulo	<i>cis</i>	<i>trans</i>
	Å	Å		°	°
r(N1-N2)	1.238	1.234	$\angle(N3-N2-N1)$	171.6	173.2
r(N2-N3)	1.141	1.143	$\angle(N2-N1-C4)$	116.3	115.9
r(N1-C4)	1.476	1.478	$\angle(N1-C4-C7)$	112.7	107.6
r(C4-C7)	1.523	1.522	$\angle(C4-C7-O10)$	107.4	106.4
r(C4-H)	1.09	1.097	$\angle(C7-O10-H11)$	108.8	108.2
r(C7-H)	1.10	1.100	$\angle(N1-C4-C7-O10)$	-68.6	180.0
r(C7-O10)	1.420	1.419	$\angle(N2-N1-C4-C7)$	76.5	179.9
r(O10-H11)	0.965	0.965	$\angle(N3-N2-N1-C4)$	172.8	180.0

O cálculo das contribuições das orbitais atômicas para a orbital molecular ocupada de mais elevada energia do conformero *cis* (orbital 23) indica que esta seja do tipo π antiligante entre os átomos de azoto N1 e N3 da cadeia azida. A orbital molecular 22 é também, essencialmente, antiligante em torno da ligação CO. A orbital 21 é deslocalizada pelo grupo de átomos N₃CH₂ e apresenta características ligantes entre as orbitais dos átomos adjacentes. A orbital molecular 20 é deslocalizada sobre o grupo de átomos CCH₂OH e tem característica ligante. As outras orbitais de “valência” são deslocalizadas sobre toda a molécula e têm características ligantes.

O espectro de EFU do azidoetanol à temperatura ambiente é mostrado na Figura 4.20.a (pág. 145). No espectro são indicadas sete bandas, cujos valores de energia são mostrados na Tabela 4.23. A forma das primeiras bandas do espectro têm boa correlação com a natureza das orbitais moleculares previstas nos cálculos. A primeira e segunda banda são relativamente intensas, confirmando que os seus electrões provêm de orbitais antiligantes. As restantes bandas são mais largas e menos intensas, indicando que os electrões que as originaram provêm de orbitais ligantes. Os valores das EIV resultantes da aplicação do teorema de Koopmans aos cálculos de HF e MP2 com a base 6-31G**, corrigidos pelo factor 0.92, para ambos os conformeros do azidoetanol são apresentados na Tabela 4.23.

Tabela 4.23 – Valores experimentais de energia de ionização vertical (EIV) e calculados para ambos os conformeros do azidoetanol. Os valores de EIV calculados são corrigidos pelo factor de 0.92. As EIV têm unidades de eV.

Banda	Experimental		Conformero <i>cis</i>		Conformero <i>trans</i>	
	EI (eV)	OM	EIV (HF)	EIV (MP2)	EIV (HF)	EIV (MP2)
1	9.90	23	9.12	9.10	9.37	9.37
2	11.01	22	10.72	10.53	11.10	10.97
3	11.47	21	11.56	11.71	11.27	11.39
4	12.64	20	12.83	12.96	12.57	12.69
5	14.06	19	14.02	13.92	14.07	14.01
6	15.03	18	14.72	14.69	14.51	14.41
		17	15.70	15.58	16.52	16.40
		16	16.51	16.25	16.60	16.43
		15	17.33	16.87	17.13	16.80
7	17.42	14	17.53	17.12	17.77	17.47

A primeira energia de ionização do azidoetanol prevista, por HF e MP2, para o conformero de menor energia (*cis*) apresenta relativamente ao valor experimental um desvio de 8%. O cálculo da primeira energia de ionização para o conformero *trans* apresenta um desvio de 5%. Nas outras energias de ionização o ajuste entre os valores experimentais e os valores calculados, para ambos os conformeros, é inferior ou igual a 3%.

Os valores das EIV calculados para as dez orbitais de valência mostram que a introdução do efeito de correlação no método de cálculo não traz vantagens significativas na determinação das energias das orbitais moleculares. Os valores calculados mostram ainda que os electrões provenientes das orbitais moleculares 17, 16 e 15 não são resolvidos experimentalmente.

Os modos vibracionais normais do azidoetanol calculados para cada um dos conformeros do azidoetanol por B3LYP/631G** e corrigidos pelo factor 0.9614 são sumariados na Tabela 4.24.

O espectro de infravermelho característico do azidoetanol isolado na matriz de azoto molecular, a partir da fase gasosa à temperatura ambiente, é mostrado na Figura 4.21 (pág. 147). Os valores de absorção de infravermelho do azidoetanol isolado na matriz são indicados na Tabela 4.25. Neste espectro, as bandas de água são assinaladas por asterisco.

As bandas mais intensas do espectro são relativas ao modo de alongamento assimétrico na cadeia azida e localizam-se a 2137/2119/2105/2091 cm^{-1} . O aparecimento deste conjunto de bandas de intensidades relativas bastante diferentes sugere que na matriz ocorra o isolamento de mais de um conformero do azidoetanol e que as bandas menos intensas, talvez, possam resultar do isolamento de moléculas em locais preferenciais na matriz ou do efeito de acoplamento entre os modos de vibração normais.

De uma forma geral, o espectro de infravermelho experimental do azidoetanol apresenta um ajuste razoável com as riscas calculadas para o conformero *cis*. No entanto, algumas bandas experimentais apresentam muito boa correlação em número de onda e intensidade com algumas riscas particulares do conformero *trans*, como é o caso das bandas de baixa intensidade a 1204 e 1306 cm^{-1} . Por outro lado, várias bandas experimentais parecem não poder ser atribuídas directamente aos modos normais de vibração de qualquer um dos conformeros e talvez possam resultar do acoplamento dos modos vibracionais normais ou das suas harmónicas.

Tabela 4.24 – Frequências vibracionais (Freq em cm^{-1}) e intensidades relativas calculadas, por B3LYP/6-31G**, para os conforméros *cis* e *trans* do azidoetanol.

Confórmero <i>cis</i>			Confórmero <i>trans</i>		
Índice	Freq ^a	I Atribuição	Índice	Freq ^a	I Atribuição
v1	69	1	31	0	
v2	118	0	119	3	$\rho(\text{CH}_2)$
v3	214	25	139	0	
v4	248	1	232	25	$\rho(\text{OH})$
v5	313	1	311	3	
v6	476	3	400	0	
v7	552	3	549	2	$\delta_{\text{fp}}[\text{N}(-)\text{N}(+)\text{N}(-)]$
v8	631	2	636	4	
v9	815	2	787	0	
v10	884	9	931	9	$\nu(\text{NC})$
v11	952	3	1001	3	$\nu(\text{CC})$
v12	1039	6	1054	15	$\nu(\text{CO})$
v13	1069	4	1083	0	
v14	1175	3	1176	0	
v15	1220	3	1203	16	$\gamma(\text{OH})/\gamma(\text{C7H}_2)$
v16	1256	3	1259	0	
v17	1302	35	1302	22	$\nu(\text{N}_3)_s$
v18	1336	1	1306	10	$\gamma(\text{C4H}_2)$
v19	1400	1	1421	1	$\gamma(\text{C7H}_2)/\delta(\text{COH})$
v20	1436	1	1457	2	$\delta(\text{C4H}_2)$
v21	1467	1	1487	1	$\delta(\text{C7H}_2)$
v22	2179	100	2182	100	$\nu(\text{N}_3)_a$
v23	2868	15	2883	9	$\nu(\text{C7H}_2)_s$
v24	2916	3	2915	7	$\nu(\text{C4H}_2)_s$
v25	2933	15	2916	7	$\nu(\text{C7H}_2)_a$
v26	3008	4	2964	10	$\nu(\text{C4H}_2)_a$
v27	3692	6	3690	5	$\nu(\text{OH})$

^a Frequências escaladas por 0.9614

O espectro de infravermelho experimental do azidoetanol comparativamente com os dos compostos moleculares estudados até agora apresenta elevada intensidade dos modos de alongamento CH, o que tem boa correlação com as intensidades calculadas para estes modos de vibração.

Tabela 4.25 – Frequências vibracionais normais (cm^{-1}) mais intensas de azidoetanol isolado numa matriz de azoto molecular.

Matriz de N_2	Atribuição
632	$\delta(\text{N}_3)$
815	$\nu(\text{NCC})_s$
841	
880	$\tau(\text{CH}_2)$
993	$\nu(\text{NCC})_a$
1087/1074/1064	$\rho(\text{C7H}_2)/\nu(\text{CO})$
1229/1207/1204	$\tau(\text{C7H}_2)/\gamma(\text{OH})$
1252/1247	$\tau(\text{C4H}_2)$
1282	$\nu(\text{N}_3)_s$
1343/1306	$\gamma(\text{C4H}_2)$
1359	
1397	$\gamma(\text{C7H}_2)$
1446	$\delta(\text{CH}_2)$
2137/2119/2105/2091	$\nu(\text{N}_3)_a$
2888	$\nu(\text{C7H}_2)_s$
2930	$\nu(\text{C4H}_2)_s$
2958	$\nu(\text{C7H}_2)_a$
2977	$\nu(\text{C4H}_2)_a$
3623	$\nu(\text{OH})$

Em geral, existe boa correlação entre as bandas de infravermelho na matriz e em fase líquida, excepto no modo de vibração relativo ao modo de alongamento OH. Esta absorção tem um valor de número de onda bastante mais elevado na matriz, mas isso apresenta boa correlação com os valores calculados, pelo que, se admite que na fase líquida, as ligações intermoleculares através de pontes de hidrogénio contribuam para baixar o valor da frequência desta absorção.

4.4.2 Decomposição térmica

4.4.2.1 Espectroscopia de fotoelectrões

Os espectros b) e c) da Figura 4.20 são espectros de fotoelectrões de He I obtidos tipicamente, a cerca, de 510 K e 650 K, respectivamente, durante o estudo de decomposição térmica do azidoetanol.

No espectro de EFU a 510 K podem ser identificadas algumas bandas de início de decomposição do azidoetanol, embora as bandas deste composto se mantenham com elevada intensidade. A variação da intensidade relativa e da forma da banda “2” do azidoetanol com a temperatura sugere que ocorra formação de um produto com uma banda intensa naquela região de energias de ionização. Também, as variações de intensidade e forma das bandas “4” e “5” do azidoetanol devem resultar da sobreposição das bandas de azida com as dos produtos da sua decomposição térmica. Normalmente, a sobreposição das bandas dos produtos de decomposição com as bandas de azida dificulta a atribuição inequívoca das primeiras. A identificação dos produtos é facilitada pela remoção da sobreposição daquelas bandas quando ocorre decomposição total da azida. No espectro a 510 K a formação de azoto molecular é inequivocamente identificada pela presença das suas bandas a 15.58 eV (EIV) e pela banda com resolução vibracional a 16.98 eV (EIV), as quais são assinaladas pela letra A.

A 650 K a decomposição do azidoetanol é total, pois no espectro de fotoelectrões já não são observadas bandas relativas a este composto. No espectro a esta temperatura pode-se constatar, por comparação com os produtos observados na decomposição térmica do azidoformato de metilo e do azidoacetato de etilo e com os espectros da literatura, a formação conjunta dos seguintes produtos: formaldeído, CH_2O (F); metilenimina, CH_2NH (M); monóxido de carbono, CO (N) [88]; ácido cianídrico, HCN (B); além de azoto molecular, N_2 (A).

A banda estreita a 10.90 eV (EIV) e a banda com resolução vibracional a 15.85 eV (EIV) são devidas à formação de CH_2O . A formação de CH_2NH é assinalada essencialmente pela banda larga parcialmente sobreposta com a primeira banda de formaldeído e pela banda com resolução vibracional entre 12 e 13 eV. A banda estreita e intensa a 14.01 eV, assinalada por N, é atribuída à formação de CO . As três bandas de baixa intensidade, próximas da banda de fotoelectrões associada à formação de CO , são devidas à formação de HCN . A existência de ácido cianídrico como produto de decomposição à temperatura de 510 K não pode ser averiguado devido à sobreposição das suas bandas com a banda “5” do azidoetanol remanescente a essa temperatura.

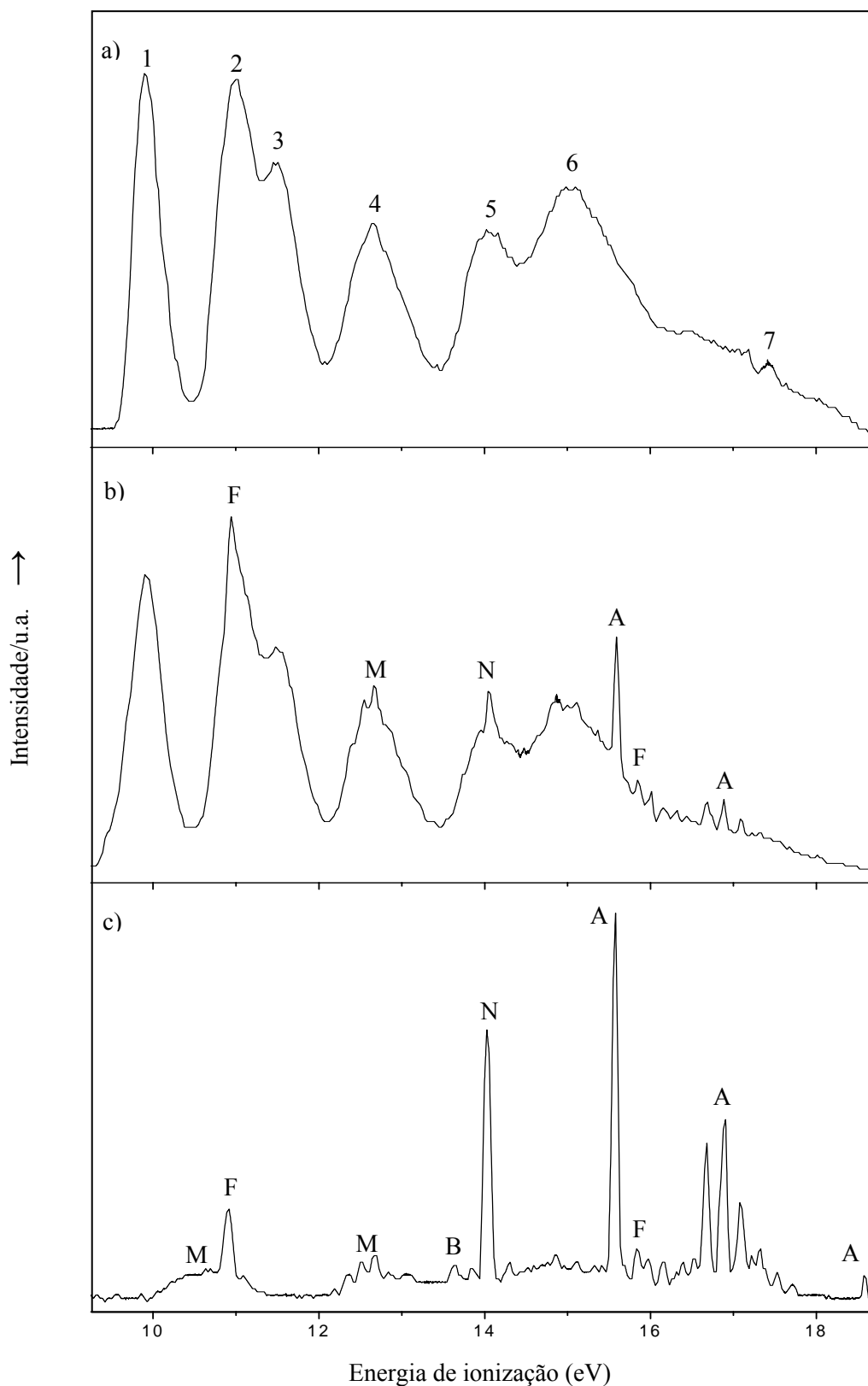


Figura 4.20 – Espectros de fotoelétrons de He I de azidoetanol e dos seus produtos de decomposição térmica: a) à temperatura ambiente; b) decomposição parcial a 510 K; c) decomposição total a 650 K. Atribuições na Tabela 4.23 e no texto.

4.4.2.2 Espectroscopia de infravermelho

No estudo de decomposição do azidoetanol por espectroscopia de infravermelho a temperatura máxima atingida na região de pirólise é de aproximadamente 870 K. As bandas do azidoetanol persistem no espectro de infravermelho, conjuntamente com as bandas dos seus produtos de decomposição, até à temperatura de 770 K.

No espectro b) da Figura 4.21 é mostrado o espectro dos produtos de decomposição térmica do azidoetanol registado à temperatura de 840 K. Na região de números de onda onde à temperatura ambiente foram identificadas as bandas relativas ao modo vibracional de alongamento assimétrico dos átomos do grupo azida é agora observada uma banda estreita e intensa, a 2139 cm^{-1} , com um pequeno ombro a 2146 cm^{-1} . Estas bandas são atribuídas ao modo vibracional de alongamento dos átomos na molécula CO (N). A metilenimina, CH_2NH , é claramente identificada pela presença de várias bandas de absorção identificadas por M, sendo a mais intensa a que aparece a 1065 cm^{-1} . O outro produto, cujas bandas são assinaladas por F é o H_2CO . A banda a 3287 cm^{-1} é relativa à formação de HCN (B). As atribuições destes produtos são realizadas com base nos estudos anteriores e nos espectros de referência obtidos para cada um destes compostos isolados separadamente na matriz. As atribuições de todas as bandas dos produtos de pirólise do azidoetanol são indicadas na Tabela 4.26, com base nos trabalhos da literatura que nela são indicados.

A maioria das novas bandas, surgidas em consequência da pirólise do azidoetanol, está atribuída. Além das substâncias já identificadas como produtos de pirólise do azidoetanol a banda de baixa intensidade a 1306 cm^{-1} pode resultar da existência de metano (CH_4) isolado na matriz. A existência de CH_4 e das bandas a 2967 , 2885 , 1263 , 970 e 816 cm^{-1} não pode ser atribuída aos produtos de decomposição do azidoetanol. A existência destas bandas na matriz talvez possa estar relacionada com alguma ou algumas impurezas presentes nos compostos usados para preparar o azidoetanol.

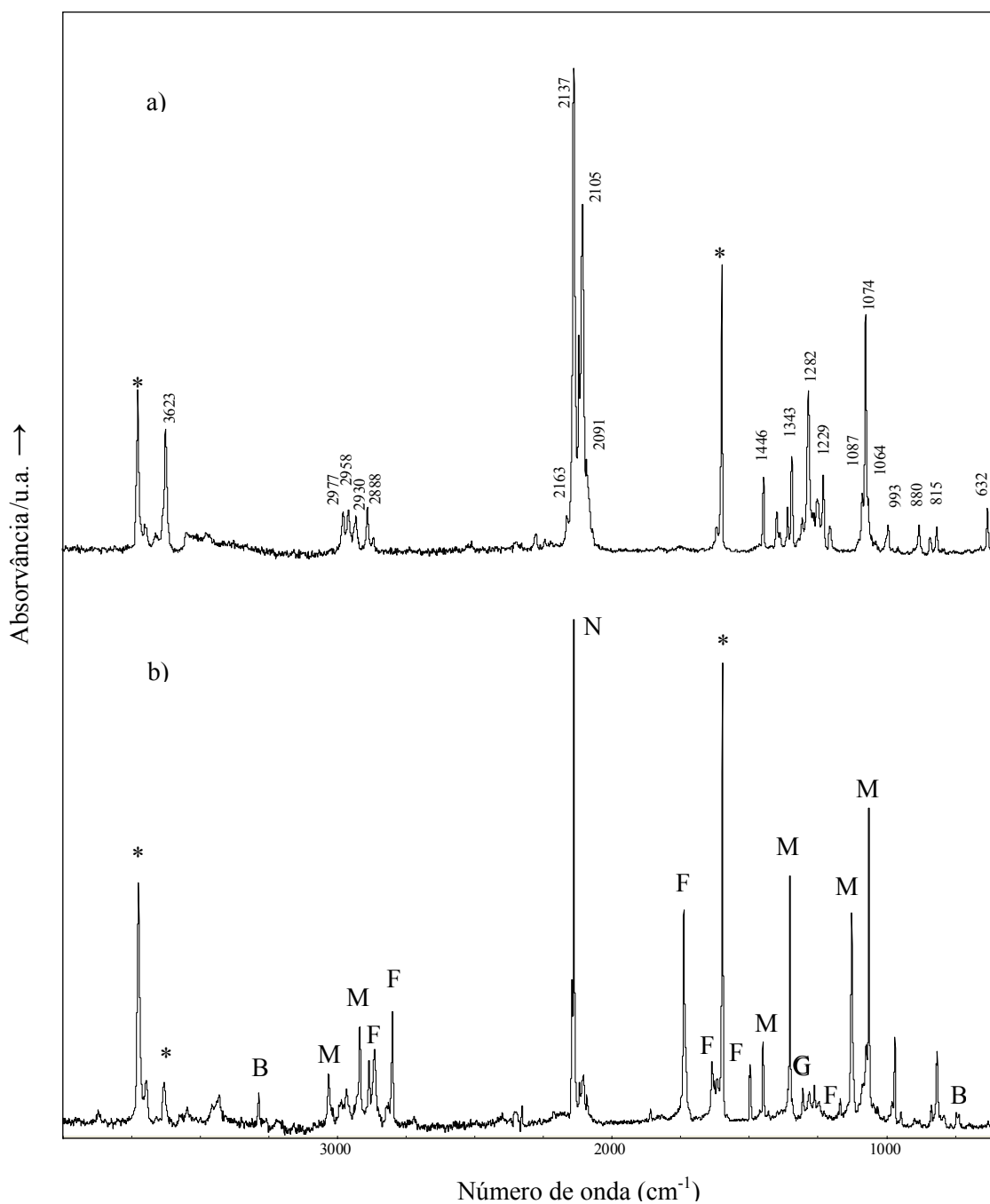


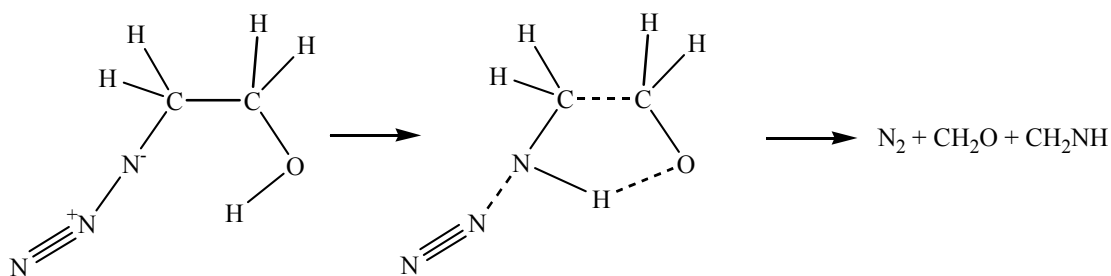
Figura 4.21 – Espectro de infravermelho, entre 4000 e 600 cm^{-1} , das espécies isoladas na matriz de N_2 a 12 K: a) azidoetanol à temperatura ambiente; b) produtos de decomposição térmica a 840 K. As bandas de água estão assinaladas com asterisco. As atribuições das bandas dos espectros a) e b) são apresentadas, respectivamente, nas Tabela 4.25 e Tabela 4.26.

Tabela 4.26 – Bandas de infravermelho (número de onda em cm^{-1}) dos produtos de decomposição térmica do azidoetanol isolados numa matriz de azoto molecular.

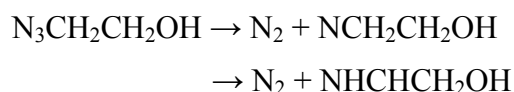
Matriz de N_2	Valores de referência	Atribuição	
2139	2139 [^{118,137}]	$\nu(\text{CO})$	CO (N)
3032	3033	$\nu(\text{CH}_2)_a$	CH ₂ NH (M)
2919	2920	$\nu(\text{CH}_2)_s$	
1637	1637	$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{CH}_2)$	
1450	1450	$\delta(\text{CH}_2)$	
1352	1353	$\delta(\text{CNH}) + \tau(\text{CH}_2)$	
1127	1128	$\delta(\text{NH}) + \tau(\text{CH}_2)$	
1065	1065 [¹²⁵]	$\delta(\text{HCNH}) + \delta(\text{HCN})$	
1306	1306 [¹³⁸]	$\delta(\text{CH}_4)$	CH ₄ (G)
2864	2865	$\nu(\text{CH}_2)_a$	
2800	2800	$\nu(\text{CH}_2)_s$	
1738	1740	$\nu(\text{CO}) + \delta(\text{CH}_2)$	
1497	1499	$\delta(\text{CH}_2)$	CH ₂ O (F)
1245	1244	$\tau(\text{CH}_2)$	
1169	1167 [¹²⁴]	$\gamma(\text{CH}_2)$	
3287	3287	$\nu(\text{CH})$	HCN (B)
747/727	747/737 [¹²⁵]	$\delta(\text{CNH})$	
2967, 2885, 1263, 970, 816			não identificadas

4.4.3 Discussão

Os estudos de decomposição térmica dos azidoformatos de alquilo e do azidoacetato de etilo apontam para uma dissociação do tipo 2 como percurso de pirólise mais favorável para estas moléculas. Admitindo que a decomposição térmica do azidoetanol ocorra num processo concertado do tipo 2, em que simultaneamente com a ruptura do grupo azida exista transferência do átomo de hidrogénio do grupo álcool para o átomo de azoto (como no caso do ácido azidoacético), é de esperar apenas a formação do seguinte conjunto de produtos: N_2 , CH_2O e CH_2NH .



No entanto, os primeiros produtos de decomposição térmica do azidoetanol são: N_2 , CO , CH_2O e CH_2NH . A formação de CO entre os produtos iniciais de decomposição do azidoetanol não é passível de ser explicada através de um percurso de decomposição do tipo 2. Então, admitindo que a decomposição térmica do azidoetanol se dá por mecanismo tipo 1, têm-se:



A primeira energia de ionização da imina NHCHCH_2OH , calculada por HF/6-31G** e corrigida por 0.92, é 10.36 eV. As absorções de infravermelho previstas para a imina NHCHCH_2OH , por B3LYP/6-31G** e corrigidas por 0.9614, indicam que os modos normais de vibração mais significativos devem aparecer a 3683 [$\nu(\text{OH})$], 3261 [$\nu(\text{NH})$], 2985 [$\nu(\text{CH})$], 2884 [$\nu(\text{CH}_2)_a$], 2847 [$\nu(\text{CH}_2)_s$], 1676 [$\nu(\text{CN})$], 1248 [$\gamma(\text{CH})/\gamma(\text{OH})/\gamma(\text{NH})$] e 1051 cm^{-1} [$\nu(\text{CO})$]. Nos espectros de fotoelétrons e de infravermelho obtidos nas condições de início de pirólise não são identificadas características atribuíveis à imina NHCHCH_2OH . Assume-se que nas condições térmicas de pirólise do azidoetanol esta imina não seja uma espécie termodinamicamente estável. A dissociação deste composto, de acordo com os produtos finais detectados, deve ocorrer por dois canais competitivos entre si traduzidos pelo esquema da Figura 4.22.

A dissociação de imina NHCHCH_2OH por um canal A origina a formação simultânea de CH_2NH , CO e H_2 . O percurso B de dissociação da imina NHCHCH_2OH origina a formação de HCN , CH_2O e H_2 . A temperatura mais elevada, próxima dos 900 K, a dissociação de CH_2NH pode contribuir para aumentar a quantidade de HCN formado inicialmente apenas

pelo percurso B, de forma similar ao proposto na pirólise do ácido azidoacético [13]. No entanto, esse processo não é energeticamente favorecido como se indica na Figura 4.22.

As energias relativas dos produtos e do intermediário do processo de pirólise da molécula de azidoetanol, calculadas por B3LYP/6-31G** são apresentadas na Figura 4.22.

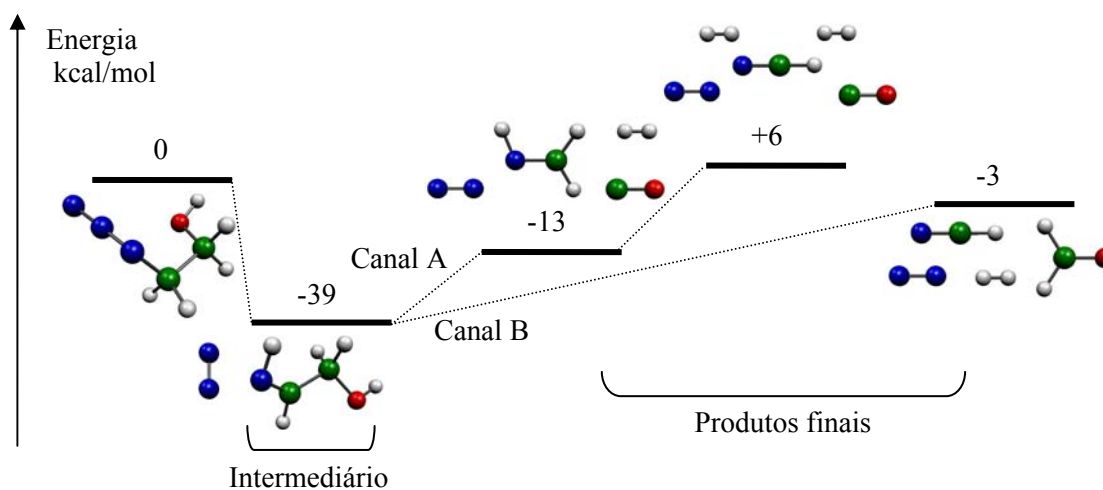


Figura 4.22 – Energias relativas (kcal/mol) para o intermediário e os produtos formados no processo de pirólise do azidoetanol pelo canal A e canal B.

Parte do estudo de decomposição térmica do azidoetanol encontra-se publicado [134].

4.5 Azidopropionitrilos

A fim de levar a cabo um estudo comparativo da influência na decomposição térmica da localização do grupo azida na molécula realizamos o estudo do azidopropionitrilo para duas posições distintas daquele grupo na estrutura molecular, ou seja nas posições 2- e 3- da estrutura. A opção por este tipo de moléculas permite analisar a intervenção de dois grupos funcionais distintos presentes na mesma molécula: grupo nitrilo, $N\equiv C$, e grupo azida.

4.5.1 2-Azidopropionitrilo

O processo de síntese do 2-azidopropionitrilo é iniciado dissolvendo-se azida de sódio em dimetilsulfóxido. Adiciona-se, lentamente, 2-cloropropionitrilo. A mistura é deixada sob agitação à temperatura ambiente durante 86 horas. A solução é diluída com água destilada e extrai-se sucessivamente com éter etílico. Em seguida procede-se à sua separação e respectiva purificação [¹³⁹].

4.5.1.1 Caracterização

O 2-azidopropionitrilo, $CH_3CH(N_3)CN$, nas condições de pressão e temperatura normais, é um líquido volátil.

No espectro de massa do 2-azidopropionitrilo por impacto electrónico a 70 eV o ião pai, a 96 dalton, tem uma intensidade relativa de 80%. Os outros fragmentos de maior intensidade são 28 (N_2^+ 100%), 53 ($C_2HN_2^+$ 67%), 54 ($C_2H_2N_2^+$ 41%) e 41 dalton ($C_2H_3N^+$ 41%) [¹³⁹].

No espectro de RMN de 1H , a 400 MHz (em $CDCl_3$), são observados desvios químicos de 1.59 e 4.27 ppm relativos, respectivamente, ao CH_3 e CH . No espectro de RMN de ^{13}C (em $CDCl_3$) são observados desvios de 18.61, 46.31 e 116.89 ppm, identificados respectivamente com o CH_3 , CH e CN .

No espectro de infravermelho do 2-azidopropionitrilo as bandas a 2096 e 2130 cm^{-1} são identificadas como sendo relativas à vibração de alongamento assimétrico no grupo N_3 , e a banda a 2256 cm^{-1} é atribuída ao modo de vibração CN . Outras bandas do espectro aparecem a 1240, 1323, 1383, 1448, 2945, 2999 cm^{-1} .

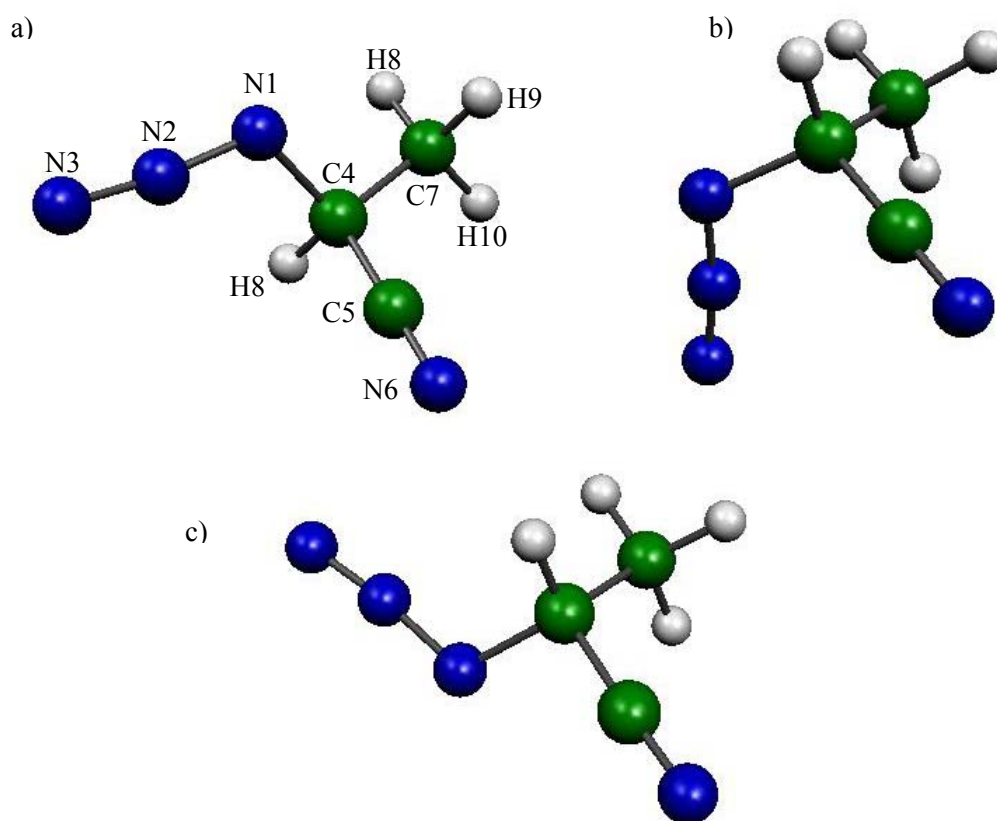


Figura 4.23 – Geometria de três conformeros estáveis do 2-azidopropionitrilo: a) conformero *trans*, de menor energia; b) conformero *cis*; c) conformero com 1.1 kcal/mol acima do conformero *trans*.

O estudo conformacional do 2-azidopropionitrilo indica a existência de três conformeros, os quais são indicados na Figura 4.23. O conformero *trans*, de menor energia, é assim definido por ângulo diedro $\angle(N2-N1-C4-C7)$ ter um valor superior a 90° (ver Tabela 4.28). O conformero *cis* tem uma geometria em que o ângulo diedro $\angle(N2-N1-C4-C7)$ apresenta um valor inferior a 90° . A geometria do 2-azidopropionitrilo, apresentada na Figura 4.23.c, possui uma energia de -335.6452 hartree, ou seja 1.1 kcal/mol acima do conformero de menor energia e por isso não deve ser populado à temperatura ambiente. As energias resultantes da otimização completa dos conformeros *trans* e *cis* são indicadas na Tabela 4.27.

Alguns parâmetros dos conformeros *trans* e *cis* do 2-azidopropionitrilo, calculado por B3LYP/6-31G**, são apresentados na Tabela 4.28. A diferença mais significativa nas geometrias dos conformeros são os valores dos diedros $N2-N1-C4-C7$ e $N6-C5-C4-C7$, que quando estão próximo de 180° indicam a geometria de de menor energia.

Tabela 4.27 – Energia total dos conforméros *trans* e *cis* do 2-azidopropionitrilo e respectivos momentos dipolares.

Método	Confórmero <i>trans</i>		Confórmero <i>cis</i>	
	E total/hartree	μ/D	E total/hartree	μ/D
HF/6-31G**	-333.6395	3.5	-333.6385	3.6
MP2/6-31G**	-334.7078	3.7	-334.7081	3.7
BLYP/6-31G**	-335.5630	3.6	-335.5627	3.6
B3LYP/6-31G**	-335.6470	3.6	-335.6466	3.6

Tabela 4.28 – Parâmetros das estruturas *trans* e *cis* do 2-azidopropionitrilo determinadas por B3LYP/6-31G**.

Ligação	<i>trans</i>	<i>cis</i>	Ângulo	<i>trans</i>	<i>cis</i>
	Å	Å		°	°
r(N1-N2)	1.242	1.242	$\angle(N3-N2-N1)$	172.6	172.3
r(N2-N3)	1.139	1.140	$\angle(N2-N1-C4)$	115.3	115.5
r(N1-C4)	1.487	1.486	$\angle(N1-C4-C5)$	111.1	111.5
r(C4-C5)	1.478	1.477	$\angle(N1-C4-C7)$	107.5	113.0
r(C5-N6)	1.161	1.161	$\angle(C4-C5-N6)$	179.5	179.0
r(C4-C7)	1.531	1.537	$\angle(N3-N2-N1-C4)$	-177.6	-178.9
r(C4-H8)	1.099	1.093	$\angle(N2-N1-C4-C7)$	168.6	64.2
r(C7-H)	1.092	1.09	$\angle(N1-C4-C5-N6)$	58.2	-62.2
			$\angle(N6-C5-C4-C7)$	178.0	-55.2

O cálculo das contribuições das orbitais atômicas para as orbitais moleculares mostra que apenas a HOMO tem características puramente antiligantes e é localizada sobre os átomos N1 e N3 da cadeia azida. A orbital molecular 24 tem carácter ligante e é mais deslocalizada sobre os dois grupos funcionais da molécula. A orbital molecular 23 é uma orbital π ligante entre os átomos do grupo nitrilo.

O espectro de fotoelectrões do 2-azidopropionitrilo obtido à temperatura ambiente é o espectro a) da Figura 4.24 (pág. 158). Neste distinguem-se oito bandas espectrais. As energias de ionização vertical relativas a cada uma dessas bandas são anotadas na Tabela 4.29, bem

como os respectivos valores de energia de ionização calculados, por aplicação do teorema de Koopmans aos resultados de HF e MP2 do conformero *trans* e *cis*. As energias calculadas estão afectadas do usual valor de compensação de 0.92.

De uma forma geral, o ajuste das energias de ionização calculadas aos valores experimentais, é relativamente bom, e o conformero *trans* apresenta ligeiramente melhor ajuste do que o conformero *cis*. Os valores obtidos com base no método MP2 têm de uma forma geral pior ajuste aos valores experimentais do que os que resultam de HF. O método HF/6-31G** permite prever as duas primeiras energia de ionização com um erro da ordem dos 2%.

Tabela 4.29 – Valores das energias de ionização vertical (EIV) experimentais e calculadas para os conformeros *trans* e *cis* do 2-azidopropionitrilo.

Banda	Experimental		Conformero <i>trans</i>		Conformero <i>cis</i>	
	EIV OM		EIV (HF)	EIV (MP2)	EIV (HF)	EIV (MP2)
1	10.34	25	10.14	10.10	10.07	10.05
2	11.69	24	11.47	11.25	11.44	11.24
3	12.31	23	11.93	11.67	12.01	11.71
4	12.71	22	12.53	12.31	12.44	12.23
5	13.31	21	13.83	13.88	13.95	13.98
6	13.83	20	14.28	14.33	14.27	14.33
7	14.67	19	14.42	14.46	14.81	14.88
8	15.32	18	14.96	15.04	15.55	15.47

Valores de EIV calculados são corrigidos pelo factor de 0.92. Unidades de EIV são eV.

Para auxiliar a interpretação do espectro de infravermelho são enumerados na Tabela 4.30 os modos de vibração normais calculados por B3LYP/6-31G** para ambos os conformeros do 2-azidopropionitrilo. As frequências indicadas estão corrigidas pelo factor 0.9614 [117].

Este cálculo prevê a existência de duas intensas riscas, respeitantes aos modos de vibração de alongamento assimétrico e simétrico dos átomos do grupo azida, $\nu(\text{N}_3)_a$ e $\nu(\text{N}_3)_s$, para ambos os conformeros do 2-azidopropionitrilo. Os valores previstos para o modo assimétrico, nos dois conformeros, são muito próximos, mas, no modo simétrico apresentam uma diferença de cerca de 30 cm^{-1} , o que talvez seja suficiente para os distinguir na matriz.

Tabela 4.30 – Frequências (Freq) vibracionais e intensidades relativas calculadas, por B3LYP/6-31G**, para os conformeros *trans* e *cis* do 2-azidopropionitrilo.

Conformero <i>trans</i>			Conformero <i>cis</i>		
	Freq ^a	I Atribuição	Freq ^a	I Atribuição	
v1	43	0	48	1	
v2	143	0	134	0	
v3	209	1	189	2	
v4	218	1 $\rho(\text{CH}_3)$	226	0	
v5	261	1	281	1	
v6	354	2 $\delta(\text{N1CC7})$	366	1 $\delta(\text{N1CC7})$	
v7	516	0	508	0	
v8	534	1 $\delta(\text{CCC})$	533	0	
v9	554	2 $\delta_{\text{fp}}[\text{N}(-)\text{N}(+)\text{N}(-)]$	555	4 $\delta_{\text{fp}}[\text{N}(-)\text{N}(+)\text{N}(-)]$	
v10	638	3 $\delta(\text{N}_3)/\delta(\text{N1CC5})$	700	5 $\delta(\text{N}_3)/\delta(\text{N1CC5})$	
v11	781	1	753	1 $\delta_{\text{fp}}[\text{N}(-)\text{C}(+)\text{C}(-)\text{C}(-)]$	
v12	854	3 $\nu(\text{CN1})/\nu(\text{CC5})$	859	3 $\nu(\text{CN1})/\nu(\text{CC5})$	
v13	995	3 $\nu(\text{CC7})$	979	5 $\nu(\text{CC7})$	
v14	1072	4 $\tau(\text{CH}_3)$	1064	3	
v15	1097	2	1078	6 $\tau(\text{CH}_3)$	
v16	1265	36 $\nu(\text{N}_3)_s/\nu(\text{N1C})$	1238	29 $\nu(\text{N}_3)_s/\delta(\text{C4H})/\nu(\text{N1C})$	
v17	1275	6 $\gamma(\text{C4H})_{\text{N}_3}$	1285	3 $\gamma(\text{C4H})_{\text{CH}_3}$	
v18	1289	4 $\gamma(\text{C4H})_{\text{CN}}$	1322	8 $\gamma(\text{C4H})_{\text{N}_3}$	
v19	1371	1 $\delta(\text{CH}_3)$	1368	1 $\delta(\text{CH}_3)$	
v20	1442	1 $\delta(\text{CH}_2)$	1445	2 $\delta(\text{CH}_2)$	
v21	1452	1 $\delta(\text{CH}_2)$	1449	0 $\delta(\text{CH}_2)$	
v22	2178	100 $\nu(\text{N}_3)_a$	2174	100 $\nu(\text{N}_3)_a$	
v23	2272	0	2272	0	
v24	2915	3 $\nu(\text{C4H})$	2946	2 $\nu(\text{CH}_3)_s$	
v25	2954	2 $\nu(\text{CH}_3)_s$	2981	0	
v26	3036	2 $\nu(\text{CH}_2)_a$	3024	3 $\nu(\text{CH}_2)_a$	
v27	3039	2 $\nu(\text{CH}_2)_a$	3032	2 $\nu(\text{CH}_3)_a$	

^a Frequências escaladas por 0.9614

O espectro de infravermelho do 2-azidopropionitrilo isolado, a partir da fase gasosa à temperatura ambiente, numa matriz de azoto molecular mantida a 12 K é mostrado na Figura 4.26 (pág. 161). No espectro medido à temperatura ambiente ocorre elevada absorvância das bandas mais intensas o que torna impossível fazer a sua identificação precisa, por isso, é também apresentado o espectro de início de decomposição. Nestes espectros, as absorções devidas à água (3723 e 1597 cm^{-1}) isolada na matriz são assinaladas por asterisco. O espectro de infravermelho na matriz apresenta uma concordância razoável com o espectro de infravermelho medido em fase líquida.

Tabela 4.31 – Frequências vibracionais (cm^{-1}) de 2-azidopropionitrilo isolado numa matriz de azoto.

Matriz de N_2	Atribuição
565	$\delta_{\text{fp}}[\text{N}(-)\text{N}(+)\text{N}(-)]$
715	
885	$\nu(\text{CN}1)/\nu(\text{CC}5)$
1005	$\nu(\text{CC}7)$
1025	
1092	$\tau(\text{CH}_3)$
1242/1224	$\nu(\text{N}_3)_s/\nu(\text{N}1\text{C})$
1303/1318/1335	$\gamma(\text{C}4\text{H})$
1384	$\delta(\text{CH}_3)$
1450	$\delta(\text{CH}_2)$
2141/2136/2102/2091	$\nu(\text{N}_3)_a$
3009	$\nu(\text{CH}_2)_a$

No espectro de infravermelho à temperatura ambiente é observada uma intensa banda a 1448 cm^{-1} , que não é indicada na Tabela 4.31, por não ter correspondência no espectro relativo ao início da decomposição. A banda a 1742 cm^{-1} deve estar relacionada com o modo de vibração $\nu(\text{C}=\text{O})$ do solvente (dimetilsulfóxido) usado na preparação da azida, o qual é muito estável.

As bandas de infravermelho que aparecem na matriz a 1242 e 1224 cm^{-1} apresentam boa concordância com os valores previstos no cálculo para o modo de alongamento simétrico dos átomos do grupo azida para o confórmero *trans* e *cis* do 2-azidopropionitrilo. Os cálculos não

são de grande ajuda para interpretar as bandas observadas para o modo de alongamento assimétrico dos átomos do grupo azida, pois prevêem uma separação de apenas 4 cm^{-1} entre ambos os conformeros do 2-azidopropionitrilo e nesta região do espectro de infravermelho são identificadas quatro bandas. As posições e intensidades relativas destas bandas sugerem que estas estejam associadas da seguinte forma: 2141/2136 e 2102/2091 cm^{-1} . O valor mais baixo de número de onda de cada um destes pares apresenta boa concordância com os valores medidos em fase líquida. A elevada intensidade relativa destas bandas sugere que o seu aparecimento não é devido ao efeito de sítio de isolamento na matriz mas, talvez, sejam consequência do acoplamento entre modos vibracionais normais.

4.5.1.2 Decomposição térmica

4.5.1.2.1 Espectroscopia de fotoelectrões

No estudo da decomposição térmica do 2-azidopropionitrilo a temperatura do sistema de pirólise é aumentada gradualmente até a 740 K. Os espectros b) e c) da Figura 4.24 são espectros típicos de decomposição parcial e total, respectivamente, a 620 K e a 740 K.

O início da decomposição térmica, como nas azidas até agora estudadas, é assinalado pelo aparecimento de uma banda estreita, a 15.58 eV (EIV), relativa à formação de azoto molecular. A formação de N_2 (A), na pirólise do 2-azidopropionitrilo é identificada a 420 K. O ácido cianídrico, HCN (B), que é o segundo produto a ser observado, surge aproximadamente a 450 K. Os primeiros indícios de outros produtos de decomposição começam a distinguir-se das bandas da azida acima dos 470 K, pelo aparecimento de duas bandas estreitas a 11.27 e 13.14 eV. A forma e posição em energia destas bandas permite identificá-las respectivamente com a formação de isocianeto de metilo, CH_3NC (Rb), e acetonitrilo, CH_3CN (Ra) [⁵⁹].

As intensidades relativas das bandas de isocianeto de metilo e de acetonitrilo apresentam comportamento oposto com a temperatura. A temperatura moderada, acima da de início da pirólise, a banda de CH_3NC é relativamente mais intensa que a banda de CH_3CN . Mas, a temperatura mais elevada a razão de intensidades inverte-se e o acetonitrilo tem maior intensidade. Os valores de energia total calculados por B3LYP/6-31G** das estruturas mais estáveis do CH_3CN e CH_3NC são respectivamente -132.7591 e -132.7204 hartree, ou seja têm uma diferença de 24 kcal/mol.

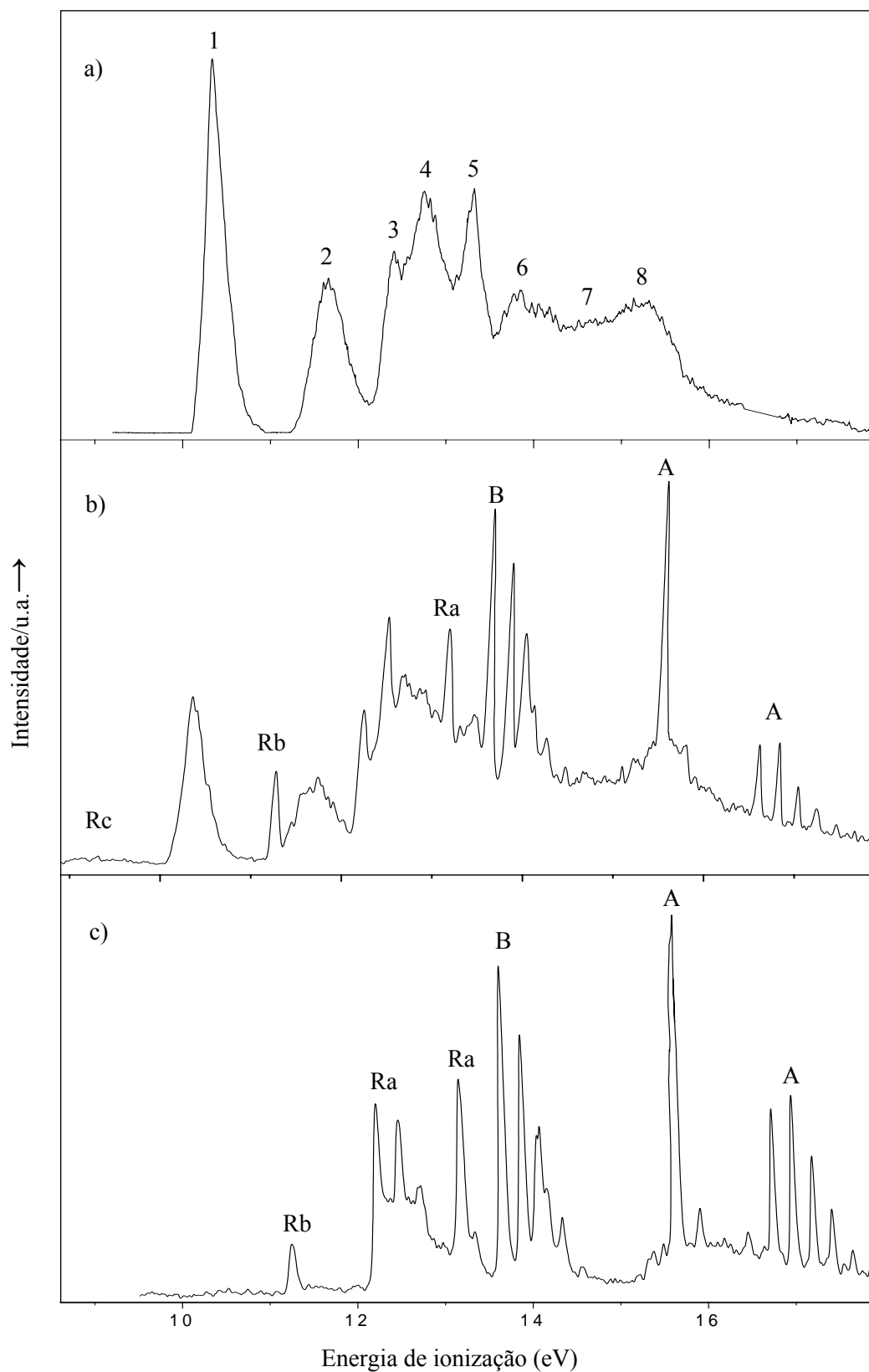


Figura 4.24 – Espectros de fotoelétrons de He I, do 2-azidopropionitrilo e dos seus produtos de decomposição, obtidos em diferentes condições térmicas: a) à temperatura ambiente; b) 620 K; c) 740 K (atribuições no texto).

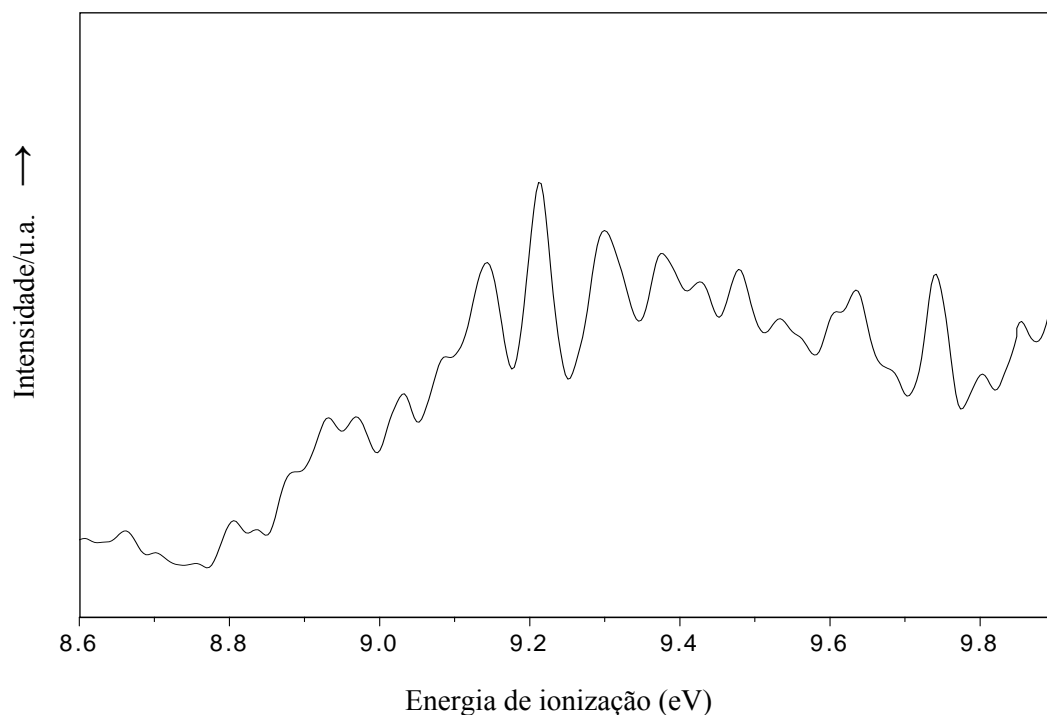


Figura 4.25 – Espectro de He I da primeira banda de etenimina, CH₂CNH.

Na decomposição do 2-azidopropionitrilo é ainda originada uma banda larga, de baixa intensidade, centrada a 9.22 eV. Esta banda é destacada na Figura 4.25. A intensidade desta banda aumenta com a temperatura de pirólise até aproximadamente 700 K e depois desaparece rapidamente. Este comportamento é característico de um composto intermediário. No entanto, não é razoável atribuir esta banda à formação da imina CH₃CH(NH)CN pois a primeira EIV calculada é de 11.18 eV, muito distante do valor experimental de 9.22 eV. Esta banda é atribuída à etenimina, CH₂CNH (Rc) [140]. A energia total calculada para a etenimina é -132.7183 hartree (+26 kcal/mol do que Ra). Este composto é pouco estável, tendo uma vida média inferior a um segundo à pressão de 1.3 mbar [141].

4.5.1.2.2 Espectroscopia de infravermelho

O espectro b) da Figura 4.26 é o espectro de infravermelho de início da decomposição térmica do 2-azidopropionitrilo. Neste são claramente identificadas as bandas de HCN (B) a 3282 e 747/737 cm⁻¹ e, a de CH₃NC (Rb) a 2161 cm⁻¹ e, alguns indícios de CH₂CNH (Rc) e de CH₃CN (Ra). A 500 K já é identificado uma banda 2038 cm⁻¹ atribuída a formação de CH₂CNH (Rc) e uma banda a 1447 cm⁻¹ relativa à formação de CH₃CN (Ra). A 500 K todos os produtos de decomposição são observados no espectro de infravermelho.

O aumento de temperatura de pirólise releva as bandas dos produtos em detrimento das bandas do 2-azidopropionitrilo. O espectro de decomposição total do 2-azidopropionitrilo obtido a 680 K é o espectro c) da Figura 4.26. Neste espectro as bandas da etenimina e de isocianeto de metilo apresentam intensidade máxima. Para temperatura de pirólise acima de 700 K as bandas de etenimina e isocianeto de metilo desaparecem e a quantidade de acetonitrilo na matriz aumenta.

Na decomposição do 2-azidopropionitrilo ocorre elevada formação de ácido cianídrico, o que favorece a formação de dímeros e associações de monómeros de ordem superior, e que se traduz no espectro de infravermelho pelo aparecimentos de bandas adicionais a 3282, 3270 e 814 cm^{-1} [125,133,142].

O espectro de infravermelho calculado por B3LYP/6-31G** para o confórmero de menor energia da imina $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH})\text{CN}$ prevê a existência de duas bandas relativamente intensas a 1298 e 1637 cm^{-1} (valores corrigidos por 0.9614) atribuídas, respectivamente, aos modos de vibração $\delta(\text{CNH})$ e $\nu(\text{CN}_\text{H})$. Os modos de vibração $\nu(\text{CCN})$ e $\nu(\text{NH})$ são previstos, respectivamente a 2250 e 3327 cm^{-1} , mas devem apresentar baixa intensidade. A pesquisa nos espectros de infravermelho à temperatura de pirólise moderada não permitiu identificar qualquer banda nas regiões propostas pela teoria para a espécie intermediária imina.

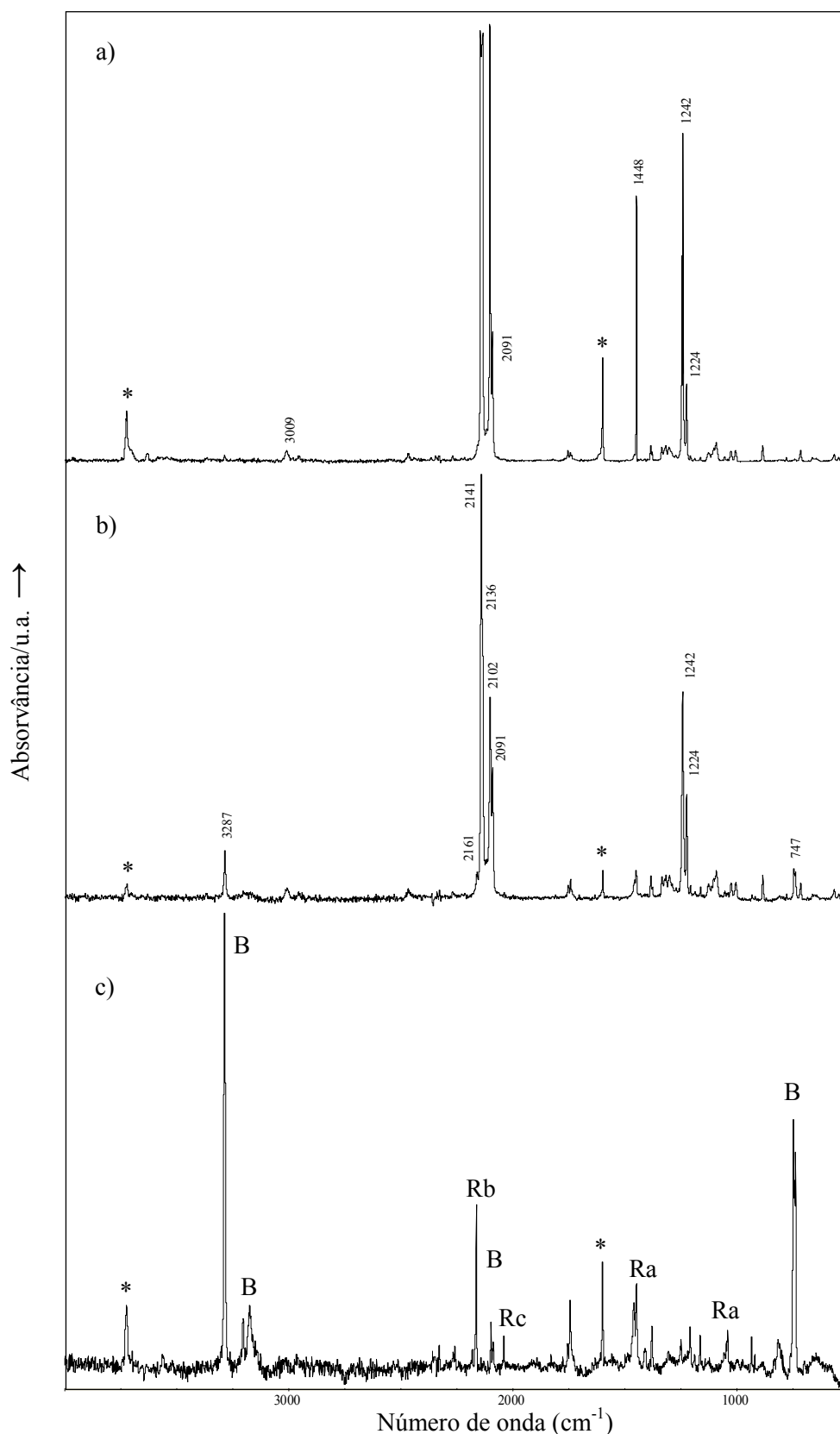


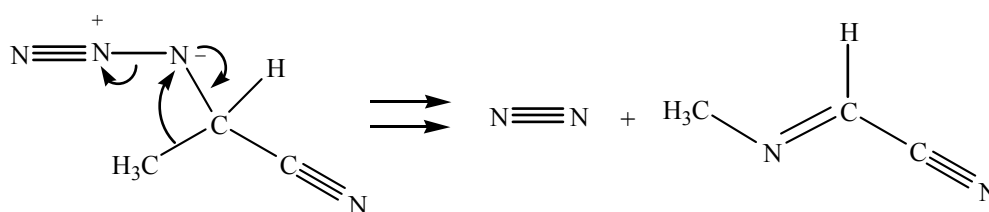
Figura 4.26 – Espectros de infravermelho das espécies isoladas na matriz de azoto molecular a 12 K: a) de 2-azidopropionitrilo à temperatura ambiente; b) início da pirólise a 480 K c) pirólise completa a 680 K. As atribuições das bandas do espectro são feitas nas Tabela 4.31 Tabela 4.32. As bandas de água estão assinaladas com asterisco.

Tabela 4.32 – Bandas de infravermelho (em cm^{-1}) dos produtos de decomposição térmica do 2-azidopropionitrilo isolados numa matriz de azoto molecular.

Matriz de N_2	Valores de referência		Atribuição
3287	3287	$\nu(\text{CH})$	HCN (B)
2097	2097	$\nu(\text{HCN})$	
747/727	747/737 [¹²⁵]	$\delta(\text{CNH})$	
2256	2256	$\nu(\text{CCN})_a$	$\text{CH}_3\text{CN (Ra)}$
1447	1447	$\delta(\text{CH}_2) + \delta(\text{CCH})$	
1409	1409	$\delta(\text{CH}_2) + \delta(\text{CCH})$	
1378	1378	$\delta(\text{CH}_3)$	
1040	1040	$\tau(\text{CH}_3)$	
916	916 [¹¹⁸]	$\nu(\text{CC})$	
2160	2161	$\nu(\text{CNC})_a$	$\text{CH}_3\text{NC (Rb)}$
934	937 [¹⁴³]	$\nu(\text{CNC})_s$	
2038	2038	$\nu(\text{CCN})_a$	$\text{CH}_2\text{CNH (Rc)}$
997	997 [^{141,144}]	$\delta(\text{CNH})$	

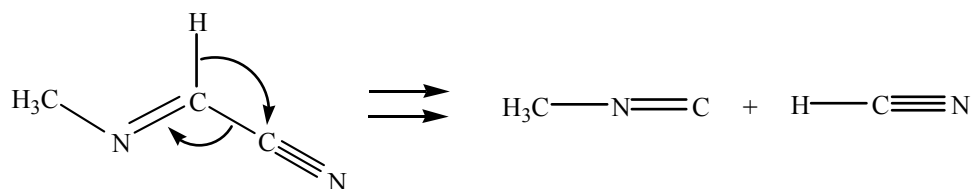
4.5.1.3 Discussão

A espectroscopia de fotoelectrões de He I em fase gasosa e a espectroscopia de infravermelho em matriz de azoto apresentam resultados concordantes no estudo de decomposição térmica do 2-azidopropionitrilo. Os produtos finais de decomposição do 2-azidopropionitrilo mostram que além de N_2 , se forma ácido cianídrico em grande quantidade e dependendo da temperatura dois ou três isómeros de $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$: acetonitrilo (CH_3CN), isocianeto de metilo (CH_3NC) e etenimina (CH_2CNH).



O início da decomposição do 2-azidopropionitrilo inicia-se com a ruptura da cadeia azida e consequente libertação de azoto molecular deixando a estrutura remanescente com um átomo de azoto de elevada carga negativa não compensada. Em consequência, ocorre reorganização da estrutura através da transferência 1,2 do grupo CH_3 para o átomo de azoto e originando a espécie intermediária CH_3NCHCN . Na pirólise dos sistemas moleculares abordados neste trabalho ainda não tinha sido observada nenhuma transferência 1,2 do grupo metilo. Dammel observou este tipo de transferência no estudo de decomposição térmica do $\text{N}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$ [102].

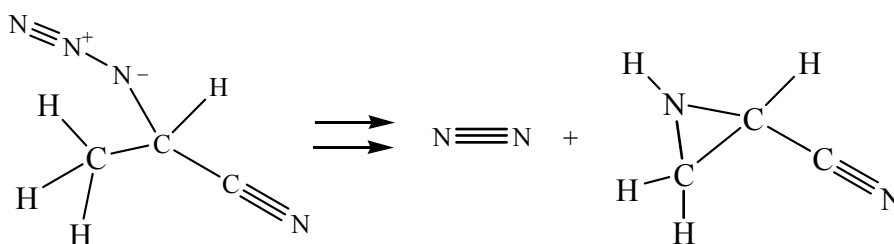
Os cálculos *ab initio* e DFT prevêm para estrutura da espécie intermediária CH_3NCHCN uma energia total de -226.1866 hartree (B3LYP/6-31G**). Na dissociação da cadeia azida com formação de CH_3NCHCN ocorre portanto a libertação de 40 kcal/mol. As frequências calculadas para a estrutura CH_3NCHCN são todas reais, mas, os seus valores não apresentam bom ajuste com as bandas infravermelho não atribuídas, por isso este composto não é detectado no presente estudo. No espectro de fotoelectrões não são observadas quaisquer bandas que possam estar associadas com este intermediário. A energia térmica de pirólise e a energia libertada na dissociação da cadeia azida deve ser suficientemente elevada para provocar também a dissociação da imina CH_3NCHCN em HCN e CH_3NC .



Este percurso de decomposição em que se forma, além de azoto e de ácido cianídrico, o isocianeto de metilo (Rb) vai ser designado como canal B de pirólise do 2-azidopropionitrilo. A intensidade relativa das bandas de isocianeto de metilo comparativamente com as dos outros produtos de decomposição térmica do 2-azidopropionitrilo permitem indicar o canal B como percurso de pirólise favorecido até se atingirem as condições térmicas de decomposição total.

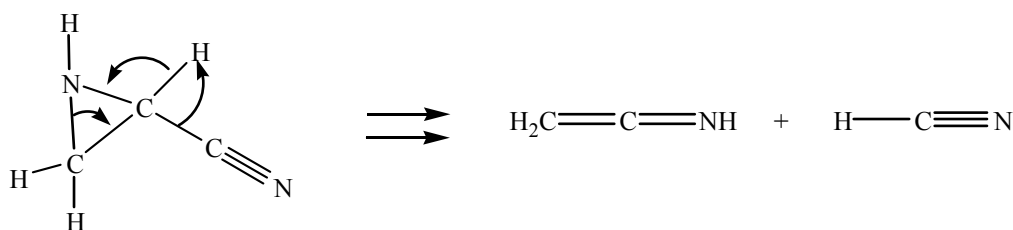
O aparecimento na matriz de etenimina em simultâneo com o isocianeto de metilo pode resultar de um mecanismo de decomposição térmica competitivo com o canal B, o qual deve ter na sua génese a formação de uma estrutura intermediária cíclica. A forte electronegatividade do átomo de azoto pode também ser compensada pela transferência de um

átomo de hidrogénio do grupo metilo e estabelecendo-se adicionalmente uma ligação CN, o que origina a estrutura cíclica de três membros.



Este tipo de mecanismo de decomposição, também observado nos azidoformatos de alquilo, consiste num mecanismo de tipo concertado ou tipo 2, pois envolve a transferência para o azoto de um átomo de hidrogénio não adjacente. A energia total deste intermediário cíclico de três membros é -226.1670 hartree (B3LYP/6-31G**), tendo todas as suas frequências valores reais. A sua primeira energia de ionização, calculada com base no teorema de Koopmans e corrigida pelo factor de ajuste de 0.92, é 10.34 eV. Não são identificáveis quaisquer bandas de fotoelectrões ou de infravermelho atribuíveis à formação desta espécie. Esta estrutura cíclica relativamente à outra espécie intermediária, CH_3NCHCN , tem mais 12 kcal/mol.

Nas condições de decomposição térmica do 2-azidopropionitrilo a estrutura intermediária cíclica de três membros também se deve decompor originando a formação de ácido cianídrico e etenimina.



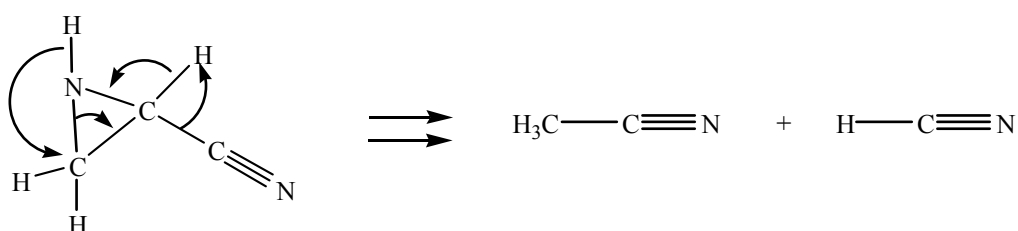
Este processo em que ocorre formação de etenimina (Rc), a qual entre as três espécies isoméricas observadas (CH_3CN , CH_3NC , CH_2CNH) é a de energia mais elevada, passa a ser designada como canal C de decomposição térmica do 2-azidopropionitrilo. A etenimina apresenta uma energia total semelhante à do isocianeto de metilo, mas o tempo de vida desta espécie é bastante baixa e por isso este intermediário é difícil de detectar [141]. Em ambas as técnicas experimentais usadas neste trabalho, a intensidade das bandas de etenimina detectada aumentam gradualmente até próximo da temperatura de decomposição total e desaparecem acima desse patamar.

A designação de cada canal de decomposição está relacionada com a letra usada para designar cada um dos isómeros de C_2H_3N formados na decomposição térmica da azida, ou seja, no canal C forma-se CH_2CNH (Rc), no canal B forma-se CH_3NC (Rb) e no canal A forma-se CH_3CN (Ra).

O canal preponderante nas condições de pirólise acima da temperatura de decomposição total do 2-azidopropionitrilo vai ser designado por “canal A”. No entanto, os produtos de decomposição resultantes do canal A são observados, embora em menor quantidade, desde o início do processo de pirólise. Neste canal os produtos finais de decomposição são: azoto, ácido cianídrico e acetonitrilo (Ra).

É pertinente a discussão da estrutura intermediária que origina os produtos finais do canal de dissociação A. A possível existência de uma estrutura estável do nitreno $CH_3CH(N)CN$ seria uma boa proposta de intermediário, pois a transferência 1,2 H entre átomos de carbono originaria directamente acetonitrilo e ácido cianídrico. No entanto, caso essa estrutura fosse a estrutura intermédia no canal A seria bastante estável pois apenas acima da temperatura de decomposição total da azida se decomporia completamente; este comportamento é contrário ao conhecimento existente sobre os nitrenos formados na decomposição térmica das azidas [13,95,103]. Os cálculos prevêem que a estrutura $CH_3CH(N)CN$ não seja estável e que apenas são expectáveis três estruturas estáveis isoméricas daquele nitreno: as duas estruturas intermediárias consideradas no canal B e no canal C, e a imina $CH_3C(NH)CN$. Destes, a imina $CH_3C(NH)CN$ é a estrutura intermediária de mais baixa energia (-226.1990 hartree). Admitindo a imina como o intermediário do canal A, é de esperar que nos espectros obtidos desde o início da decomposição térmica da azida até à temperatura de decomposição total surjam, pelo menos, vestígios da imina. No entanto, a imina $CH_3C(NH)CN$ não é detectada por nenhuma das técnicas experimentais. Isso leva-nos a concluir que as condições termodinâmicas de decomposição do 2-azidopropionitrilo não devem favorecer a formação do intermediário imina.

Então, a formação de acetonitrilo (Ra) na pirólise do 2-azidopropionitrilo deve resultar da decomposição competitiva do intermediário que foi proposto no canal C, de acordo com o esquema:



A dissociação deste intermediário cíclico, por um canal de dissociação A, envolve uma dupla transferência de hidrogénio e por isso deve necessitar de maior energia do que o canal de dissociação C. O canal de dissociação C deve ser o canal de pirólise preponderante a temperaturas moderadas. Para temperaturas acima da temperatura de decomposição total do 2-azidopropionitrilo a dissociação da estrutura cíclica de três membros deve ocorrer essencialmente pelo canal A.

Acima da temperatura de decomposição total ($T > 680$ K) a intensidade das bandas de isocianeto de metilo também decresce. A formação de maior quantidade de acetonitrilo em detrimento das quantidades de isocianeto de metilo a temperaturas de pirólise mais elevadas pode estar relacionada com dois factores: por um lado, as energias relativas dos isómeros da espécie C_2H_3N , e por outro lado a preponderância do canal de pirólise em que se forma CH_3CN . O isómero mais estável da espécie C_2H_3N é o CH_3CN , tendo o CH_3NC uma energia adicional de 24.3 kcal/mol. Também H.W. Kroto *et al.* [¹⁴⁰] verificaram experimentalmente que submetendo os isómeros menos estáveis de C_2H_3N a temperaturas elevadas (da ordem da temperatura de pirólise total do 2-azidopropionitrilo ou superior) eles se isomerizam no composto mais estável, o CH_3CN . Todavia, não são passíveis de diferenciação, pelas técnicas usadas, as quantidades de acetonitrilo provenientes directamente da pirólise da azida ou de isomerização.

No 2-azidopropionitrilo o grupo azida ocupa uma posição intermédia na cadeia carbonada o que favorece a existência de um maior número de canais de dissociação do que o verificado nas moléculas anteriormente estudadas. No estudo de dissociação de moléculas contendo o grupo azida, os seus mecanismos de pirólise têm sido justificados apenas admitindo um percurso de decomposição do tipo 1 ou do tipo 2. Os produtos formados ao longo da pirólise do 2-azidopropionitrilo permitem indicar que a sua decomposição deva ocorrer por mecanismos mistos, do tipo 1 e do tipo 2. Pois os produtos observados são consequência da transferência de um grupo metilo ou de um átomo de hidrogénio, respectivamente, de uma posição adjacente ou remota do átomo de azoto, através de processos competitivos entre si.

As energias relativas dos intermediários e produtos formados na decomposição térmica do 2-azidopropionitrilo pelos canais B, C e A são apresentadas na Figura 4.27. As energias apresentadas para cada composto são relativas à energia total do 2-azidopropionitrilo e são

resultado do cálculo da estrutura de energia mais baixa para cada composto. Os valores apresentados são respeitantes aos cálculos realizados pelo nível B3LYP com a base 6-31G**.

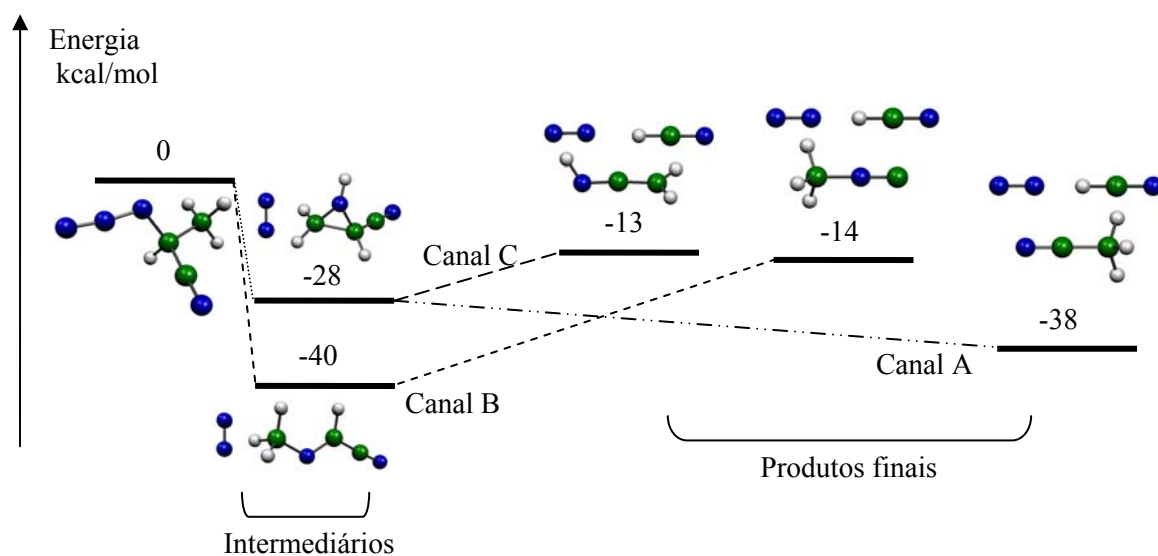


Figura 4.27 – Energias relativas (kcal/mol) para os intermediários e produtos formados nos canais B, C e A de decomposição térmica do 2-azidopropionitrilo.

4.5.2 3-Azidopropionitrilo

Para preparar o 3-azidopropionitrilo adiciona-se lentamente 3-cloropropionitrilo a uma solução de azida de sódio em água destilada. A solução é mantida a uma temperatura de 340 K durante 90 horas. Após esse período o 3-azidopropionitrilo é separado e purificado [139].

4.5.2.1 Caracterização

À temperatura ambiente o 3-azidopropionitrilo, $N_3CH_2CH_2CN$, é um líquido incolor e comparativamente com o 2-azidopropionitrilo é muito menos volátil. O 3-azidopropionitrilo é caracterizado usando o mesmo conjunto de técnicas que para o 2-azidopropionitrilo.

O espectro de massa por impacto electrónico a 70 eV apresenta o ião pai com 60% de intensidade a 96 dalton, e os fragmentos mais intensos são os iões a 28 (100% N_2^+), 41 (51% $C_2H_3N^+$) e 40 dalton (41% $C_2H_2N^+$) [139].

No espectro de RMN de 1H a 400 MHz (em $CDCl_3$) são observados desvios químicos de 2.57 (CH_2CN) e 3.55 (CH_2N_3) ppm. No espectro de RMN de ^{13}C (em $CDCl_3$) ocorrem desvios de 18.04 (CH_2CN), 46.32 (CH_2N_3) e 117.01 (CN) ppm.

A absorção de infravermelho apresenta um máximo atribuído à vibração no grupo N_3 a 2115 cm^{-1} . Outras bandas de absorção de intensidade significativa ocorrem a 1290, 1333, 1352, 1420, 1458, 2254 cm^{-1} (modo vibracional de alongamento CN), 2881 e 2944 cm^{-1} .

À semelhança do estudo feito para os sistemas moleculares anteriormente descritos é realizado um estudo das propriedades moleculares do 3-azidopropionitrilo para auxiliar a interpretação dos espectros de fotoelectrões de ultravioleta e de infravermelho. O estudo inicia-se por uma pesquisa dos confórmeros eventualmente populados à temperatura ambiente. J.P. Santos *et al.* [130] fizeram uma análise conformacional por rotação do ângulo diedro N2-N1-C4-C7 de 10 em 10° otimizando todas as outras variáveis entre 0 e 360°, por B3LYP, BLYP, MP2 e HF com a base 6/31G**. Nesse estudo [130] obteve-se como confórmero do 3-azidopropionitrilo de energia mais baixa a estrutura b) da Figura 4.28, o qual vamos designar por confórmero *cis*, por o grupo nitrilo e azida formarem entre si um ângulo diedro menor que 90°. Todavia, durante este estudo conformacional o diedro N1-C4-C7-C10 variou menos de que $\pm 10^\circ$ e por isso para completar a análise conformacional são impostas rotações em torno deste ângulo. Com esse procedimento e fazendo de seguida a optimização

completa de todos os parâmetros obteve-se o conformero *trans*, geometrias a) da Figura 4.28. As energias e momentos calculados para cada um destes conformeros por vários métodos de cálculo são mostrados na Tabela 4.33. Alguns parâmetros geométricos de ambos os conformeros são sumariados na Tabela 4.34.

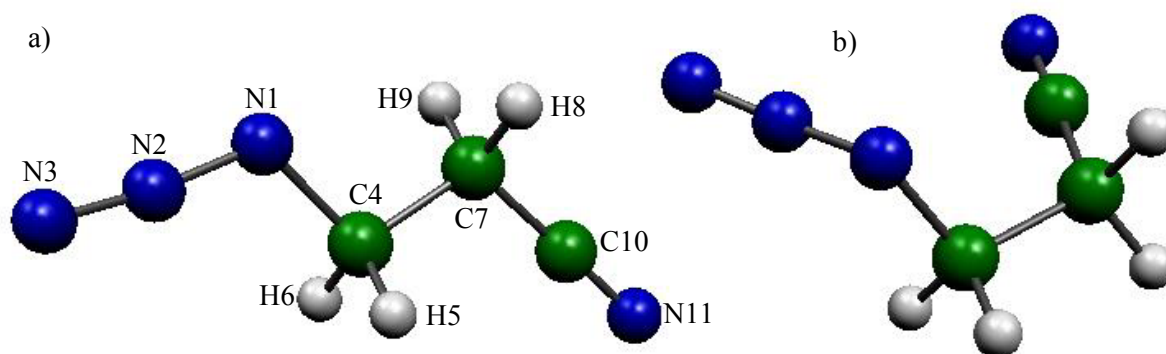


Figura 4.28 – Geometria de dois conformeros estáveis do 3-azidopropionitrilo obtidas por B3LYP/6-31G**: a) conformero de menor energia, conformero *trans*; b) conformero *cis*, 0.6 kcal/mol acima do conformero *trans*.

Todos os métodos de cálculo indicam que a energia total do 3-azidopropionitrilo é mais baixa para os conformeros em que o ângulo diedro N1-C4-C7-C10 é aproximadamente de 180°, ou seja conformeros *trans*. O momento dipolar previsto para o conformero *cis* é mais elevado do que para o conformero *trans*, talvez, devido à maior proximidade dos grupos funcionais azida e nitrilo no primeiro conformero.

Tabela 4.33 – Energia total dos conformeros *trans* e *cis* do 3-azidopropionitrilo e respectivos momentos dipolares.

Método	Conformero <i>trans</i>		Conformero <i>cis</i>	
	E total/hartree	μ/D	E total/hartree	μ/D
HF/6-31G**	-333.6438	2.4	-333.6427	4.4
MP2/6-31G**	-334.7088	2.2	-334.7088	4.6
BLYP/6-31G**	-335.5663	1.6	-335.5654	4.6
B3LYP/6-31G**	-335.6508	1.7	-335.6498	4.6

Os dois conformeros do 3-azidopropionitrilo são essencialmente distinguíveis pelo valor dos ângulos diedros N2-N1-C4-C7 e N1-C4-C7-C10. No conformero *trans* os átomos de azoto e carbono são aproximadamente complanares e os grupos funcionais da molécula estão

relativamente afastados, ou seja aqueles diedros tomam o valor de 180°. O confórmero *cis* do 3-azidopropionitrilo não é planar mas apresenta maior proximidade relativa dos grupos funcionais.

Tabela 4.34 – Alguns parâmetros das estruturas *trans* e *cis* do 3-azidopropionitrilo determinadas por B3LYP/6-31G**.

Ligação	<i>trans</i>		<i>cis</i>		Ângulo	<i>trans</i>		<i>cis</i>	
	Å	Å	Å	Å		°	°	°	°
r(N1-N2)	1.237	1.239			∠(N3-N2-N1)	173.0	172.4		
r(N2-N3)	1.141	1.140			∠(N2-N1-C4)	115.6	118.7		
r(N1-C4)	1.477	1.473			∠(N1-C4-C7)	106.6	111.7		
r(C4-C7)	1.535	1.543			∠(C4-C7-C10)	111.8	112.9		
r(C7-C10)	1.464	1.464			∠(C7-C10-N11)	179.1	178.9		
r(C10-N11)	1.160	1.160			∠(N2-N1-C4-C7)	-180.0	102.4		
r(C-H)	1.10	1.10			∠(N1-C4-C7-C10)	-180.0	-68.2		
					∠(C4-C7-C10-N11)	-0.2	-20.0		

O 3-azidopropionitrilo é menos volátil que o 2-azidopropionitrilo. Para assegurar um espectro de fotoelectrões com boa relação sinal ruído, a amostra é colocada em pequenos capilares no interior da câmara de admissão do sistema de introdução e é sujeita a um pré-aquecimento moderado (~ 320 K). O espectro típico de fotoelectrões de He I do 3-azidopropionitrilo, em fase gasosa à temperatura ambiente, é mostrado na Figura 4.29 (pág. 175). No espectro são individualizadas sete bandas. Os valores de energia de ionização experimentais são registados na Tabela 4.35. Na mesma tabela são indicadas as energias de ionização calculadas por aplicação do teorema de Koopmans às energias das orbitais moleculares obtidas pelos métodos HF e MP2, as quais são corrigidas pelo valor de 0.92.

A energia de ionização da primeira banda experimental apresenta melhor ajuste aos valores de energia de ionização calculados para o confórmero *trans*. A diferença entre o valor calculado e o valor experimental de energia de ionização para a primeira banda é de 2% para o confórmero *trans* e de 4% para o confórmero *cis*. Os valores calculados indicam ainda que no espectro não é possível distinguir entre os electrões provenientes das orbitais moleculares 24 e 23.

Tabela 4.35 – Valores das energias de ionização vertical experimentais e calculadas para o 3-azidopropionitrilo. As EIV calculadas são corrigidas por 0.92. As unidades de EIV são eV.

Banda	Experimental		Confórmero <i>trans</i>		Confórmero <i>cis</i>	
	EIV OM		EIV (HF)	EIV (MP2)	EIV (HF)	EIV (MP2)
1	10.05	25	9.86	9.86	9.70	9.65
2	11.55	24	11.63	11.47	11.39	11.12
		23	11.75	11.48	11.77	11.50
3	12.26	22	11.79	11.53	11.86	11.70
4	13.12	21	13.90	13.97	13.76	13.83
5	14.24	20	14.37	14.33	14.42	14.46
6	14.96	19	14.82	14.80	15.31	15.20
7	15.40	18	16.58	16.61	15.72	15.76

O cálculo das contribuições das orbitais atômicas para as orbitais moleculares, com base no cálculo realizado para o confórmero *trans* do 3-azidopropionitrilo, mostra que a única orbital com características antiligantes é HOMO que é antiligante entre os átomos N1 e N3 do grupo azida. As outras orbitais moleculares apresentam características ligantes: a orbital 24 é ligante entre os átomos N3-N2-N1-C4-C7; as orbitais 23 e 22 têm características ligantes entre os átomos do grupo nitrilo. As características das orbitais moleculares apresentam bom acordo com o espectro de He I pois, como esperado, no espectro evidencia-se a primeira banda, a qual, relativamente às restantes, é estreita e mais intensa.

Para auxiliar a interpretação do espectro de infravermelho do 3-azidopropionitrilo isolado na matriz de N₂ são indicados os modos vibracionais normais, calculados para ambos os confórmeros por B3LYP/6-31G** e corrigidos por 0.9614 [¹¹⁷], na Tabela 4.36. Os modos vibracionais mais intensos previstos para ambos os confórmeros envolvem os modos de vibração de alongamento assimétrico e simétrico dos átomos do grupo azida e o modo de balanço $\gamma(\text{CH}_2)$.

O espectro de infravermelho do 3-azidopropionitrilo isolado, a partir da amostra na fase gasosa e à temperatura ambiente, numa matriz de azoto molecular, mantida a 12 K, é mostrado na Figura 4.30 (pág. 177). No espectro são indicadas as bandas de água, com um asterisco, a 3723 e 1597 cm⁻¹. O espectro de infravermelho na matriz apresenta boa concordância com o espectro de infravermelho medido em fase líquida.

Tabela 4.36 – Frequências vibracionais (Freq em cm^{-1}) e suas intensidades relativas calculadas, por B3LYP/6-31G**, para os conforméros *trans* e *cis* do 3-azidopropionitrilo.

Confórmero <i>trans</i>			Confórmero <i>cis</i>		
ν	Freq ^a	I Atribuição	ν	Freq ^a	I Atribuição
v1	39	0	v1	32	0
v2	100	3 $\rho(\text{C4H}_2)$	v2	82	1
v3	103	2	v3	171	1
v4	219	1	v4	258	1 $\rho(\text{C4H}_2)$
v5	333	2 $\delta(\text{CCN1})$	v5	346	1 $\delta(\text{CCN1})$
v6	377	0	v6	373	0
v7	488	0	v7	539	2 $\delta_{\text{fp}}[\text{N}(-)\text{N}(+)\text{N}(-)]$
v8	548	2 $\delta_{\text{fp}}[\text{N}(-)\text{N}(+)\text{N}(-)]$	v8	551	1
v9	643	2 $\delta(\text{N}_3)/\delta(\text{CCC})$	v9	624	2 $\delta(\text{N}_3)$
v10	756	0	v10	782	1 $\nu(\text{C4C})$
v11	898	3 $\nu(\text{N1C})/\nu(\text{CC10})$	v11	825	1
v12	949	1	v12	939	4 $\nu(\text{N1C})$
v13	1022	1 $\nu(\text{C4C})$	v13	978	1 $\nu(\text{CN1})$
v14	1024	0	v14	1034	0
v15	1162	0	v15	1188	0
v16	1256	4 $\gamma(\text{CH}_2)_s$	v16	1212	2 $\tau(\text{CH}_2)$
v17	1262	0	v17	1299	17 $\gamma(\text{C7H}_2)/\nu(\text{N}_3)_s$
v18	1294	31 $\nu(\text{N}_3)_s/\nu(\text{N1C})$	v18	1321	19 $\gamma(\text{CH})_a$
v19	1353	12 $\gamma(\text{CH}_2)_a$	v19	1338	1 $\gamma(\text{C4H}_2)$
v20	1428	1 $\delta(\text{C7H}_2)$	v20	1414	1 $\delta(\text{C7H}_2)$
v21	1456	2 $\delta(\text{C4H}_2)$	v21	1446	2 $\delta(\text{C4H}_2)$
v22	2184	100 $\nu(\text{N}_3)_a$	v22	2182	100 $\nu(\text{N}_3)_a$
v23	2283	1 $\nu(\text{CCN11})$	v23	2282	1 $\nu(\text{CCN11})$
v24	2917	4 $\nu(\text{C4H}_2)_s$	v24	2941	2 $\nu(\text{CH}_2)_s$
v25	2950	1 $\nu(\text{C7H}_2)_s$	v25	2943	5 $\nu(\text{CH}_2)_s$
v26	2959	3 $\nu(\text{C4H}_2)_a$	v26	2988	1 $\nu(\text{C7H}_2)_a$
v27	2995	1 $\nu(\text{CH}_2)_a$	v27	3003	3 $\nu(\text{C4H}_2)_a$

^a Frequências escaladas por 0.9614

Tabela 4.37 – Frequências vibracionais (em cm^{-1}) do 3-azidopropionitrilo isolado na matriz de azoto molecular.

Matriz de N_2	Atribuição
554	$\delta_{\text{fp}}[\text{N}(-)\text{N}(+)\text{N}(-)]$
638	$\delta(\text{N}_3)$
920	$\nu(\text{N1C})$
1370/1355/1293/1268/1247	$\nu(\text{N}_3)_s/\gamma(\text{CH}_2)$
1461/1424	$\delta(\text{CH}_2)$
1724	
1754	
2239/2185/2170/2142/2115/2105	$\nu(\text{N}_3)_a$
2888	$\nu(\text{CH}_2)_s$
2948	$\nu(\text{CH}_2)_a$

Na Tabela 4.37 são indicadas as bandas de infravermelho do 3-azidopropionitrilo isolado na matriz e as respectivas atribuições. A banda de absorção a 2115 cm^{-1} é a mais intensa do espectro e corresponde ao modo de vibração de alongamento assimétrico dos átomos do grupo azida. Nesta região do espectro são observadas várias bandas, algumas de elevada intensidade, as quais devem ser consequência da presença dos dois confórmeros do 3-azidopropionitrilo isolado na matriz e, também consequência do acoplamento de modos vibracionais normais e das suas harmónicas. Na região de números de onda relativo ao modo de vibração de alongamento simétrico dos átomos do grupo azida e do modo de balanço CH_2 surgem também múltiplas riscas que devem resultar, não só, da presença dos dois confórmeros mas, do acoplamento entre modos fundamentais e das suas harmónicas.

4.5.2.2 Decomposição térmica

4.5.2.2.1 Espectroscopia de fotoelectrões

No estudo do 3-azidopropionitrilo por espectroscopia de fotoelectrões, este composto é colocado directamente na câmara de introdução do sistema de pirólise, dentro de pequenos capilares, devido à sua baixa volatilidade. O pequeno volume efectivo da câmara de introdução do reactor para colocação de amostra limita o período da duração de cada

experiência a cerca de 30 minutos. Assim, o estudo desta molécula por espectroscopia de fotoelectrões de He I obriga à abertura frequente do espectrómetro (i.e. colocação à pressão atmosférica) para repor amostra nos capilares. Antes de se iniciar o incremento da temperatura de pirólise e ligar o detector de electrões, o espectrómetro tem de ser bombeado até uma pressão inferior a 1×10^{-5} mbar.

O início da decomposição é assinalado pelo aparecimento da primeira banda de azoto molecular (A), à temperatura de 430 K. A 440 K são observados os primeiros indícios da formação de HCN (B). A diferença de temperatura entre o início da decomposição térmica e a observação de ácido cianídrico é menor no 3-azidopropionitrilo do que a que se verificou no estudo do 2-azidopropionitrilo. A observação de HCN na pirólise do 3-azidopropionitrilo é facilitada por esta azida não apresentar nenhuma banda na região da primeira energia de ionização do ácido cianídrico.

O espectro b) da Figura 4.29 corresponde ao espectro de fotoelectrões típico medido, durante o estudo de pirólise do 3-azidopropionitrilo, à temperatura de 650 K. Além de HCN e N_2 são observadas as bandas referentes à formação de etenimina, CH_2CNH (Rc) e acetonitrilo, CH_3CN (Ra). O isocianeto de metilo não é observado entre os produtos de pirólise do 3-azidopropionitrilo. No entanto, a intensidade da banda larga de etenimina (centrada a ~ 9.2 eV) relativamente à primeira banda da azida é maior do que a intensidade relativa deste composto na pirólise do 2-azidopropionitrilo. A etenimina aumenta de intensidade no intervalo de 600 a 680 K e a temperaturas mais elevadas rapidamente desaparece.

O espectro c) da Figura 4.29 é o espectro típico de pirólise do 3-azidopropionitrilo à temperatura de 720 K. A decomposição do 3-azidopropionitrilo é completa a esta temperatura. No espectro de fotoelectrões obtido nestas condições térmicas são apenas identificadas bandas relativas à formação de CH_3CN (banda com EIA de 12.21 eV, banda estreita com EIA de 13.14 eV e banda larga com EIA a 15.13 eV), além de azoto molecular e ácido cianídrico.

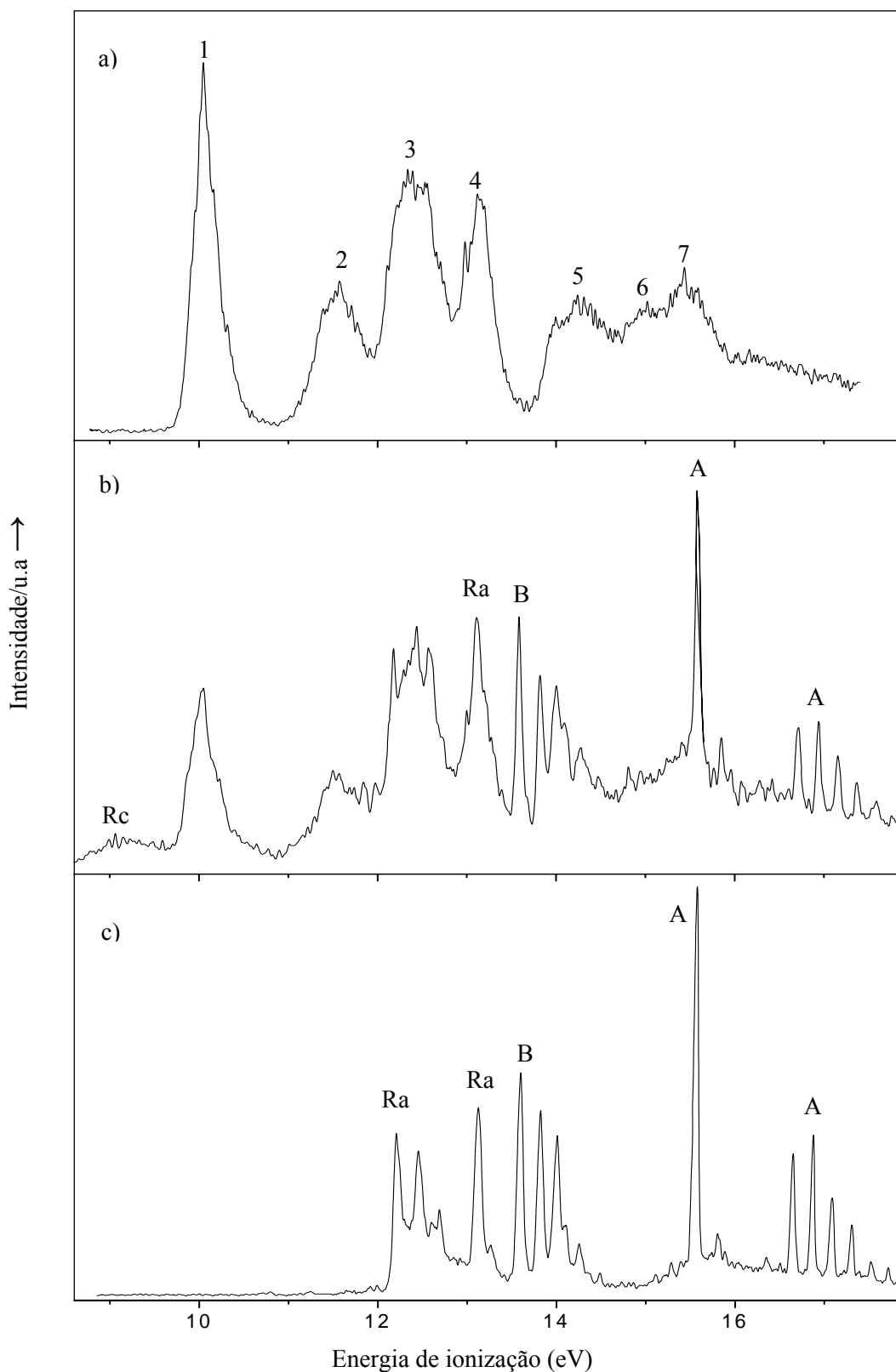


Figura 4.29 – Espectros de fotoelectrões de He I do 3-azidopropionitrilo obtidos em diferentes condições térmicas: a) à temperatura ambiente; b) a 650 K; c) a 720 K. Atribuições na Tabela 4.35 e no texto.

4.5.2.2 Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de infravermelho medidos na matriz de azoto molecular ao longo do estudo de pirólise do 3-azidopropionitrilo apresentam as primeiras bandas relativas aos produtos de decomposição a uma temperatura próxima de 500 K. A esta temperatura são identificadas simultaneamente três novas bandas a 3287, 2038 e 1447 cm^{-1} respeitantes respectivamente ao HCN (B), CH_2CNH (Rc) e CH_3CN (Ra). Quando a temperatura de pirólise aumenta as intensidades das bandas do 3-azidopropionitrilo diminuem e as bandas dos produtos tornam-se mais intensas. O número de bandas observadas na pirólise do 3-azidopropionitrilo relativas aos modos de vibração do CH_2CNH é maior do que as identificadas no 2-azidopropionitrilo para o mesmo composto e semelhante em número às indicadas nos estudos prévios com a etenimina [^{143,144}]. Esta constatação permite indicar a pirólise do 3-azidopropionitrilo como um processo interessante de produção de etenimina, por ser menos exigente energeticamente que o usado, por exemplo, por H.W. Kroto *et al.* [¹⁴⁰] que produziram etenimina por termólise do $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ a 1320 K.

A variação da intensidade das bandas de etenimina aumenta até aproximadamente 680 K, decrescendo rapidamente a temperaturas mais elevadas. As bandas de absorção do acetonitrilo aumentam de intensidade com a temperatura, verificando-se que a 700 K o seu valor de absorvância é já superior ao observado para as bandas de etenimina. As bandas de absorção de infravermelho atribuídas ao ácido cianídrico, acetonitrilo e etenimina estão registadas na Tabela 4.38. São também, nesta tabela, indicados os valores de referência para cada um destes compostos.

No processo de decomposição térmica das moléculas de 3-azidopropionitrilo ocorre formação, em elevada intensidade, de ácido cianídrico o que faz surgir agregados deste composto em fase gasosa e que quando isolados na matriz correspondem a valor de absorção a 3282, 3270 e 814 cm^{-1} [¹⁴²].

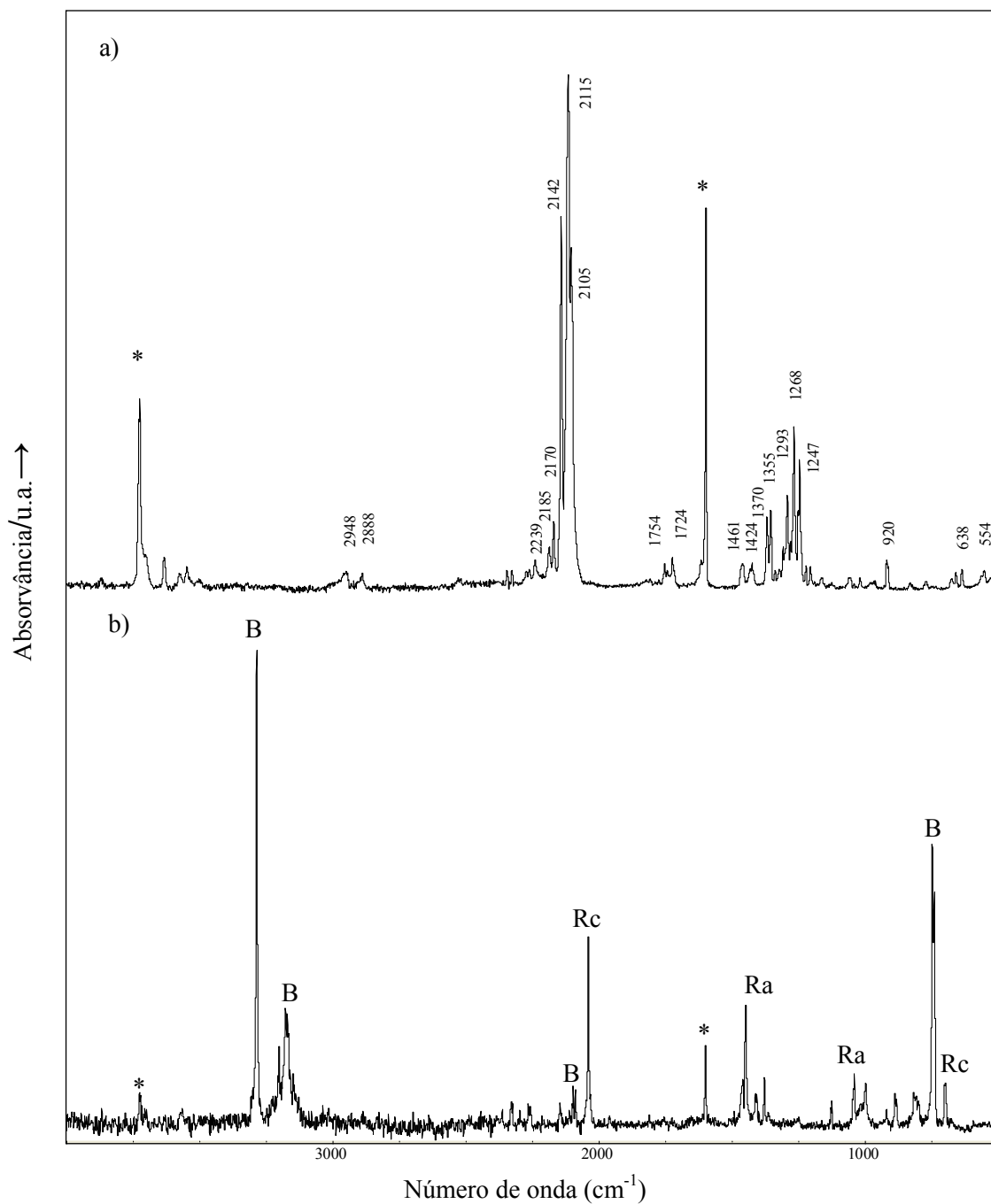


Figura 4.30 – Espectros de infravermelho, das espécies isoladas numa matriz de N_2 a 12 K: a) 3-azidopropionitrilo à temperatura ambiente; b) produtos obtidos na sua pirólise completa a 680 K. Nas Tabela 4.37 e Tabela 4.38 são identificadas as bandas mais intensas, respectivamente, do espectro a) e b). As bandas de água são assinaladas com *.

Tabela 4.38 – Bandas de absorção de infravermelho (em cm^{-1}) dos produtos de decomposição térmica do 3-azidopropionitrilo isolado numa matriz de azoto molecular.

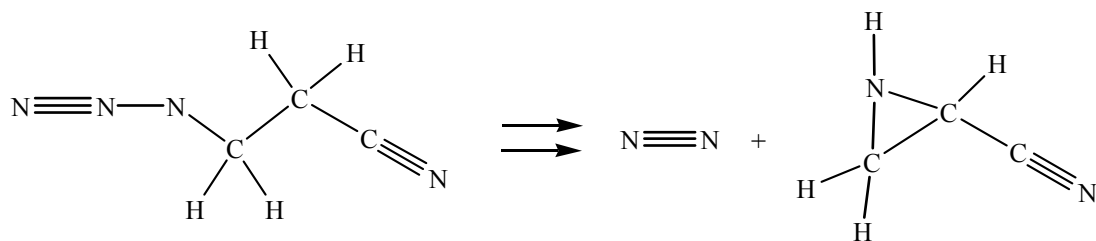
Matriz de N_2	Valores de referência	Atribuição	
	3287	$\nu(\text{CH})$	HCN (B)
	2097	$\nu(\text{HCN})$	
747/727	747/737 [¹²⁵]	$\delta(\text{CNH})$	
	2256	$\nu(\text{CCN})_a$	CH_3CN (Ra)
	1447	$\delta(\text{CH}_2) + \delta(\text{CCH})$	
	1409	$\delta(\text{CH}_2) + \delta(\text{CCH})$	
	1378	$\delta(\text{CH}_3)$	
	1040	$\tau(\text{CH}_3)$	
	916	$\nu(\text{CC})$	
	916 [¹¹⁸]		
	2038	$\nu(\text{CCN})_a$	CH_2CNH (Rc)
	1125	$\nu(\text{CCN})_s$	
	997	$\delta(\text{CNH})$	
	885	$\rho(\text{CH}_2) + \rho(\text{NH})$	
	697	$\gamma(\text{CH}_2)$	
	697 [¹⁴⁴]		

4.5.2.3 Discussão

A posição dos grupos substituintes azida e nitrilo nas extremidades da cadeia carbonada origina que a energia da molécula de 3-azidopropionitrilo seja inferior à de 2-azidopropionitrilo.

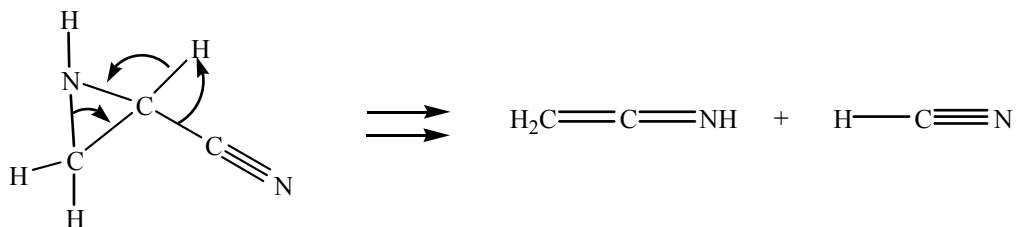
Até se atingir a temperatura de decomposição total do 3-azidopropionitrilo o azoto molecular, o ácido cianídrico e a etenimina são os produtos de decomposição que apresentam maior intensidade. O canal de decomposição minoritário concorrente com o anterior é aquele em que se forma acetonitrilo. Acima da temperatura de decomposição total, a etenimina deixa rapidamente de ser detectada, e o acetonitrilo, azoto e ácido cianídrico são os únicos produtos observados. Comportamento similar da intensidade das bandas de acetonitrilo e etenimina, com a temperatura, é observado na decomposição do 2-azidopropionitrilo, o que sugere a existência de canais de decomposição semelhantes em ambos os azidopropionitrilos.

A decomposição do 3-azidopropionitrilo inicia-se pela libertação de azoto molecular. A estrutura nitreno $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ não é estável, devido à elevada electronegatividade do átomo de azoto deixado descompensado pela ruptura da cadeia azida com libertação de azoto molecular. Por isso, a ruptura da cadeia azida é seguida de uma rápida reorganização da estrutura, estabelecendo-se uma ligação do átomo de azoto ao átomo de carbono central da molécula e captura de um dos seus átomos de hidrogénio, formando-se uma estrutura cíclica de três membros semelhante à que foi assumida na decomposição do 2-azidopropionitrilo.

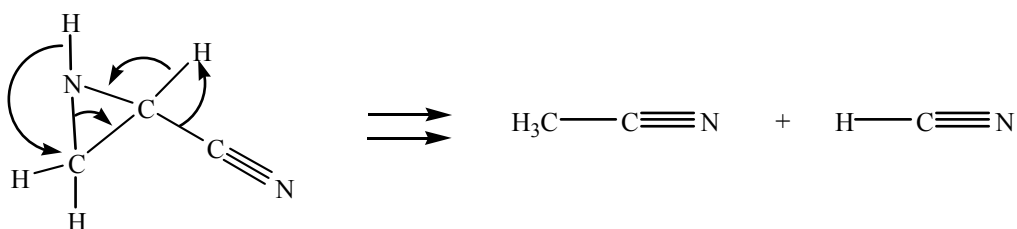


A estrutura intermédia cíclica, nas condições de decomposição do 3-azidopropionitrilo, não é detectada experimentalmente. A decomposição térmica desta estrutura intermédia deve seguir os mecanismos competitivos traduzidos nos esquemas seguintes:

Mecanismo C



Mecanismo A



Nas condições experimentais até à temperatura de decomposição total o caminho de decomposição C parece ser termodinamicamente favorecido. Acima dessa temperatura, o

canal de decomposição A é preponderante. A designação de ambos os canais de decomposição é relacionada com a letra usada para designar cada um dos isômeros de C_2H_3N formados, ou seja, no canal C forma-se CH_2CNH (Rc) e no canal A forma-se CH_3CN (Ra).

Na comparação dos resultados experimentais da decomposição térmica de ambos os azidopropionitrilos é evidente que a quantidade de etenimina formada na decomposição térmica do 3-azidopropionitrilo é bastante mais acentuada do que a observada na decomposição do 2-azidopropionitrilo.

As energias relativas, calculados por B3LYP com a base 6-31G**, do intermediário e dos produtos formados na decomposição térmica do 3-azidopropionitrilo são mostradas na Figura 4.31. As energias apresentadas para cada composto são relativas ao conformero de menor energia do 2-azidopropionitrilo.

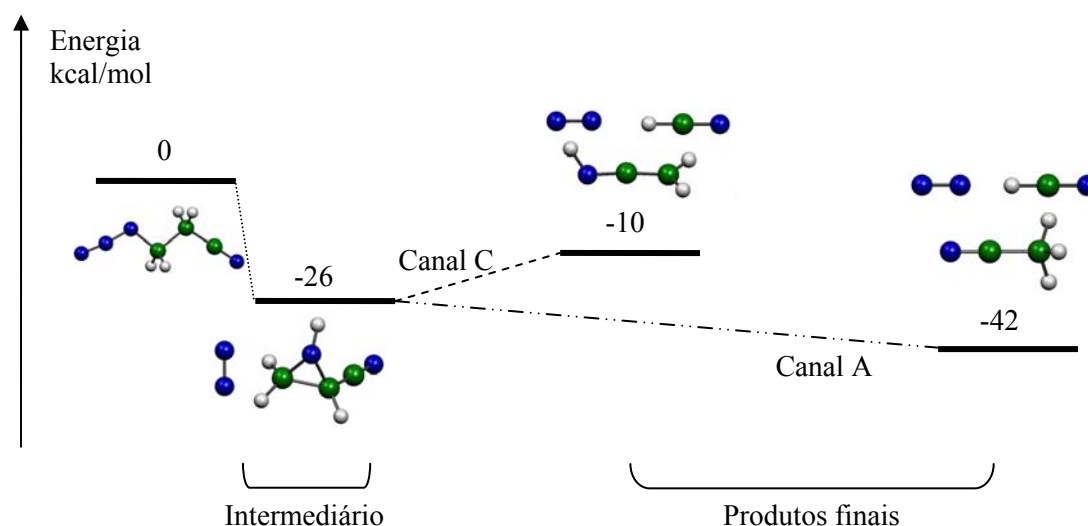


Figura 4.31 - Energias relativas (kcal/mol) para o intermediário e os produtos formados nos canais C e A de decomposição térmica do 3-azidopropionitrilo.

4.6 Conclusões

O azidoformato de metilo, azidoformato de etilo, azidoacetato de etilo, 2-azidoetanol, 2-azidopropionitrilo e 3-azidopropionitrilo são caracterizados em fase gasosa por espectroscopia de fotoelectrões de ultravioleta (He I) e, após serem isolados numa matriz de azoto molecular a 12 K, por espectroscopia de infravermelho. As atribuições das bandas espectrais para cada um dos sistemas moleculares são apoiadas em cálculos *ab initio* e DFT das suas propriedades moleculares. As decomposições térmicas, em fase gasosa, de todos os sistemas moleculares são monitorizadas por ambos os métodos espectroscópicos e os seus intermediários e produtos finais são identificados por comparação com os espectros de referência e com base nos cálculos *ab initio*.

O percurso inicial de decomposição de ambos os azidoformatos consiste na libertação de N_2 e na transferência de um átomo de hidrogénio de uma posição remota nas moléculas (dos grupos metilo e etilo) para o átomo de azoto, mecanismo tipo 2, originando estruturas cíclicas de quatro membros. A dissociação destas estruturas intermediárias por dois percursos competitivos entre si origina a totalidade dos produtos finais, excepto no azidoformato de etilo em que adicionalmente se observa a estrutura intermediária 2-oxazolidona (estrutura cíclica de cinco membros) resultante do átomo de azoto estabelecer uma ligação com o átomo de carbono mais afastado, no grupo etilo.

A decomposição térmica do azidoacetato de etilo apresenta o mesmo comportamento que é observado na decomposição dos azidoformatos de alquilo, ou seja uma decomposição do tipo 2. No azidoacetato de etilo a libertação de N_2 é seguida de reorganização da estrutura remanescente por ligação entre os átomos de azoto e o de carbono mais distante do grupo etilo, formando-se uma estrutura cíclica de 6 membros. A dissociação desta estrutura intermédia origina a totalidade dos produtos num único passo.

A molécula de 2-azidoetanol evidencia um processo de decomposição térmica diferente do observado nas outras moléculas, mecanismo não concertado do tipo 1. A decomposição do azidoetanol inicia-se pela libertação de N_2 e formação da sua imina pela transferência de um átomo de hidrogénio do carbono vizinho para o azoto. A decomposição térmica deste intermediário por dois canais diferentes origina a totalidade dos produtos observados.

Os azidopropionitrilos estudados são isómeros físicos, pois possuem a mesma fórmula molecular mas o facto de diferirem na sequência das ligações entre os átomos origina diferenças nos seus percursos de decomposição. No entanto, a decomposição térmica dos azidopropionitrilos tem algumas características comuns: em ambas as moléculas a libertação de N_2 origina uma transferência de um hidrogénio remoto para o azoto e a formação de uma estrutura cíclica de três membros, num processo de decomposição concertado ou de tipo 2. A dissociação desta estrutura intermédia, origina os produtos finais, através de dois processos de dissociação competitiva entre si e cujo comportamento depende da temperatura de pirólise. A decomposição do 2-azidopropionitrilo a temperaturas de pirólise moderadas evidencia um mecanismo de decomposição adicional. Nesta molécula a libertação de N_2 também pode ser seguida pela transferência 1,2 do grupo metilo do carbono vizinho para o azoto, mecanismo tipo 1, e nessas condições térmicas os principais produtos de decomposição resultam da dissociação daquele intermediário num passo único. O 2-azidopropionitrilo, em que o grupo azida se encontra ligado ao carbono central da cadeia de três átomos de carbonos, apresenta um mecanismo de decomposição térmica misto, o que não tinha sido observado até agora na decomposição deste tipo de molécula. O 3-azidopropionitrilo apresenta dois canais de decomposição competitivos os quais são semelhantes aos observados no 2-azidopropionitrilo quando se forma a estrutura cíclica de três membros.

Em suma, o estudo apresentado neste Capítulo demonstra a possibilidade da utilização da espectroscopia de fotoelectrões e da espectroscopia de infravermelho para a caracterização, em fase gasosa, de processos de decomposição térmica de moléculas instáveis.

Capítulo 5 Fotoionização de átomos e radicais

5.1 Introdução

A espectroscopia de fotoelectrões de ultravioleta tem sido usada para caracterizar a estrutura electrónica de átomos, moléculas e radicais e dos seus iões e, conjugadamente com a teoria, tem permitido explicar diversos fenómenos em sistema de muitos electrões. Numa fase inicial foram intensivamente estudados gases raros por, experimentalmente, serem facilmente acessíveis e, do ponto de vista teórico, os sistemas de camada fechada poderem ser relativamente mais fáceis de tratar [145,27]. O conhecimento resultante destes estudos tem-se mostrado da maior importância em diversos campos, tais como na física atómica e molecular, física de plasmas, astrofísica e no conhecimento dos fenómenos físicos e químicos da atmosfera terrestre.

Neste Capítulo é descrita a investigação, por espectroscopia de fotoelectrões, dos átomos de oxigénio e de azoto e dos radicais OH e OD, usando a radiação do sincrotrão Elettra. A natureza reactiva destas espécies, devido à sua estrutura electrónica de camada aberta, torna complexa a sua produção em quantidade suficiente para a determinação experimental da secção eficaz parcial de fotoionização, σ_i , e do parâmetro de assimetria, β_i . Os métodos de produção de espécies atómicas e de radicais foi descrito no Capítulo 3. Também, nesse Capítulo foram descritos o espectrómetro e a fonte de radiação do sincrotrão Elettra (Trieste, Itália) usados neste trabalho.

De seguida, são apresentados, em secções individuais, os resultados para os sistemas atómicos e para os radicais. Em cada uma destas secções, são revistos resumidamente os estudos espectroscópicos anteriores, sendo de seguida indicadas as condições experimentais particulares para cada sistema e os resultados obtidos neste trabalho. Na parte final do Capítulo são sumariados os resultados alcançados.

5.2 Fotoionização do oxigénio atómico

O espectro de radiação solar entre 9.50 eV e 45.90 eV é constituído por numerosas riscas, provenientes da ionização de diversos átomos, resultando numa banda contínua. Na atmosfera terrestre o oxigénio atómico é a espécie neutra mais abundante acima de 150 km [146]. A incidência da radiação solar sobre o oxigénio atómico é responsável pela maior fonte de electrões na ionosfera. Os electrões produzidos podem percorrer distâncias consideráveis ao longo das linhas de campo geomagnético antes de perderem a sua energia. Para estimar o fluxo de fotoelectrões e a sua distribuição de energia na atmosfera terrestre é essencial conhecer a secção eficaz de fotoionização do átomo de oxigénio e as contribuições relativas da autoionização e ionização directa, em função da energia dos fotões [147,148].

O aparecimento de estados de ressonância autoionizantes representa uma perturbação notória na secção eficaz de fotoionização, a qual transporta informação sobre a correlação electrónica da estrutura atómica. A forma das riscas resultantes de estados de ressonância autoionizantes é estreita, mas a interferência entre as amplitudes dos processos directo e indirecto de ionização implica que a secção eficaz possa aumentar, diminuir ou apresentar características assimétricas ao longo das ressonâncias, resultando numa risca com um contorno característico de Fano [27]. O parâmetro de assimetria β pode variar com a energia cinética junto ao limiar de ionização, mas é normalmente constante para uma banda de fotoelectrões particular, na qual o seu valor é determinado pelo carácter da orbital ionizada (ver Capítulo 2). No entanto, o parâmetro de assimetria deve variar acentuadamente nos estados ressonantes, os quais são alcançados em consequência do aumento das interacções electrónicas [37].

Os espectros de fotoelectrões de He I do oxigénio atómico foram obtidos por Jonathan *et al.* [149,150]. Em estudos subsequentes, usando as fontes de He I (21.22 eV), He II (40.81 eV) e Ne I (16.85 eV) [151,152,153], foram determinadas as constantes parciais de produção dos iões $O^+(^4S, ^2D, ^2P)$ e obtidos os respectivos parâmetros de assimetria, β .

Hussein *et al.* [154], usando radiação de sincrotrão, fizeram medidas para obtenção da secção eficaz diferencial de fotoionização para cada um dos canais de ionização do oxigénio utilizando fotões na região de 17.10 a 21.40 eV. Samson e Pareek [65], usando um monocromador associado a uma fonte de descarga, mediram a secção eficaz total de fotoionização do $O(^3P)$, para alguns valores discretos de energia, desde o limiar de ionização

(13.62 eV) até 103 eV. Lange *et al.* [155] mediram a secção eficaz total de fotoionização do processo $O^+(^4S) \leftarrow O(^3P)$ usando a fonte de He I.

Mais tarde, Prumper *et al.* [156], usando a radiação de sincrotrão, mediram o parâmetro de assimetria, para os três canais de ionização com fotões a 24, 30, 35, 40, 45 e 70 eV. Meulen *et al.* [157] mediram a secção eficaz parcial de fotoionização e o parâmetro de distribuição angular para as ionizações $O^+(^4S, ^2D) \leftarrow O(^3P)$, desde o limiar até 30 eV. Neste trabalho [157] foi medido pela primeira vez o parâmetro de assimetria do oxigénio atómico ao longo dos processos de ressonância autoionizante.

Um cálculo preciso da secção eficaz de fotoionização e do parâmetro de assimetria em átomos de camada aberta não é trivial devido ao elevado grau de correlação electrónica existente neste tipo de estruturas. Os primeiros cálculos de secção eficaz de fotoionização do oxigénio atómico disponíveis na literatura, por exemplo trabalhos de Henry [158] e A.K. Pradhan [159], apenas disponibilizam informação para poucos valores discretos de energia dos fotões. Posteriormente, foram calculados a secção eficaz de fotoionização e o parâmetro de assimetria em função da energia dos fotões, para cada um dos três canais de ionização do oxigénio atómico [160,161]. Tayal [161] calculou, usando o método da matriz-R com interacção de configurações incluindo as funções de onda do estado inicial $O(^3P)$ e dos estados finais no contínuo, o parâmetro de assimetria entre o limiar de ionização e 50 eV e verificou, como se esperava, que este apresenta características mais relevantes nas regiões dos processos de ressonância autoionizantes.

O oxigénio atómico foi estudado por técnicas de absorção e emissão na região de energia de 13.60-19.00 eV [162,163], bem como por fotoionização do $O(^3P)$ para fotões na mesma região de energia, usando um espectrómetro de massa e um monocromador de ultravioleta de vácuo da fonte de descarga de hélio sincronizados com o detector de iões, para possibilitar o estudo do mesmo estado iónico a diferentes energias dos fotões [164,165].

O presente trabalho tem por objectivo medir a secção eficaz parcial de fotoionização e o parâmetro de distribuição angular para os canais de ionização $O^+(^4S) \leftarrow O(^3P)$ e $O^+(^2D) \leftarrow O(^3P)$, na região de energia da radiação de 13.62-19.00 eV.

5.2.1 Condições experimentais

Todos os espectros apresentados resultam da interacção da radiação de ultravioleta de vácuo, na estação de trabalho 4.2R, da fonte de radiação de sincrotrão Elettra, em Trieste,

Itália, com os átomos de oxigénio. Os fótons provenientes do sincrotrão entram no espectrómetro, via um monocromador de incidência normal, o qual torna acessível radiação de 5-35 eV [73,166].

O oxigénio atómico, como anteriormente mencionado, é produzido fazendo passar uma mistura de oxigénio molecular e argon, ambos de elevada pureza, através de uma descarga de microondas num tubo de introdução em pirex, revestido internamente com ácido bórico, montado na câmara de ionização do espectrómetro. A dissociação de oxigénio molecular na descarga não é completa, e por isso, há necessidade de obter um espectro com a descarga ligada e desligada para através de um procedimento de subtração adequado corrigir o efeito das bandas de O₂ no espectro de fotoelectrões do oxigénio atómico.

Os espectros de fotoionização para determinação da secção eficaz parcial de fotoionização e do parâmetro de assimetria são normalmente medidos no modo de estado iónico constante, EIC. No modo EIC, a energia dos fótons e a energia de detecção de fotoelectrões são varridas sincronamente, de forma a ser possível verificar o efeito da radiação de diferentes energias sobre um estado particular do ião. Assim, quando a energia dos fótons é alterada, é registada apenas a intensidade de fotoelectrões que deixam o ião num estado particular e obtém-se então um mapa dos estados autoionizados do processo de ionização seleccionado. A resolução dos espectros de EIC depende unicamente da largura de banda da radiação [157].

A energia dos fótons é calibrada fazendo o registo do espectro de EIC do processo O⁺(⁴S) ← O* ← O(³P) para a energia dos fótons no intervalo 14.00-18.50 eV e comparando as posições das transições para os estados de Rydberg O* ← O, acima da primeira energia de ionização, com os valores de referência [167]. A intensidade de cada espectro de EIC é normalizada pela intensidade do fluxo de fótons e de seguida pela função de transmissão do espectrómetro. O fluxo de fótons é estimado em função da energia dos fótons por medida da corrente por eles produzida num fotodiodo de alumínio. A função de transmissão do espectrómetro, para electrões de diferentes energias cinéticas, é determinada medindo a intensidade da banda de fotoelectrões (1s)⁻¹ do hélio a diferentes energias dos fótons. A intensidade da banda (1s)⁻¹ do hélio é medida na região de energias de ultravioleta de vácuo, e depois normalizada usando os valores da secção eficaz total de fotoionização na mesma região de energia dos fótons [168].

O grau de polarização linear ($P = 1$) da radiação do sincrotrão Elettra é bem estabelecido [166]. O parâmetro de assimetria, β , do oxigénio atómico pode ser medido, adquirindo

espectros em dois ângulos diferentes (0° e 60°) para valores discretos de energia da radiação (espectros de fotoelectrões de ultravioleta) ou fazendo o varrimento de energia da radiação (EIC); usando a expressão:

$$\beta = \frac{8(R-1)}{R+8} \quad \text{Eq. 5.1}$$

onde $R = I_0/I_{60}$ representa a razão das intensidades experimentais medidas a dois ângulos (0° e 60°), após as correcções do fluxo de fotões e da transmissão do espectrómetro (ver Capítulo 2).

Nas medidas de β , é importante que a eficiência do analisador não se modifique quando se roda o espectrómetro. A modificação da eficiência do analisador com a rotação surge devido a pequenas perdas de alinhamento entre a direcção do feixe de fotões e o eixo de rotação. De forma a quantificar estas contribuições é estabelecido um factor de correcção com base na medida das intensidades das bandas de árgon, a 21.22 eV, para o qual o parâmetro de assimetria é bem conhecido [89]. O factor de correcção é determinado pela comparação entre o parâmetro de assimetria calculado, usando o método acima descrito, e o seu valor de referência.

Todos os espectros de fotoionização são adquiridos em condições de alto fluxo de fotões com largura de banda estreita e polarização linear do feixe de fotões. Particularmente, as medidas de EIC são realizadas com uma resolução típica de 3 meV (ver Capítulo 3) e com passos de monocromador de ~ 1 meV/canal.

5.2.2 Resultados e discussão

No estado fundamental o oxigénio atómico tem a configuração correspondente a $2s^2 2p^4$ (3P) (a camada fechada $1s^2$ é omitida na representação de todas as configurações). A remoção de um electrão $2p$ origina os estados iónicos $2s^2 2p^3$ (4S), $2s^2 2p^3$ (2D) e $2s^2 2p^3$ (2P), respectivamente, a 13.62, 16.94 e 18.63 eV [164]. O estado iónico seguinte resultante da extracção de um electrão $2s$, 4P , tem energia de ionização de 28.49 eV [157], mas esta banda está relativamente distante em energia dos processos de ionização de interesse neste estudo que são os estados iónicos resultantes da ionização $(2p)^1$ do oxigénio.

As séries de Rydberg opticamente permitidas que convergem no segundo (2D) e terceiro limiar de ionização (2P) são indicadas na Tabela 5.1. Neste processo assume-se que as transições do estado fundamental do oxigénio atómico para os estados excitados são do tipo dipolo eléctrico e que se mantém válido o acoplamento LS .

Tabela 5.1 – Séries de Rydberg opticamente permitidas do oxigénio atómico e estados no contínuo para os quais aquelas podem autoionizar dentro de um acoplamento LS .

Séries	Contínuo
$2s^2 2p^3 (^2D^o) ns (^3D)$	$^4S \quad \epsilon d$
$2s^2 2p^3 (^2D^o) nd (^3S)$	$^4S \quad \epsilon s$
$2s^2 2p^3 (^2D^o) nd (^3P)$	nenhum
$2s^2 2p^3 (^2D^o) nd (^3D)$	$^4S \quad \epsilon d$
$2s^2 2p^3 (^2P^o) ns (^3P)$	$^2D \quad \epsilon d$
$2s^2 2p^3 (^2P^o) nd (^3P)$	$^2D \quad \epsilon d$
$2s^2 2p^3 (^2P^o) nd (^3D)$	$^2D \quad \epsilon s, \epsilon d$

Adicionalmente, devido à autoionização de cada estado depender também da interacção spin-orbita, dado que, à temperatura ambiente, o oxigénio atómico no estado fundamental, O^3P , pode ter $J'' = 2, 1, 0$ [¹⁶⁹], e por a resolução neste trabalho ser suficiente para discriminar os estados ressonantes provenientes do estado inicial com diferentes J 's.

Na Figura 5.1 são apresentados os espectros de fotoelectrões registados no sincrotrão, a 21.22 eV, com a descarga de microondas ligada e desligada. Ambos os espectros são registados a um ângulo de 60° relativamente à direcção de polarização da radiação (horizontal). O espectro obtido com a descarga ligada relativamente ao espectro com a descarga desligada apresenta três novas bandas estreitas correspondentes, respectivamente, aos processos de ionização $O^+(^4S) \leftarrow O(^3P)$, $O^+(^2D) \leftarrow O(^3P)$ e $O^+(^2P) \leftarrow O(^3P)$. As outras características comuns aos dois espectros surgem da ionização do oxigénio molecular para os estados $O_2^+(X \ ^2\Pi_g)$ [EIV = 12.30 eV], $O_2^+(a \ ^4\Pi_u)$ [EIV = 16.62 eV], $O_2^+(A \ ^2\Pi_u)$ [EIV = 17.50 eV] e $O_2^+(b \ ^4\Sigma_g^-)$ [EIV = 18.17 eV] [⁸⁸]. A resolução do espectro de EFU, obtido com a descarga ligada, não é suficiente para individualizar a banda de $O^+(^2P)$ da banda de ionização de oxigénio molecular. Os espectro EIC puderam ser registados sem ambiguidades para as ionizações $O^+(^4S) \leftarrow O(^3P)$ e $O^+(^2D) \leftarrow O(^3P)$.

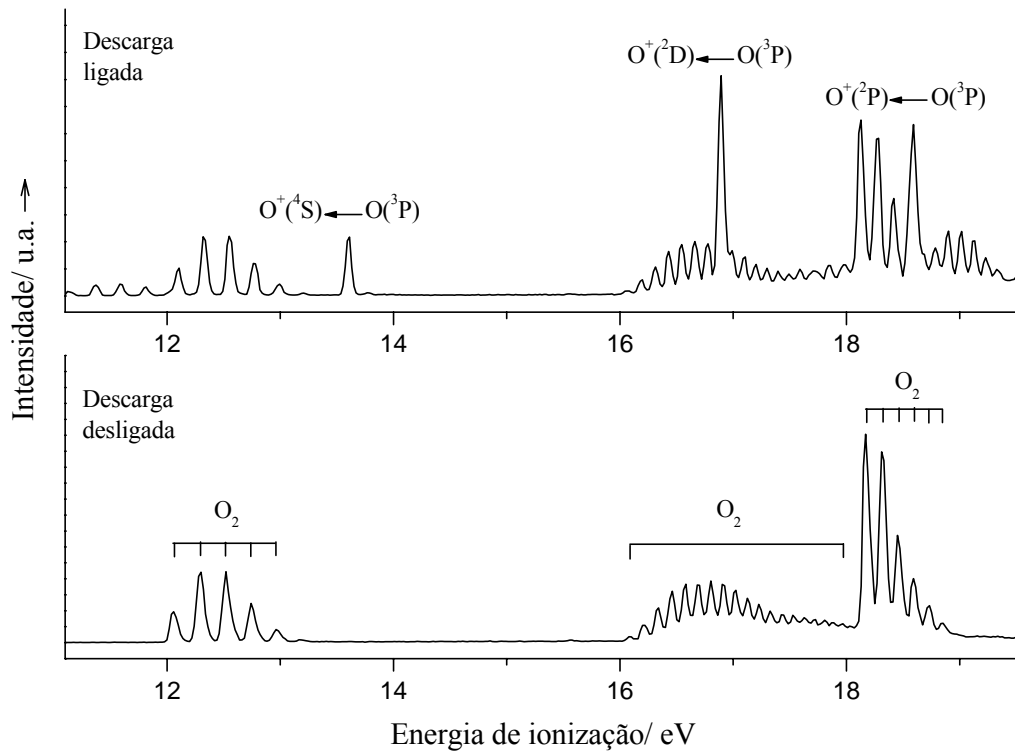


Figura 5.1 – Espectro de fotoelectrões obtido no sincrotrão a 21.22 eV, $\theta = 60^\circ$, com a descarga de microondas sobre a mistura de Ar/O₂ ligada e desligada.

O espectro de eficiência de ionização do oxigénio atómico, para radiação de energia até 18.63 eV, obtido no sincrotrão Elettra é mostrado na Figura 5.2. Este espectro, medido a $\theta = 0^\circ$, é composto do espectro de EIC relativo a $O^+(^4S) \leftarrow O^* \leftarrow O(^3P)$, com a estrutura principal entre 13.62 eV e 16.94 eV e do espectro de EIC do processo $O^+(^2D) \leftarrow O^* \leftarrow O(^3P)$ para energia dos fotões entre 16.94 eV e 18.63 eV (entre o segundo e o terceiro limiar de ionização). As bandas do espectro são atribuídas identificando os valores das transições $O^* \leftarrow O(^3P_{J'})$ e calibrando-os com os valores dos termos conhecidos de O^* [164,169]. Este procedimento permite fazer as atribuições apresentadas na Figura 5.2, onde as transições são identificadas por (J'',J') .

As bandas da Figura 5.2, relativas às ressonâncias, são atribuídas com base nas regras de selecção para autoionização, que podem ser ilustradas como de seguida:



ou seja, para o primeiro passo (ressonância)

$$\Delta S = 0, \Delta L = 0, \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1, J = 0 \leftarrow / \rightarrow J = 0, \text{mudança de paridade par} \leftrightarrow \text{ímpar}$$

e para o segundo passo (autoionização),

$\Delta S = 0$, $\Delta L = 0$, $\Delta J = 0$, sem mudança de paridade.

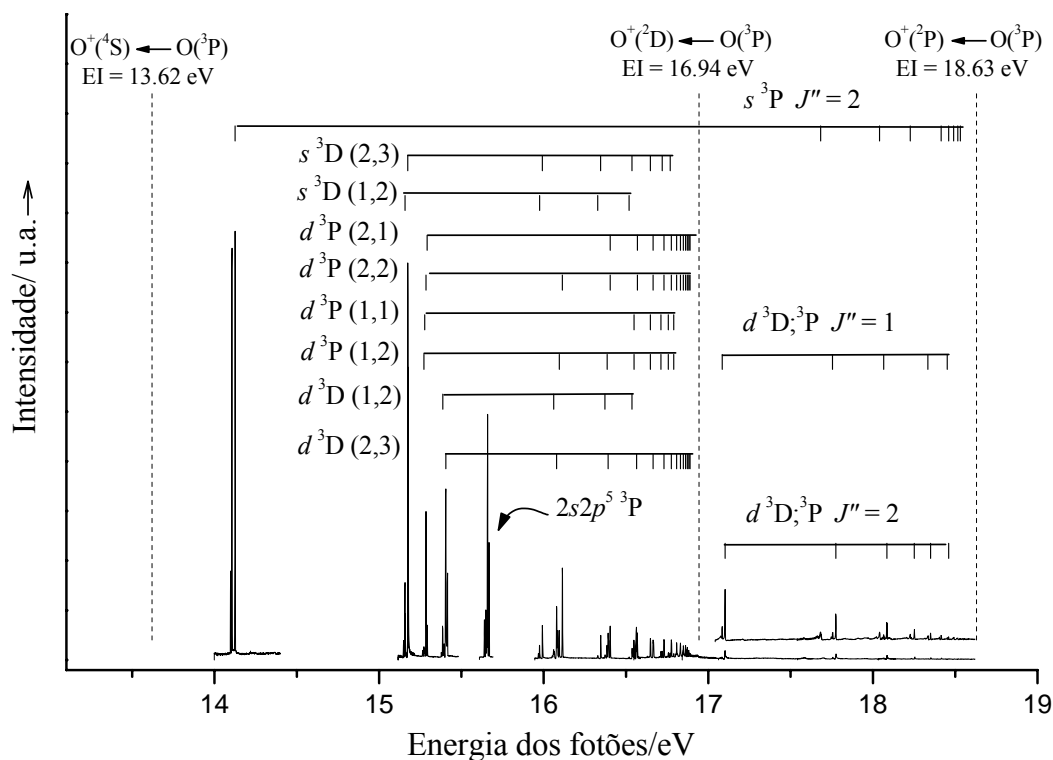


Figura 5.2 – Espectro de eficiência de ionização medido a $\theta = 0^\circ$ por variação da energia da radiação até ao terceiro limiar de ionização do oxigénio atómico. Este é composto pelos espectros EIC para os processos $O^+(^4S) \leftarrow O^* \leftarrow O(^3P)$ de estrutura principal para a energia da radiação no intervalo de 13.62-16.94 eV, $O^+(^2D) \leftarrow O^* \leftarrow O(^3P)$, para o intervalo de energias dos fótons de 16.94-18.63 eV (ampliado 7x). As transições $O^* \leftarrow O$ são designadas por (J'',J) .

Na região de fótons de 15.00-16.90 eV, todas as transições são atribuídas à excitação para estados de Rydberg, os quais fazem parte das séries que convergem no segundo limiar de ionização, excepto o conjunto de bandas, na região de 15.60 a 15.70 eV, associadas com a excitação para o estado $2s2p^5\ ^3P$ [169,163]. Os estados de Rydberg observados correspondem às configurações $2s^22p^3ns$ e $2s^22p^3nd$ a partir do estado inicial $2s^22p^4\ ^3P$ (ver Tabela 5.1). Nesta região espectral são identificadas as transições dos componentes $J''=1$ e $J''=2$ do estado 3P .

As bandas mais intensas do espectro de eficiência de ionização aparecem na região de 14.00-14.25 eV, essa região é mostrada em pormenor na Figura 5.3. As bandas assinaladas nesta região surgem da excitação $2p\ ^3P \rightarrow 3s\ ^3P$ e os componentes surgidos da transição $J''=0, 1$ e 2 podem ser identificados nesta região espectral.

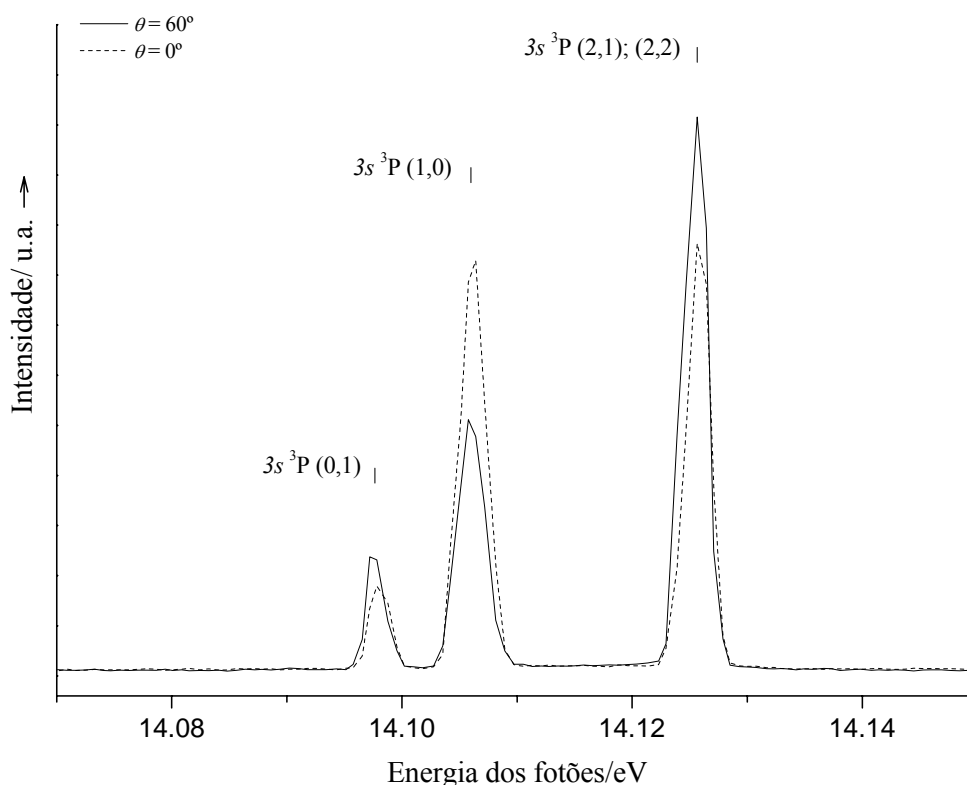


Figura 5.3 – Espectros de EIC para o processo $O^+(^4S) \leftarrow O^* \leftarrow O(^3P)$, no intervalo de energia da radiação de 14.07-14.15 eV, registados a $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 60^\circ$ relativamente à direcção de polarização horizontal da fonte de radiação. As transições são designadas por (J'',J') . São observadas transições para os estados finais do estado inicial $O(^3P)$ com $J'' = 0, 1$ e 2 .

No caso de um estado $s^3D O^*$, devem produzir-se iões $O^+(^4S)$ com um electrão d livre e no caso de um estado $d^3S O^*$, devem produzir-se iões $O^+(^4S)$ com um electrão s livre (ver Tabela 5.1). No entanto, as bandas a aproximadamente 14.10 eV (correspondente à excitação para o estado $3s^3P$), as bandas na região 15.60-15.70 eV (correspondem à excitação para um estado $2s2p^5^3P$) e os estados d^3P na região 13.90-16.90 eV mesmo que possam ser alcançadas por uma transição permitida do estado 3P inicial são de paridade proibida dentro de um esquema de acoplamento LS , pois a produção de um estado 3P no contínuo com um estado iónico $O^+(^4S)$ mais um electrão p livre é de paridade proibida com os estados excitados do oxigénio atómico, O^* . Todavia, como indicado em estudos prévios [^{162,163}] a autoionização para este estado pode dar-se dentro de um esquema de acoplamento intermédio mais adequado entre os limites LS e jj . Por exemplo, o estado $3s^3P_{1,2}$ pode interagir com os estados próximos 3S_1 , 5S_2 e $^3D_{1,2}$ permitindo que os níveis $J' = 1$ e $J' = 2$ dos estados excitados O^* autoionizem nos estados 3S , 5S e 3D ligados ao estado iónico no *core* $O^+(^4S)$, satisfazendo assim a regra de selecção de paridade. De forma semelhante, num acoplamento intermédio, o

estado fundamental do ião $O^+(^4S_{3/2})$ pode adquirir um carácter de $^2P_{3/2}$ que, quando combinado com o carácter do electrão s ou d livre, pode apresentar um canal permitido de autoionização para o estado $3s\ ^3P$ de O^* . Estes mecanismos podem também ser aplicado aos estados $nd\ ^3P$ e ao estado $2s2p^5\ ^3P$. Neste último caso um outro factor a considerar é que este estado interaccua fortemente com o estado $3d\ ^3P$, o qual é produzido também por um desvio ao acoplamento LS .

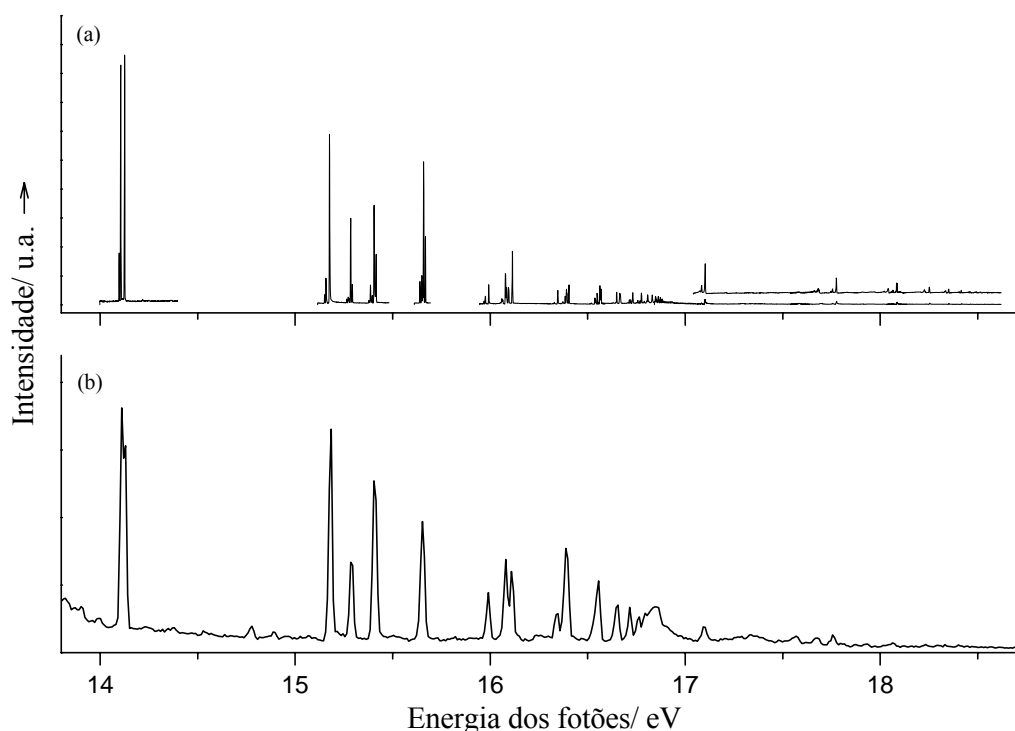


Figura 5.4 – Espectro de eficiência de ionização medido a $\theta = 0^\circ$ por variação da energia da radiação até ao terceiro limiar de ionização do oxigénio atómico (acima do segundo limiar de ionização o sinal é ampliado 7x): a) na estação de trabalho 4.2R do sincrotrão Elettra; b) na estação de trabalho 3.2 do sincrotrão Daresbury.

Acima do segundo limiar de ionização (16.94 eV), todos os estados O^* observados são permitidos dentro de um esquema LS para ambos os passos (ressonância e autoionização). Por exemplo, o estado ressonante $4s\ ^3P$ é produzido por uma transição permitida do estado fundamental 3P e por autoionização origina um estado final permitido constituído por $O^+(^2D)$ mais um electrão d livre (ver Tabela 5.1). Da mesma forma, um estado $nd\ ^3D$ de O^* pode ser produzido de $O(^3P)$ por uma transição permitida e pode autoionizar para um estado $O^+(^2D)$ com um electrão s ou d livre.

Os espectros de EIC a $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 60^\circ$ são medidos em função da energia da radiação e usando o procedimento proposto por Yang [32], já descrito no Capítulo 2, torna-se possível determinar a secção eficaz parcial de fotoionização σ_i e o parâmetro de distribuição angular β .

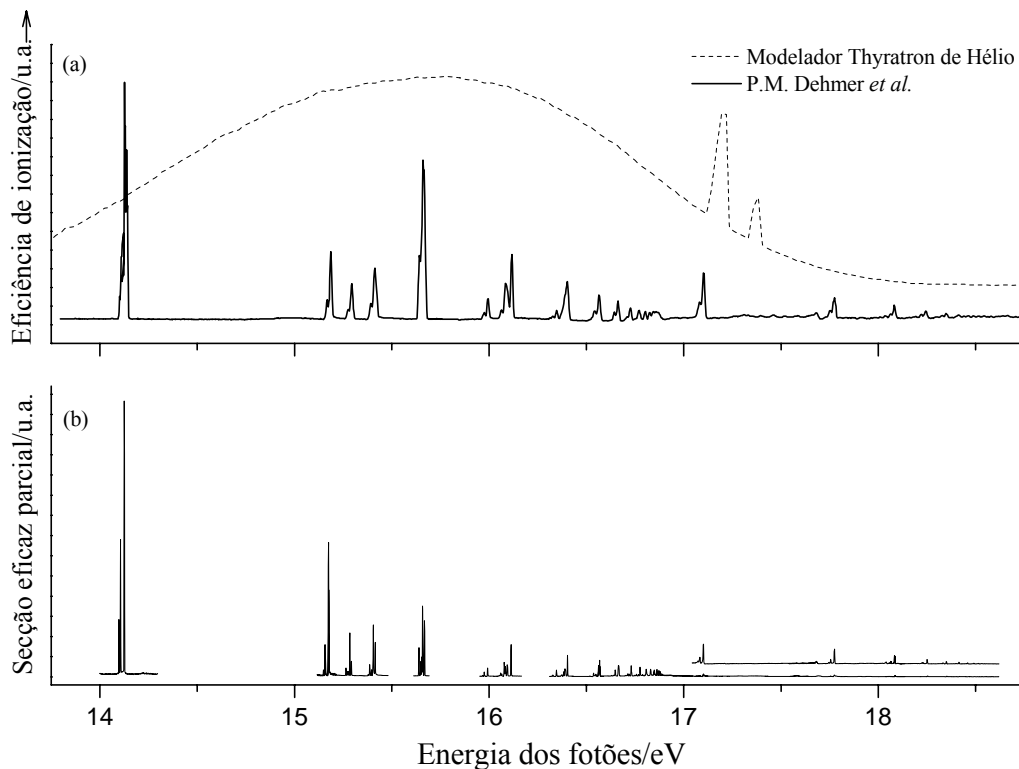


Figura 5.5 – Comparação das ressonâncias identificadas para o processo $O^+ \leftarrow O^* \leftarrow O(^3P)$: a) espectro da eficiência de ionização no trabalho de Delmer *et al.* [162]; b) espectro da secção eficaz parcial de fotoionização determinado a $\theta = 55^\circ 44'$, no presente trabalho.

O Grupo de Southampton realizou um estudo inicial de fotoionização dos átomos de oxigênio na estação de trabalho 3.2 do sincrotrão de Daresbury [170], com resolução dos espectros de EIC de 15 meV, o qual é comparado com o presentes estudo na Figura 5.4. De uma forma geral, a coerência entre as intensidades relativas das bandas de ambos os espectros é bastante boa, mas a melhor resolução do espectro obtido no Elettra propicia uma informação mais detalhada, devido à melhor resolução e intensidade de fótons desta fonte de radiação.

Na Figura 5.5 b) é mostrado o espectro da secção eficaz parcial assim obtido; o qual, apresenta boa concordância com as medidas prévias de eficiência de ionização do oxigênio atômico obtido em espectrometria de massa por fotoionização (EMF) [162]. Nesse trabalho de EMF, a secção eficaz parcial de fotoionização do oxigênio atômico foi medida no intervalo de 13.50-19.10 eV de energia dos fótons. Nessa experiência [162] não foram realizadas medidas selectivas, para cada energia de ionização particular, para determinar o estado ou estados em

que eram produzidos os iões O^+ . A comparação da parte (a) e (b) da Figura 5.5 mostra que, como esperado, na região de energia de 13.60-16.90 eV, o único canal de ionização é $O^+(^4S) \leftarrow O(^3P)$; para fotões de 16.90-19.00 eV, o principal canal de ionização é $O^+(^2D) \leftarrow O(^3P)$. Isso mostra que, o principal canal de autoionização de um estado O^* ocorre para o estado iónico acessível mais próximo. Por outro lado, a comparação das intensidades relativas das bandas da Figura 5.5 apresentam boa concordância geral entre si. Em particular, as intensidades relativas das bandas na região de 14.00-14.20 eV e a intensidade das bandas a mais alta energia da radiação no espectro por nós medido apresenta boa concordância com o espectro de EMF [162].

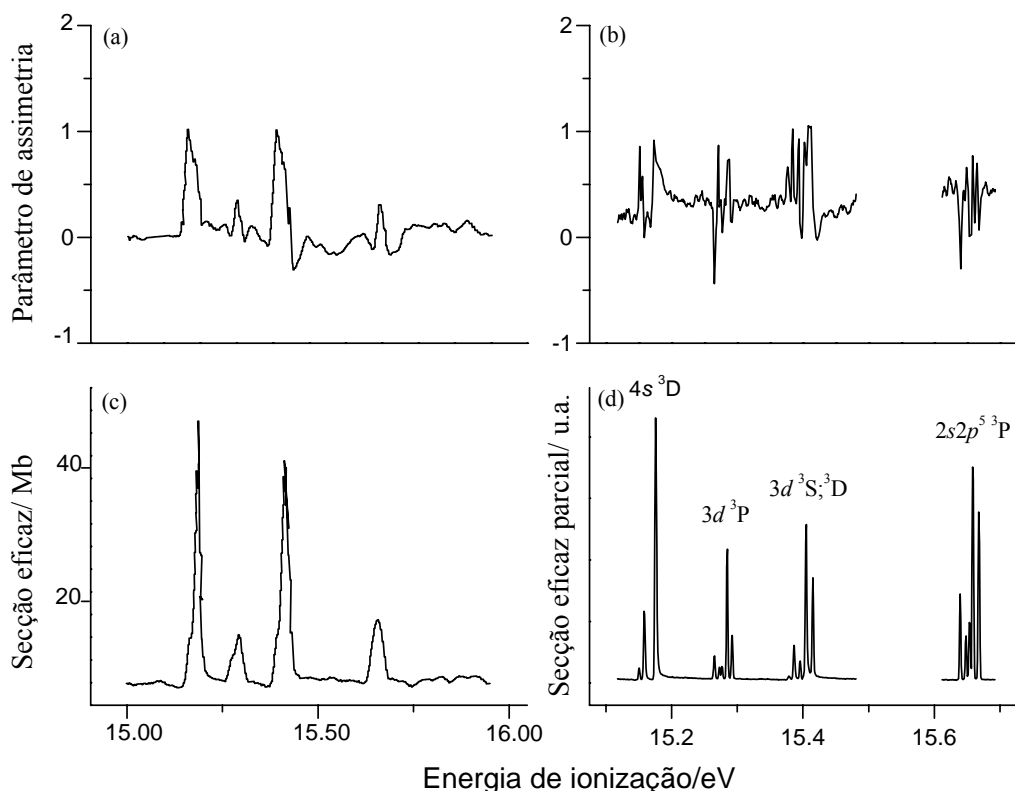


Figura 5.6 – Comparação do parâmetro de assimetria a) e b), e da secção eficaz de fotoionização c) e d) medidos por Meulen *et al.* [157] com os valores medidos no presente trabalho [b) e d)], entre 15.10 a 15.70 eV. A resolução nos espectros EIC neste trabalho é de 3 meV e no trabalho de Meulen *et al.* [157] é de 15 meV.

Meulen *et al.* [157] num estudo do oxigénio atómico, por EFU com resolução angular, mediram na região de energia da radiação de 14.00 a 14.20 eV as bandas associadas com os estados excitados 3P , embora com baixa intensidade. A razão adiantada pelos autores [157] para a baixa intensidade das bandas 3P , comparativamente com a observada em estudo anterior [162], foi que, no estudo de EMF, os traços de oxigénio presentes na fonte de fotões

por descarga em hélio poderiam levar à produção de estados $O^{*3}P$, os quais ao decair originariam a emissão de fótons de energia igual à energia ressonante daqueles estados. Estes fótons iriam contribuir especialmente para o aumento da população nos estados ressonantes O^* na região de fotoionização [171]. No entanto, esta interpretação não parece ser correcta pois os resultados deste trabalho [157] estão em consonância com os de Dehmer *et al.* [162], e os resultados aqui apresentados são medidos com a fonte de radiação de sincrotrão, na qual a pressão parcial de oxigénio é extremamente baixa. Por conseguinte, as bandas associadas com os estados excitados 3P na região de energia da radiação de 14.00 a 14.20 eV devem resultar da quebra das regras de selecção LS .

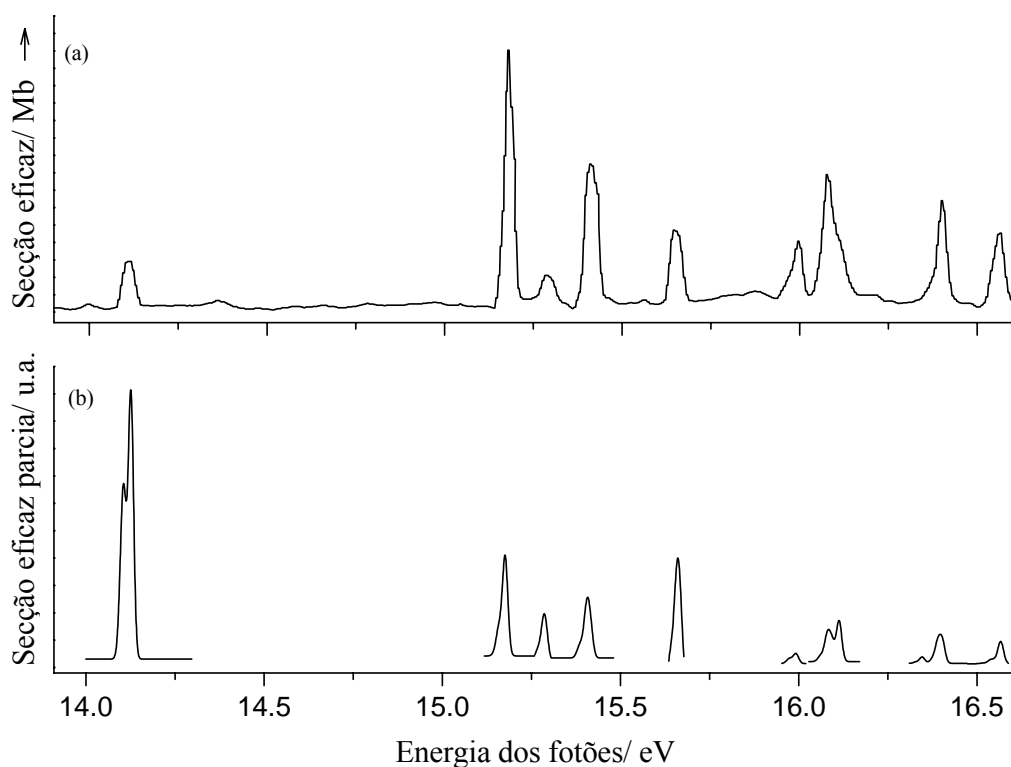


Figura 5.7 – Comparação da secção eficaz em função da energia dos fótons: a) obtida por Meulen *et al.* [157] com resolução de 15 meV; b) obtida neste trabalho (com redução da resolução em energia de 3 para 15 meV).

A variação do parâmetro de assimetria e da secção eficaz parcial de fotoionização com a energia da radiação obtida neste trabalho são comparados com os determinados num estudo de menor resolução realizado na fonte de sincrotrão de Wisconsin por Meulen *et al.* [157], na Figura 5.6. Os gráficos mostram que fora da ressonância os valores dos parâmetros β são semelhantes em ambos os trabalhos. Na região de energia dos fótons coincidentes com as ressonâncias os valores do parâmetro de assimetria são de difícil comparação devido à

diferença de resolução entre ambos os trabalhos. Também, a comparação da secção eficaz parcial de fotoionização do oxigénio atómico medido neste trabalho com a secção eficaz obtida por Meulen *et al.* [157], as quais são apresentadas na Figura 5.6, é dificultada pela significativa diferença de resolução entre estes trabalhos.

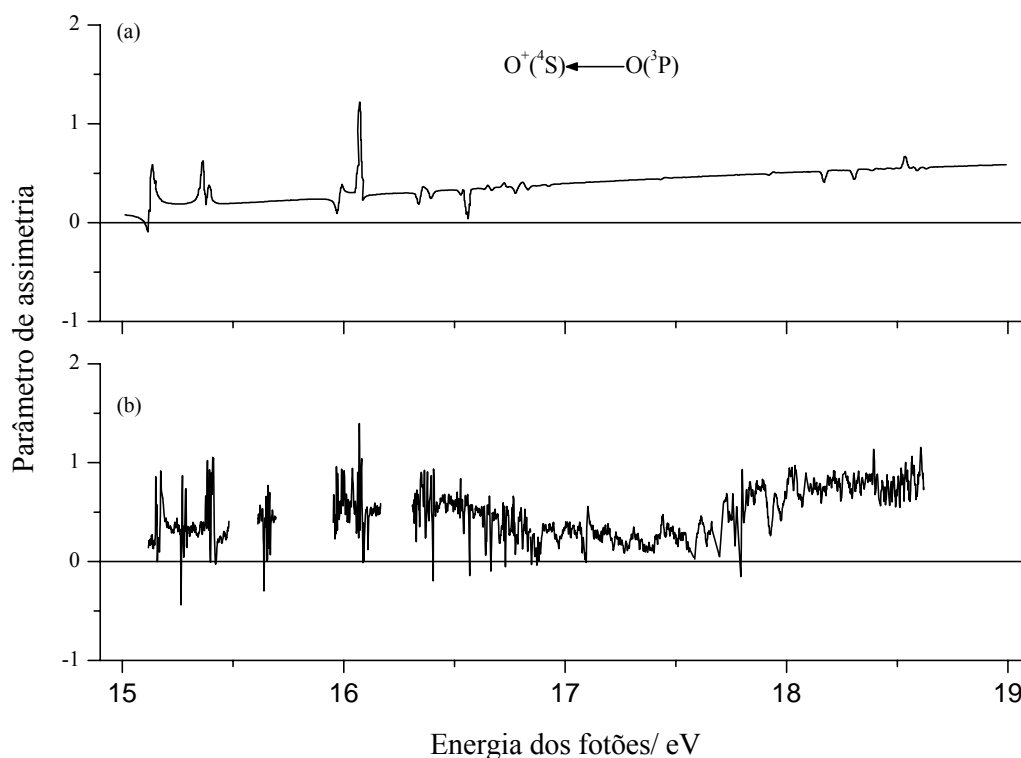


Figura 5.8 – Comparação do parâmetro de assimetria em função da energia dos fótons para a ionização $O^+(^4S) \leftarrow O^* \leftarrow O(^3P)$ na região de energia dos fótons de 15.00-19.00 eV: a) calculados por Tayal [161]; b) neste trabalho.

A comparação mais significativa que pode ser realizada entre o presente trabalho e o de Meulen *et al.* [157] é a comparação da secção eficaz que pode ser realizada se a resolução, no espectro da secção eficaz parcial de fotoionização, for reduzida de 3 meV para 15 meV, de forma a se ter resolução semelhante em ambos os trabalhos. O resultado deste procedimento conduziu ao gráfico que se apresenta na Figura 5.7. O ajuste geral entre a secção eficaz de fotoionização obtida no presente trabalho, com redução da resolução, e a do trabalho de Meulen *et al.* [157] é pouco satisfatório, excepto na região de 15.10-15.50 eV onde existe um acordo moderado entre ambos os estudos. Daqui se conclui que existe melhor acordo das intensidades relativas medidas no presente trabalho com as obtidas no estudo por EMF (ver Figura 5.5) [162] e com as intensidades relativas observadas no estudo preparatório do

oxigênio atômico realizado no sincrotrão de Daresbury (ver Figura 5.4). Então, os resultados aqui apresentados são considerados mais fiáveis do que os de Meulen *et al.* [157].

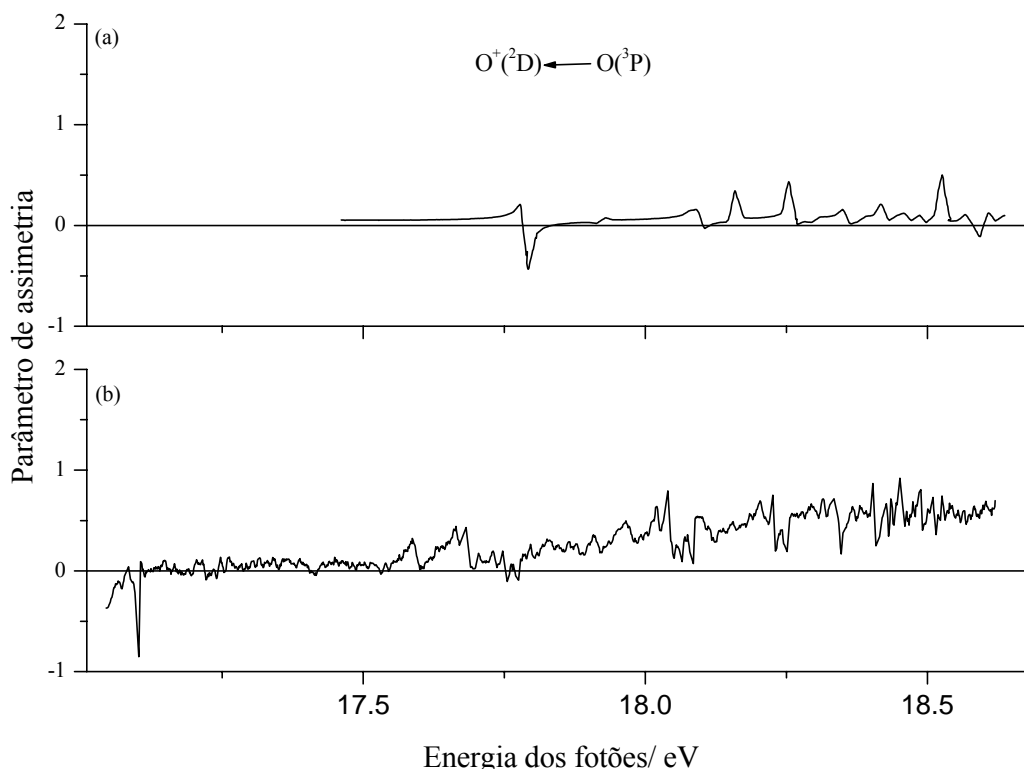


Figura 5.9 – Comparação do parâmetro de assimetria em função da energia dos fótons para a ionização $O^+(^2D) \leftarrow O^* \leftarrow O(^3P)$ na região de energia dos fótons de 17.10-18.60 eV: a) calculados por Tayal [161]; b) determinado neste trabalho.

Os primeiros cálculos teóricos específicos do parâmetro de assimetria para a fotoionização do oxigênio atômico ao longo das ressonâncias que decaem por autoionização foram apresentados por Tayal [161]. Os valores de β foram calculados para os processos de ionização $O^+(^4S, ^2D, ^2P) \leftarrow O(^3P)$, quando a energia dos fótons varia desde o limiar de ionização até 50 eV, usando o método da matriz-R com um extensivo número de interação de configurações para a descrição do estado inicial, $O(^3P)$, e dos estados finais no contínuo, $O^+(^4S, ^2D, ^2P)$. Neste trabalho teórico [161] os estados ressonantes, que decaem por autoionização, foram descritos considerando apenas que o acoplamento neste sistema atômico é do tipo LS . Como evidenciado anteriormente, neste tipo de acoplamento o aparecimento dos estados iônicos 3P , entre o primeiro e o segundo limiar de ionização, não é permitido, por isso, a sua observação só pode ser justificada, considerando também, o efeito do acoplamento do tipo jj . No entanto, isso não foi levado em conta nos cálculos de Tayal [161] e, por isso, o ajuste do parâmetro β teórico e experimental (obtido no presente trabalho), particularmente na

região dos estados $O^+(^3P)$ (ver Figura 5.8), é moderado. Na Figura 5.8 são mostradas as alterações do parâmetro de assimetria no canal de ionização $O^+(^4S) \leftarrow O(^3P)$, para a energia dos fótons entre 15.00-18.50 eV, calculadas por Tayal [161] e obtidas no presente estudo. Os resultados experimentais do parâmetro de assimetria apresentam uma razoável concordância com os valores teóricos, excepto, pelas razões já indicadas, para as ressonâncias 3P . As medidas experimentais indicam uma grande variação de β nas regiões de energia a 15.28 e a 15.66 eV, a qual não tem correspondência no gráfico teórico de β . Mas, fora da região destas ressonâncias os cálculos descrevem relativamente bem o comportamento do parâmetro de assimetria com a energia dos fótons observado experimentalmente. As modificações do parâmetro β no canal de ionização $O^+(^2D) \leftarrow O(^3P)$ com a energia dos fótons de 17.0-18.6 eV, calculadas por Tayal [161] e obtidas experimentalmente são mostradas na Figura 5.9. Para este canal de ionização o comportamento esperado de β com a energia dos fótons não tem correspondência nas observações experimentais. As razões para esta discrepância podem estar relacionadas com a baixa qualidade dos resultados experimentais nesta região de energias e/ou com o facto de os cálculos não terem contabilizado a influência do acoplamento jj .

5.2.3 Conclusões

Este trabalho demonstrou, com o exemplo concreto do estudo de oxigénio atómico, a possibilidade de realizar estudos de EFU com resolução angular e medidas do EIC de espécies reactivas, com radiação de ultravioleta de vácuo disponibilizada na estação de trabalho 4.2 do sincrotrão Elettra, em Trieste. A medida da secção eficaz parcial de fotoionização e do parâmetro de assimetria dos processos de ionização $O^+(^4S) \leftarrow O(^3P)$ e $O^+(^2D) \leftarrow O(^3P)$ foram realizados desde o limiar de ionização, a 13.62 eV, até 19.00 eV. Os resultados obtidos foram comparados com os mais recentes trabalhos experimentais e teóricos desenvolvidos para o mesmo sistema atómico. Desta comparação, verificou-se que os valores medidos, num trabalho recente, para as secções eficazes parciais de fotoionização apresentavam erros e que os cálculos para uma descrição adequada dos processo de fotoionização do oxigénio atómico necessitam de incluir um acoplamento intermédio entre os casos limites de LS e jj .

Este estudo do oxigénio atómico encontra-se publicado [172].

5.3 Fotoionização do azoto atômico

A fotoionização do azoto atômico é um importante processo em física e química da ionosfera [173]. Em vários estudos teóricos foram calculadas as secções eficazes de fotoionização do azoto atômico desde o limiar de ionização, a 14.54 eV, até energias superiores a 40 eV [173-177]. Um cálculo preciso da secção eficaz de fotoionização do átomo de azoto é difícil devido à sua estrutura electrónica de camada aberta e ao conseqüente alto grau de correlação electrónica. Henry [174] determinou, usando o método de Hartree-Fock, a secção eficaz de fotoionização dos átomos N entre 14.60-20.60 eV. Mais tarde, Henry [175] complementou o cálculo para valores mais elevados de energia (19-130 eV). Le Dourneuf *et al.* [176] e Bell *et al.* [177] usando o método da matriz-R calcularam a secção eficaz de fotoionização do azoto atômico desde o limiar de ionização até 95 eV. As primeiras medidas da secção eficaz total de fotoionização do azoto atômico foram realizadas por Ehler *et al.* [178] no intervalo de energia dos fotões de 17 a 31 eV; mais tarde Comes *et al.* [179] repetiram o mesmo trabalho na região de 14-31 eV. Samson *et al.* [180] fizeram medidas da secção eficaz total de fotoionização para a ionização simples e dupla do átomo de azoto na região de 14 a 24 eV e de 45 a 280 eV por espectrometria de massa dos iões formados por fotoionização, EMF, com a radiação de sincrotrão da Universidade de Wisconsin [181]. As primeiras observações de ressonâncias no azoto atômico foram realizadas por Carroll *et al.* [182], os quais identificaram no espectro de absorção as séries de Rydberg atribuídas à excitação do estado fundamental $N(^4S)$ para os estados autoionizados $[2s2p^3(^5S) np]^4P$. Num trabalho relacionado com este, Dehmer *et al.* [183] mediram por EMF a secção eficaz parcial de fotoionização para o azoto atômico de 14 a 21 eV e obtiveram os parâmetros de forma das riscas Γ , q e ρ^2 e a intensidade do oscilador, f , para as ressonâncias $N^*[2s2p^3(^5S) 3p]^4P \leftarrow N(^4S)$ e $N^*[2s2p^3(^5S) 4p]^4P \leftarrow N(^4S)$. Os parâmetros de forma Γ , q e ρ^2 caracterizam as ressonâncias que autoionizam revelando informação da dinâmica dos processos de autoionização e por isso eles devem apresentar certas características específicas (ver Capítulo 2) [184].

O trabalho de Dehmer foi continuado por Schaphorst *et al.* [185], os quais estudaram, por espectroscopia de fotoelectrões, em Wisconsin, as ressonâncias $N^*[2s2p^3(^5S) np]^4P \leftarrow N(^4S)$, para $n = 3, 4$ e 5 . Neste trabalho [185] foram registados pela primeira vez os parâmetros de distribuição angular das ressonâncias com $n = 3$ e 4 , e os parâmetros de forma das riscas e a intensidade do oscilador para $n = 3, 4$ e 5 .

O objectivo do presente trabalho é o de melhorar o conhecimento existente sobre a secção eficaz parcial de fotoionização, σ , parâmetro de assimetria, β , do azoto atómico na região de 14.54 a 21.00 eV e, com base nestas medidas, determinar as larguras, Γ , e os parâmetros de forma, q e ρ^2 , e a intensidade do oscilador, f , das ressonâncias $N^*[2s2p^3(^5S) np](^4P) \leftarrow N(^4S)$ para n mais elevado do que o apresentado no trabalho de Schaphorst *et al.* [185], ou seja, $n \geq 5$.

5.3.1 Condições experimentais

Os espectros de fotoelectrões com resolução angular e de EIC do azoto atómico são medidos com a radiação de ultravioleta de vácuo da estação de trabalho 4.2R do sincrotrão Elettra [73]. As condições experimentais de estudo do azoto atómico são similares às descritas na secção 5.2.1 para o estudo do oxigénio atómico, e por isso, são aqui apenas evidenciadas as condições particulares deste estudo.

Os átomos de azoto são produzidos fazendo fluir uma mistura de azoto molecular e hélio, ambos de elevada pureza, através de uma descarga de microondas num tubo de introdução em pirex, revestido no interior com ácido fosfórico [186]. Experiências preparatórias foram realizadas em Southampton, para determinar a máxima intensidade das bandas de azoto atómico em função das pressões parciais de azoto e de hélio. Neste trabalho, as pressões parciais de azoto e de hélio são respectivamente $\Delta p(N_2) = 2.5 \times 10^{-7}$ mbar e $\Delta p(He) = 1.6 \times 10^{-7}$ mbar, medidas acima da pressão de base do espectrómetro.

O parâmetro de assimetria, β , é medido para os átomos de azoto para algumas energias dos fotões no intervalo de 15.00-21.00 eV, registando o espectro EIC para dois ângulos diferentes (0° e $54^\circ 44'$) para cada energia dos fotões. O parâmetro β é determinado aplicando a expressão:

$$\beta = R - 1 \quad \text{sendo} \quad R = \frac{I_0}{I_{54^\circ 44'}} \quad \text{Eq. 5.2}$$

ou seja R representa a razão de intensidades de fotoelectrões medidos a dois ângulos (0° e $54^\circ 44'$), após as correcções do fluxo de fotões e da transmissão do espectrómetro.

A energia da radiação é calibrada usando os valores dos estados ressonantes do azoto atómico, que decaem por autoionização, obtidos por Schaphorst *et al.* [185].

Os espectros EIC são obtidos com passo de monocromador 1 meV/canal e com uma largura de banda de energia de 3 meV.

5.3.2 Resultados e discussão

A configuração do estado fundamental do azoto atômico é $2s^2 2p^3 N(^4S)$. Três estados iônicos podem ser produzidos por ionização do nível $2p$ do azoto atômico: $N^+(^3P) \leftarrow N(^4S)$ a 14.54 eV, $N^+(^1D) \leftarrow N(^4S)$ a 16.44 eV e $N^+(^1S) \leftarrow N(^4S)$ a 18.59 eV [186]. No entanto, o segundo e o terceiro processos de ionização não são permitidos dentro de um acoplamento LS [186], pois $N^+(^1D) \leftarrow N(^4S)$ e $N^+(^1S) \leftarrow N(^4S)$ não respeitam as regras de conservação de spin impostas por este tipo de acoplamento. A Figura 5.10 mostra os espectros de fotoelétrons do azoto atômico obtido no Elettra com energia da radiação a 21.22 eV e com a descarga de microondas ligada e desligada. A banda associada à primeira energia de ionização do azoto atômico é identificada no espectro, com a descarga de microondas ligada, a 14.54 eV [186]. Na Figura 5.10, a pequena banda assinalada com (*), a 16.44 eV, é relativa à ionização $N_2^+(A^2\Pi, \nu^+ = 0) \leftarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, \nu'' = 1)$ [185].

Na fotoionização $(2s)^{-1}$ do estado $N(^4S)$ do azoto, são esperadas bandas a 20.39 eV [$N^+(^5S) \leftarrow N(^4S)$], a 25.98 eV [$N^+(^3D) \leftarrow N(^4S)$], a 28.08 eV [$N^+(^3P) \leftarrow N(^4S)$], e a 33.77 eV [$N^+(^3S) \leftarrow N(^4S)$] [169]. Os espectros de fotoelétrons registrados para energia dos fótons a 29.99 eV, com a descarga de microondas ligada e desligada, são apresentados na Figura 5.11, os quais são registrados para energias de ionização de 18-29 eV. No espectro obtido com a descarga ligada, é identificada uma banda a 20.39 eV, relativa ao processo de ionização $N^+(^5S) \leftarrow N(^4S)$. As bandas relativas às ionizações $N^+(^3D) \leftarrow N(^4S)$ e $N^+(^3P) \leftarrow N(^4S)$ não são individualizadas, devido à sua sobreposição com as bandas características de N_2 (as posições esperadas das bandas do átomo de N são assinaladas no espectro). A estrutura vibracional nesta região de energia da Figura 5.11, surge da ionização $N_2^+(C^2\Sigma_u^+) \leftarrow N_2(X^1\Sigma_u^+)$ e está de acordo com o espectro de fotoelétrons de N_2 obtido com uma fonte de He II por Asbrink *et al.* [187]. A energia de ionização vertical medida para esta banda é de 25.29 eV.

Devido às limitações intrínsecas do monocromador de incidência normal usado, a intensidade de fótons de energia acima de 30 eV não é suficiente para se registarem espectros de fotoelétrons. Por esta razão, não é possível verificar, neste trabalho, a presença da banda de azoto atômico a 33.77 eV.

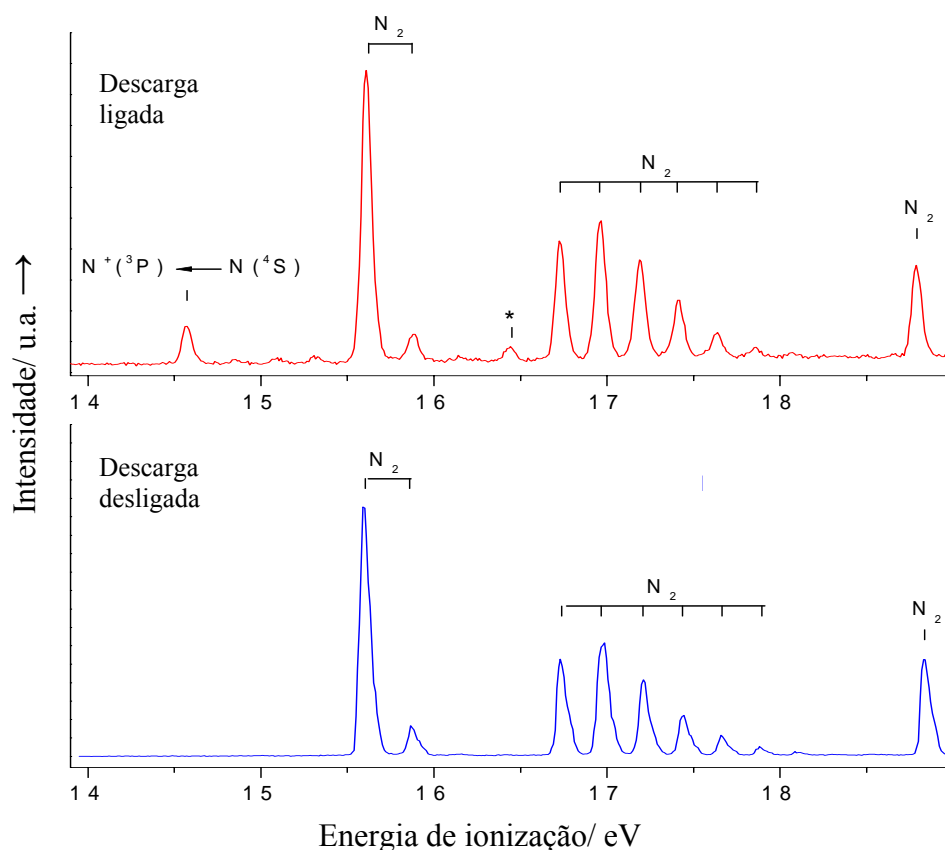


Figura 5.10 – Espectros de fotoelectrões registados a 21.22 eV com a descarga de microondas ligada (espectro de cima) e desligada (espectro de baixo) sobre uma mistura de He/ N₂. A banda identificada por (*), a 16.44 eV, é relativa à ionização N₂⁺ (*A* ²Π, *v*⁺ = 0) ← N₂ (*X* ¹Σ_g⁺, *v*⁻ = 1).

Como anteriormente mencionado, pretendemos neste estudo medir a secção eficaz parcial e o parâmetro de assimetria do processo de ionização $N^+(^3P) \leftarrow N^*[2s^2p^3(^5S) np](^4P) \leftarrow N[2s^22p^3(^4S)]$ e caracterizar as suas ressonâncias para $n \geq 5$. Na prossecução deste objectivo são registados espectros de EIC no primeiro limiar de ionização, a 14.54 eV, para a energia dos fotões no intervalo de 19.40-20.50 eV. Os espectros EIC são, consecutivamente, adquiridos a dois ângulos, a 0° e 54° 44', relativamente à direcção de polarização da radiação.

O parâmetro de assimetria, β , e a secção eficaz parcial de fotoionização medidos em função da energia dos fotões são mostrados, respectivamente, na Figura 5.12 e Figura 5.13.

O parâmetro de assimetria é avaliado em função da energia dos fotões aplicando a Eq. 5.2. O parâmetro β ao longo das ressonâncias 5*p* e 6*p* varia acentuadamente, entre +2 e -0.3. Comportamento semelhante de β foi descrito por Schaphorst *et al.* [185] para as ressonâncias 3*p* e 4*p*. A variação do parâmetro β ao longo das ressonâncias para $n \geq 7$ tem menor amplitude e não apresenta modificações tão significativas com o valor de n .

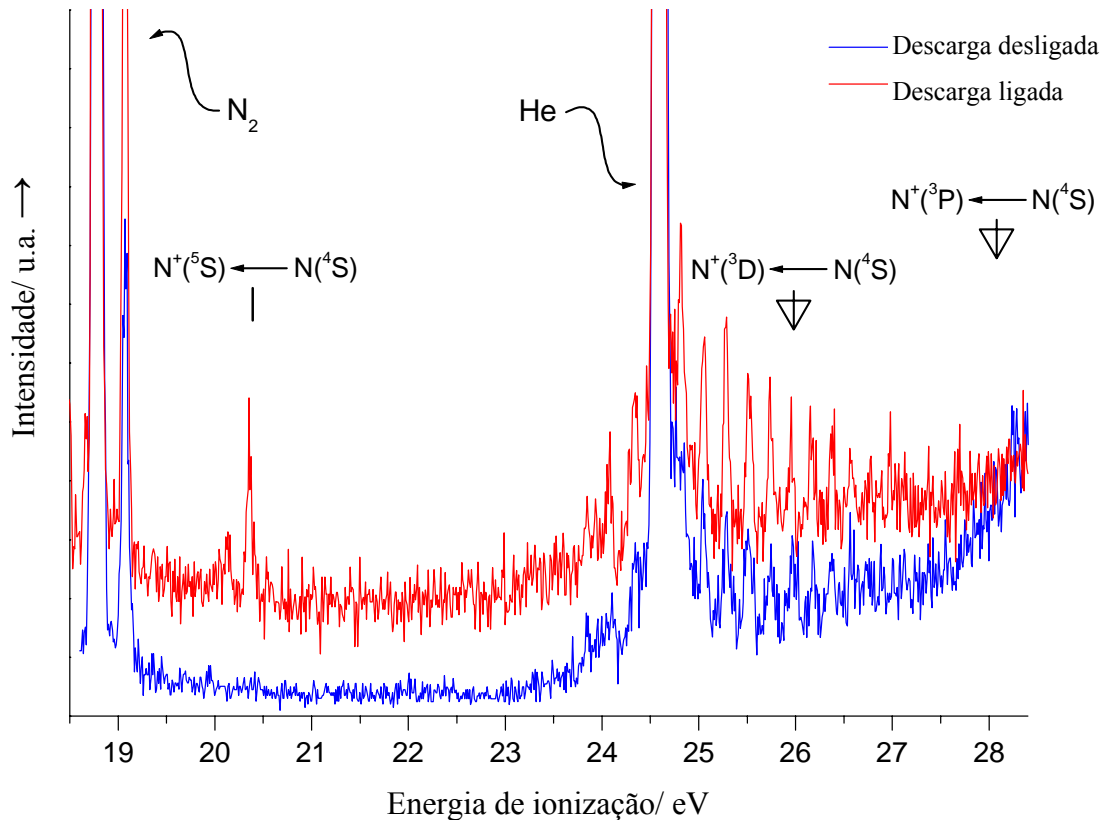


Figura 5.11 – Espectros de fotoelectrões obtidos a 29.99 eV com a descarga sobre a mistura He/N₂ ligada e desligada. São indicadas as energias de ionização relativas aos processos N⁺(⁵S) ← N(⁴S), N⁺(³D) ← N(⁴S) e N⁺(³P) ← N(⁴S) e do N₂ e He.

A secção eficaz parcial de fotoionização ao longo das ressonâncias autoionizantes $2s \rightarrow np$ para $n \geq 5$ é mostrada na Figura 5.13 (medida a $\theta = 54^\circ 44'$). Este espectro apresenta riscas de contorno assimétrico devido à interferência entre as intensidades nos processos de fotoionização directo e indirecto, resultando num característico contorno de Fano [27], para o qual a secção eficaz pode ser expressa como (ver Capítulo 2):

$$\sigma(E) = \sigma_d + \sigma_r \frac{(q + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2} \quad \text{Eq. 5.3}$$

Nesta equação σ_d e σ_r representam duas partições da secção eficaz, as quais correspondem respectivamente às transições para o contínuo sem e com interacção com o estado ressonante. A energia reduzida, ε , é definida como:

$$\varepsilon = \frac{2(E - E_r)}{\Gamma} \quad \text{Eq. 5.4}$$

onde E_r é a energia da ressonância e Γ é a largura natural do estado de ressonância autoionizante, a qual evidencia carácter misto entre um estado ligado e um estado no contínuo [27].

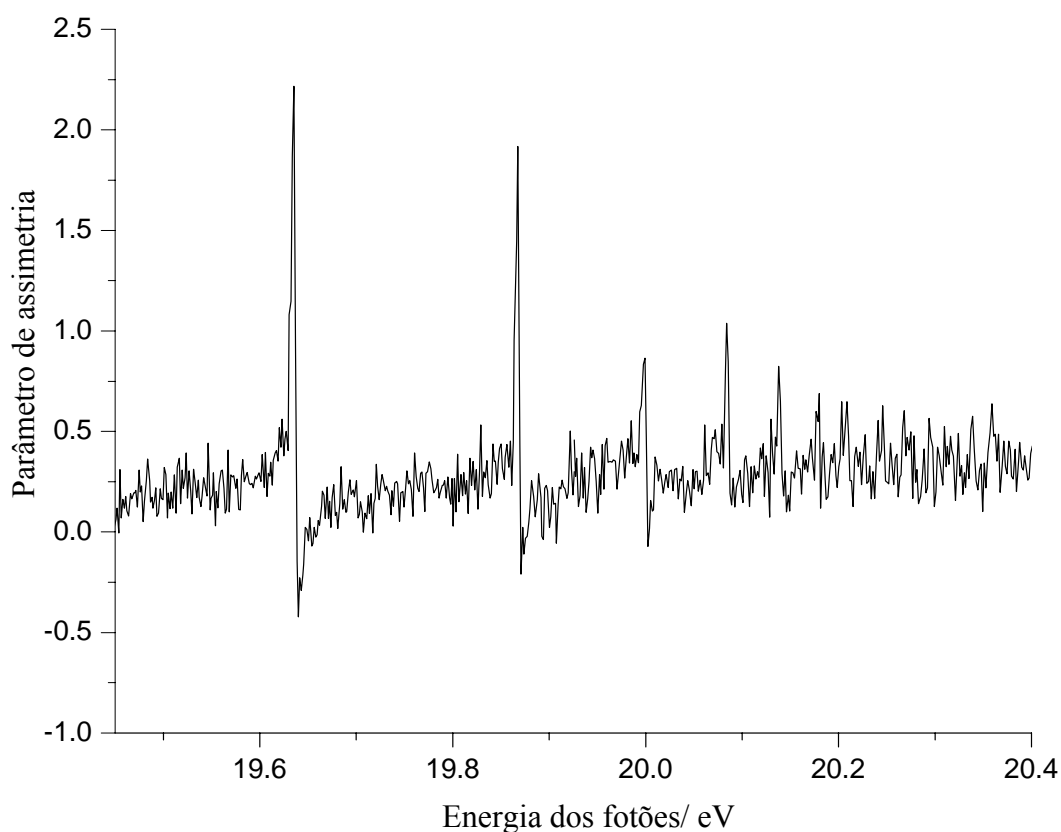


Figura 5.12 – Representação do parâmetro de assimetria nas ressonâncias autoionizantes do azoto atômico $N^+(^3P) \leftarrow N^* \leftarrow N(^4S)$ com $n \geq 5$, para a energia da radiação no intervalo de 19.40–20.50 eV.

O coeficiente de contorno, q , caracteriza a forma da risca: desprezando a secção eficaz de fundo, a ressonância tem um máximo a $\varepsilon_{max} = 1/q$ e é nula para $\varepsilon_0 = -q$. O sinal de q determina se o valor máximo ocorre antes ou após o mínimo. O valor de q indica, qualitativamente, as probabilidades relativas de transição do estado inicial para um estado de Rydberg ou para o contínuo por ionização directa [27].

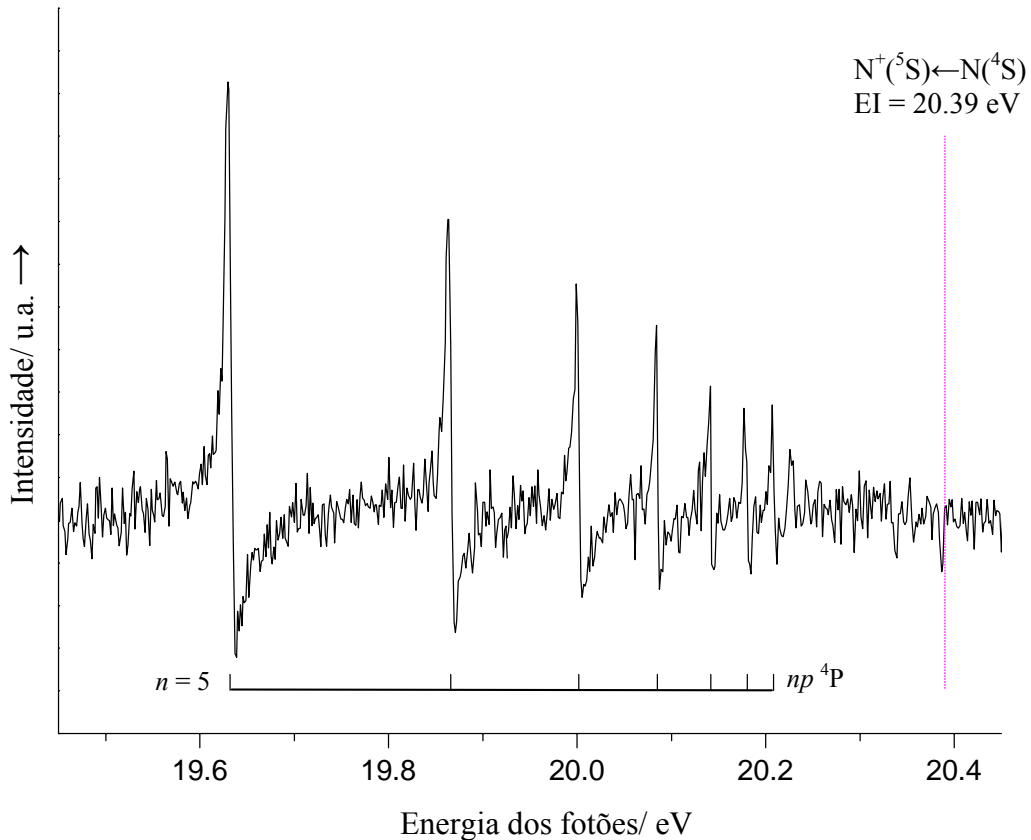


Figura 5.13 – Secção eficaz parcial de azoto atómico onde se evidenciam as ressonâncias autoionizantes do processo $N^+(^3P) \leftarrow N^* \leftarrow N(^4S)$ com $n \geq 5$, para fótons de energia no intervalo de 19.40–20.50 eV, obtida a $\theta = 54^\circ 44'$.

Frequentemente, é usada outra parametrização da Eq. 5.3, usando o coeficiente de correlação ρ^2 e a secção eficaz fora da região de ressonância σ_c (ver Capítulo 2), relacionados por: $\rho^2 = \sigma_r/(\sigma_r + \sigma_d)$ e com $\sigma_c = \sigma_r + \sigma_d$. Neste caso a Eq. 5.3 pode ser reescrita:

$$\sigma(E) = \sigma_c \left[\frac{(q + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2} \rho^2 + (1 - \rho^2) \right] \quad \text{Eq. 5.5}$$

Um ajuste numérico directo do espectro de EIC pela equação de Fano, Eq. 5.5, não é praticável para uma transição atómica envolvendo uma ressonância estreita [188]. A função de ajuste usada neste trabalho é a convolução do contorno de Fano, Eq. 5.5, com a função instrumental $F(E, \Omega)$, onde Ω é a resolução em energia ou seja a largura máxima a meia altura da ressonância.

$$\sigma(E, \Omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma(E - E') \cdot F(E', \Omega) dE' \quad \text{Eq. 5.6}$$

De forma a avaliar os parâmetros de contorno de Fano para as ressonâncias autoionizantes de $n \geq 5$, são realizados vários ajustes usando uma distribuição Gaussiana ou uma combinação pesada de distribuições Gaussianas e Lorentzianas [188] para a função instrumental e variando a resolução de energia Ω de 1 a 7 meV.

Os ajustes com melhor coeficiente de correlação são obtidos usando como função instrumental uma distribuição puramente Gaussiana e com uma resolução de energia de 3 meV, o que é consistente com o valor experimental de resolução da energia dos fótons.

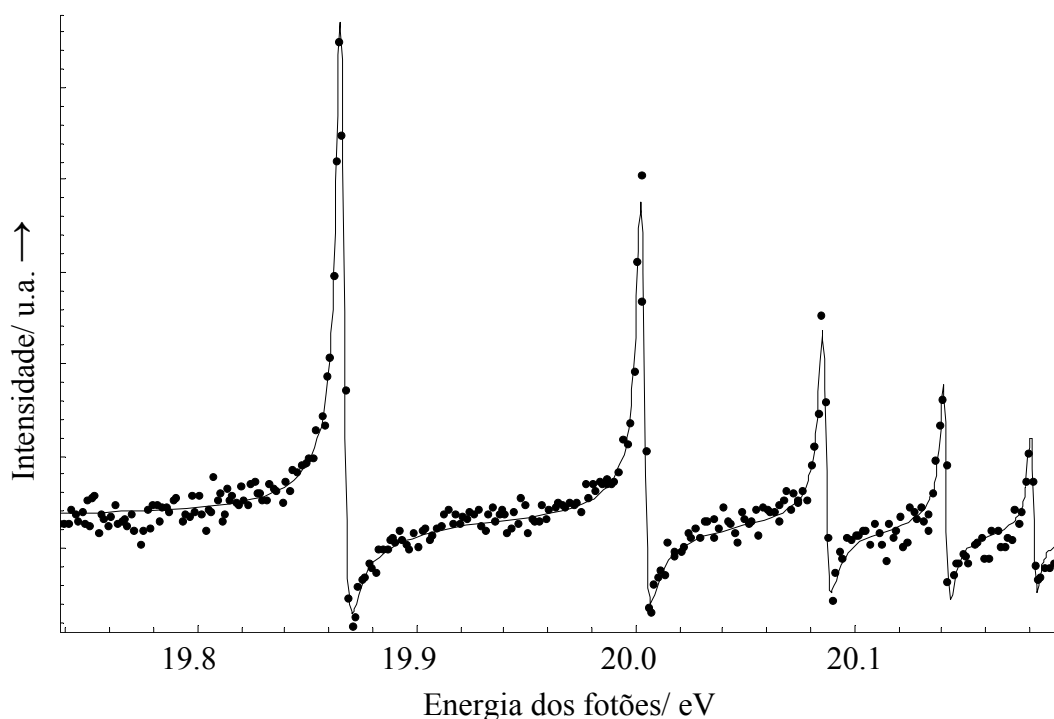


Figura 5.14 – Ajuste do contorno de ressonância de Fano (linha contínua) aos dados experimentais (pontos) para as ressonâncias autoionizantes com $n = 6, 7, 8, 9$ e 10 .

A Figura 5.14 mostra os ajustes dos valores experimentais para as ressonâncias com $n = 6, 7, 8, 9$ e 10 .

A intensidade do oscilador discreto nas ressonâncias é calculada usando a expressão [184]:

$$f = \frac{mc^2}{2e^2} \sigma_c \rho^2 \Gamma q^2 \quad \text{Eq. 5.7}$$

A intensidade do oscilador pode ser expressa numa escala absoluta, usando como referência o valor da secção eficaz σ_c de 11 Mb (1 Mb = 1 Mega-barn = 10^{-18} cm²) para $n = 5$, obtido dos cálculos de multiconfiguração de Hartree-Fock com fotões de energia a 18.6 eV, por Schaphorst *et al.* [¹⁸⁵].

Os valores de Γ , q , ρ^2 e f são registados na Tabela 5.2 para as ressonâncias autoionizantes de $n = 5$ a $n = 10$. Os resultados apresentados para a ressonância $5p$ são, dentro do erro experimental, concordantes com os de referência [¹⁸⁵]. O valor de ρ^2 é aproximadamente igual para as ressonâncias autoionizantes, como suposto para os elementos da série de Rydberg com um valor de defeito quântico (δ) aproximadamente constante [^{20,184}]. Um comportamento semelhante é esperado para o valor de q . Experimentalmente o valor de q torna-se mais negativo de $n = 3$ a $n = 7$, levando em consideração os valores de -1.60 e -1.70 obtidos por Schaphorst *et al.* [¹⁸⁵], respectivamente, para as ressonâncias $3p$ e $4p$. Nas ressonâncias autoionizantes com $n > 7$ o valor de q torna-se menos negativo, podendo considerar-se constante dentro do erro experimental.

Tabela 5.2 – Características das ressonâncias autoionizantes no processo $N^+(^3P) \leftarrow N^* \leftarrow N(^4S)$ com $n \geq 5$: largura (Γ), parâmetros de forma de risca (q e ρ^2) e intensidade do oscilador (f).

	Γ (meV)	q	ρ^2 ($\times 10^2$)	f ($\times 10^3$)	Γn^{*3} ($\times 10^2$)
$5p$ [¹⁸⁵]	4.4 ± 0.3	-1.9 ± 0.3	65 ± 15	1.6 ± 0.6	37.3 ± 2.5
$5p$	4.77 ± 0.15	-1.85 ± 0.08	62.1 ± 1.9	1.59 ± 0.15	40.1 ± 1.3
$6p$	2.60 ± 0.15	-2.07 ± 0.10	56.5 ± 3.0	0.99 ± 0.12	40.5 ± 2.4
$7p$	1.80 ± 0.15	-2.22 ± 0.10	61.6 ± 4.9	0.86 ± 0.13	47.1 ± 3.9
$8p$	1.19 ± 0.27	-1.84 ± 0.14	55.8 ± 12.0	0.35 ± 0.12	47.9 ± 10.9
$9p$	0.89 ± 0.39	-1.58 ± 0.16	61.9 ± 25.1	0.22 ± 0.14	52.0 ± 22.8
$10p$	0.62 ± 0.59	-1.31 ± 0.19	81.0 ± 66.6	0.14 ± 0.17	51.2 ± 48.7

A determinação da largura natural das ressonâncias, Γ , exige a prévia determinação dos valores do defeito quântico, δ_n . Neste trabalho usamos os valores de defeito quântico obtidos por Schaphorst *et al.* [¹⁸⁵], pela aplicação da equação de Rydberg (ver Capítulo 2):

$$E_n = EI - \frac{R}{(n - \delta_n)^2} \quad \text{Eq. 5.8}$$

onde EI representa a energia de ionização do estado iônico, para o qual convergem os membros da série de Rydberg [$N^+(\text{S})$], e R a constante de Rydberg.

O valor médio de separação em energia, N_n , entre duas ressonâncias adjacentes, pode ser determinado pela expressão [20]:

$$N_n = \frac{1}{2}(E_{n+1} - E_{n-1}) = R \frac{2(n - \delta_n)}{[(n - \delta_n)^2 - 1]^2} \quad \text{Eq. 5.9}$$

sendo E_n a energia da ressonância relativa ao nível n . Então, a dependência de N_n do número quântico n é dada por:

$$N_n \propto 1/(n - \delta_n)^3 \quad \text{Eq. 5.10}$$

O mesmo procedimento permite obter uma relação entre a largura de sucessivas riscas de uma série de Rydberg:

$$\Gamma_n = R \frac{2(n - \delta_n)}{[(n - \delta_n)^2 - 1]^2} \bar{\Gamma} \quad \text{Eq. 5.11}$$

onde $\bar{\Gamma} = \Gamma(n - \delta_n)^3$ representa a razão entre a largura de cada risca e a separação das riscas adjacentes. Em geral, esta razão é constante para toda a série e é designada por largura de risca reduzida [20]. No entanto, para $n > 250$ a existência de qualquer campo eléctrico, embora de baixa intensidade, na região de ionização, é suficiente para provocar uma mistura de l e m_l , contribuindo para o alongamento do tempo de vida do estado ressonante ou seja diminuição de $\bar{\Gamma}$ [189].

Na Tabela 5.2 estão registados os valores de $\bar{\Gamma} = \Gamma n^{*3}$, onde $n^* = n - \delta_n$. O valor de $\bar{\Gamma}$, dentro do erro experimental, é aproximadamente constante para todas as ressonâncias. Este comportamento era esperado [184,189], pois os valores de n são muito inferiores aos valores para os quais ocorre alongamento do tempo de vida dos estados de Rydberg.

5.3.3 Conclusões

Para os membros das ressonâncias autoionizantes $N^*[2s2p^3(^5S) np](^4P) \leftarrow N(^4S)$ com $n \geq 5$ determinamos os parâmetros de contorno de risca q e ρ^2 , a largura natural Γ e as intensidades discretas do oscilador f . Os parâmetros calculados para a ressonância $5p$ apresentam boa concordância com os valores experimentais obtidos em estudos anteriores do azoto atômico. No presente trabalho observamos que os parâmetros ρ^2 e Γn^{*3} têm valores aproximadamente constantes para todos os membros da série de ressonâncias autoionizantes, enquanto que, o parâmetro q não tem comportamento constante.

O presente estudo de fotoionização do azoto atômico faz parte do trabalho publicado na referência [190].

5.4 Fotoionização dos radicais OH e OD

Nos últimos 30 anos o radical hidróxido, OH, tem sido um dos hidretos diatômicos mais estudados devido à sua importância para o conhecimento dos processos físico-químicos da atmosfera terrestre [191], processos de combustão [192] e do meio interestelar [193].

Durante este período, OH tem sido enfatizado por vários trabalhos teóricos e experimentais. Particularmente, a caracterização da sua estrutura electrónica tem sido o motivo central de vários estudos teóricos [194,195,196] e experimentais envolvendo a interacção com radiação de ultravioleta [197-204].

A configuração electrónica do estado fundamental do OH e OD é $(2s\sigma)^2(2p\sigma)^3(2p\pi)^3, X^2\Pi$, onde cada orbital molecular $2p\pi$ consiste numa orbital molecular $O2p\pi$ de carácter não ligante e a orbital ligante $2p\sigma$ tem as contribuições das orbitais atómicas: H $1s$ e O $2p\sigma$. A fotoionização da orbital molecular de valência $2p\pi$ conduz à formação dos estados iónicos $X^3\Sigma^-, a^1\Delta$ e $b^1\Sigma^+$ com energias de ionização adiabáticas, respectivamente, de 13.01, 15.17 e 16.61 eV [197]. Devido ao carácter não ligante da orbital $2p\pi$, as curvas de energia potencial destes estados iónicos são muito semelhantes às do estado fundamental neutro. A ionização de $(2p\sigma)^{-1}$ produz os estados iónicos $A^3\Pi$ e $c^1\Pi$, respectivamente, com energias de ionização adiabáticas a 16.48 e 18.30 eV [197].

As medidas de fotoabsorção na região de 6.80-10.80 eV foram realizadas por Douglas [198], Viney [199] e Nee *et al.* [200].

Os espectros de fotoelectrões de OH e OD foram registados com radiação de He I por Katsumata *et al.* [201] e mais tarde por van Lonkhuyzen *et al.* [197]. No primeiro destes estudos [201] a reacção $H/D + NO_2$ foi usada para produzir OH e OD, e neste, foram observadas a primeira e a segunda banda de OH e OD, mas as bandas de mais alta energia de ionização não puderam ser identificadas devido à sobreposição com as bandas dos produtos das reacções secundárias. No segundo estudo por espectroscopia de fotoelectrões [200], o OH e OD foram produzidos na reacção de $F + H_2O/D_2O$, e neste caso, foram observadas quatro das cinco bandas esperadas para o OH e OD.

Pouca informação existe relativamente aos estados de autoionização do OH e OD. O espectro de absorção de ultravioleta para energias acima de 10.30 eV tem baixa resolução e os

estados ressonantes acima da primeira energia de ionização foram apenas observados por espectrometria de massa dos iões produzidos por fotoionização [202,203]. No trabalho de Dehmer [202], no qual se utilizaram fótons no intervalo de 13.00-16.50 eV, apenas foi identificada uma série de Rydberg convergindo para o segundo limiar de ionização ($a^1\Delta$). As bandas associadas com a excitação para outros estados de Rydberg não foram identificadas. Cutler *et al.* [203] repetiram este trabalho no OH, em condições de mais alta resolução, em Wisconsin [181], no intervalo de energia dos fótons de 13.00-18.20 eV, numa tentativa de identificação das ressonâncias não atribuídas por Dehmer [202]. Nesse estudo [203], duas novas séries de Rydberg foram identificadas, convergindo para o terceiro e quarto limiar de ionização, correspondendo, respectivamente, aos estados iónicos $b^1\Sigma^+$ e $A^3\Pi$, e a estrutura rotacional associada com a transição $\text{OH}^*(a^1\Delta, 3d, \nu') \leftarrow \text{OH}(X^2\Pi, \nu'' = 0)$ foi registada, embora não tenha sido feita a sua interpretação. Também neste estudo, foram observados os componentes $\nu' = 0, 1, \text{ e } 2$ da absorção $\text{OH}^*(A^3\Pi, 3d, \nu') \leftarrow \text{OH}(X^2\Pi, \nu'' = 0)$. Para valores mais elevados do número quântico principal ($n = 4$ a 8), apenas, foram identificados os componentes $\nu' = 0 \leftarrow \nu'' = 0$, mas as posições dos outros estados de vibração foram sugeridas com base nos resultados prévios de espectroscopia de fotoelectrões de ultravioleta (i.e., para cada n foram sugeridas as posições $\nu' = 1, 2 \leftarrow \nu'' = 0$) [203].

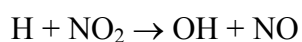
O grupo de Southampton realizou anteriormente estudo de espectroscopia de fotoelectrões dos radicais OH e OD [204] usando radiação de sincrotrão em Daresbury [170]. Nos espectros de estado iónico constante (EIC) da primeira e segunda banda de fotoelectrões do OH e OD foram observados estados de Rydberg que fazem parte das séries que convergem respectivamente, para o segundo e terceiro limiar de ionização, $a^1\Delta$ e $A^3\Pi$.

Beneficiando das condições de maior intensidade de fluxo de fótons e da menor largura de banda da fonte de fótons da estação de trabalho 4.2 do sincrotrão Elettra [73], relativamente às fontes de radiação usadas nos estudos de fotoionização de OH anteriores, este trabalho tem a pretensão de re-investigar o processo ressonante $\text{OH}^*(a^1\Delta, nd) \leftarrow \text{OH}(X^2\Pi)$, por forma, a complementar a informação conhecida para esta série de Rydberg.

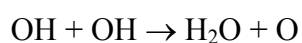
5.4.1 Condições experimentais

No estudo de fotoionização da espécie OH utilizou-se a radiação de ultravioleta de vácuo da estação de trabalho 4.2 da fonte de sincrotrão Elettra [73].

Os radicais OH são produzidos por reacção rápida de hidrogénio atómico com dióxido de azoto:



Os átomos de hidrogénio são produzidos num sistema de introdução em pirex revestido com ácido fosfórico, por descarga de microondas sob um fluxo constante de uma mistura de H₂ e He [204]. O dióxido de azoto é adicionado à mistura H₂/H/He, aproximadamente 3 cm acima do feixe de fotões, usando um tubo interior ao sistema de introdução com 3 mm de diâmetro interior (ver Figura 3.4). Experiências preparatórias foram realizadas em Southampton, com a fonte de He I, para determinar as pressões parciais e a distância de mistura (distância entre a extremidade inferior do tubo interior do reactor e o feixe de fotões – ver Capítulo 2) mais adequadas, para maximizar as intensidades das bandas OH, relativamente às bandas das reacções secundárias:



As condições experimentais deste trabalho são semelhantes às usadas no estudo do oxigénio atómico (ver secção 5.2.1), nomeadamente, os espectros de EIC são medidos a $\theta = 0^\circ$ e 60° .

5.4.2 Resultados e discussão

A Figura 5.15 mostra o espectro de fotoelectrões obtido no sincrotrão Elettra a 21.22 eV, para a reacção de H + NO₂, com a descarga H₂/He ligada e desligada. Os espectros obtidos apresentam boa concordância com os previamente registados por Katsumata *et al.* [201] e pelo grupo de Southampton [204].

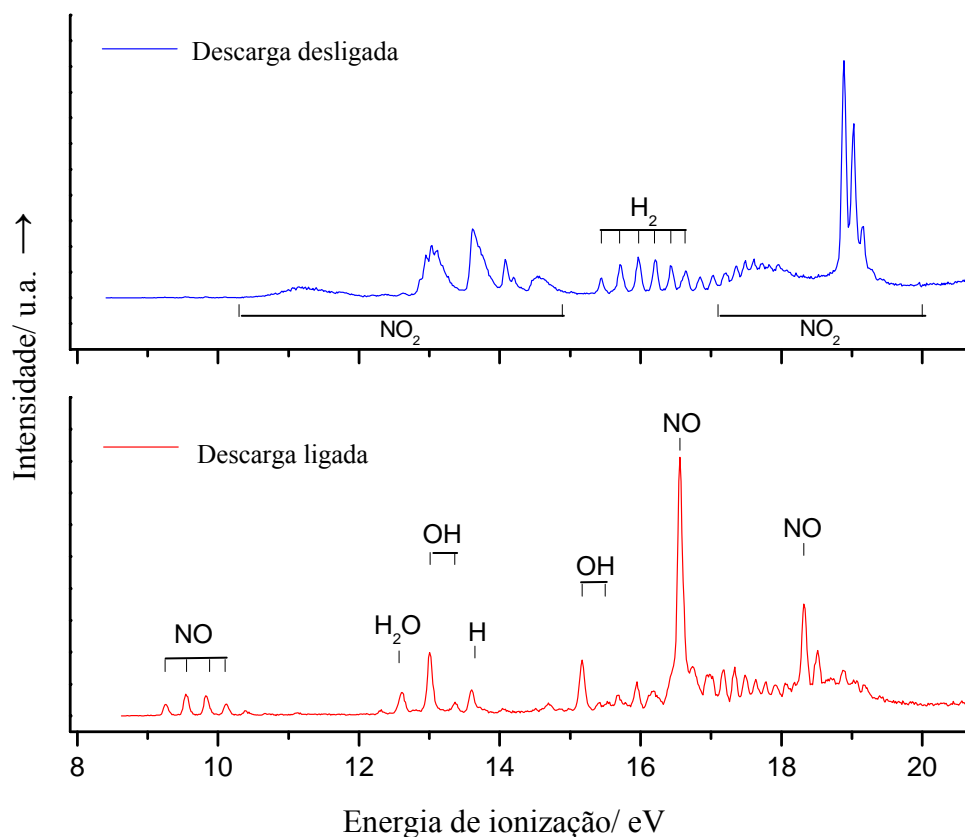


Figura 5.15 – Espectros de fotoelectrões registados a 21.22 eV após a reacção de $\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$, com a descarga ligada e desligada.

O espectro da Figura 5.15 com a descarga ligada, mostra que a produção de átomos de hidrogénio é suficientemente elevada para consumir quase na totalidade o NO_2 , e isso torna possível uma identificação clara das bandas de OH sem problema de sobreposição com o NO_2 residual. Neste espectro, com a descarga ligada, além das bandas de OH são identificadas as bandas de H_2 , H, NO e H_2O provenientes das reacções secundárias. As duas bandas de fotoelectrões de OH com energias de ionização adiabáticas a 13.01 eV e 15.17 eV correspondem, respectivamente, aos processos $\text{OH}^+(X^3\Sigma^-, v^+ = 0) \leftarrow \text{OH}(X^2\Pi, v'' = 0)$ e $\text{OH}^+(a^1\Delta, v^+ = 0) \leftarrow \text{OH}(X^2\Pi, v'' = 0)$. A intensidade das bandas de OH^+ é maximizada relativamente à das bandas de H_2O , a 12.62 eV (por optimização da distancia de mistura e das pressões parciais dos precursores), de forma a ser observada a primeira componente vibracional de cada banda de OH (e evitando a presença das bandas de NO_2).

Espectros de EIC são adquiridos para o processo de fotoionização de $\text{OH}^+(X^3\Sigma^-, v^+ = 0) \leftarrow \text{OH}(X^2\Pi, v'' = 0)$, que é a componente vibracional mais intensa da primeira banda, e estes espectros são comparados com os obtidos anteriormente no sincrotrão de Daresbury [204]. No espectro de EIC não é possível distinguir bandas de diferentes espécies que tenham a mesma

energia de ionização. Portanto, se existirem átomos ou moléculas com energias de ionização muito próxima das de OH isso pode provocar o aparecimento, no espectro de EIC de OH, de bandas não directamente relacionadas com este hidreto. Para analisar as possíveis contaminações do espectro de EIC do OH, o grupo de Southampton, realizou em Daresbury, medidas de EIC isoladamente para cada uma das espécies presentes no espectro de EFU, para o estado iónico a 13.10 eV, e concluiu-se que o NO tem contribuição significativa para os espectros de EIC do OH [204]. A banda devida ao NO é assinalada com um asterisco (*) nos espectros da Figura 5.16 e Figura 5.17.

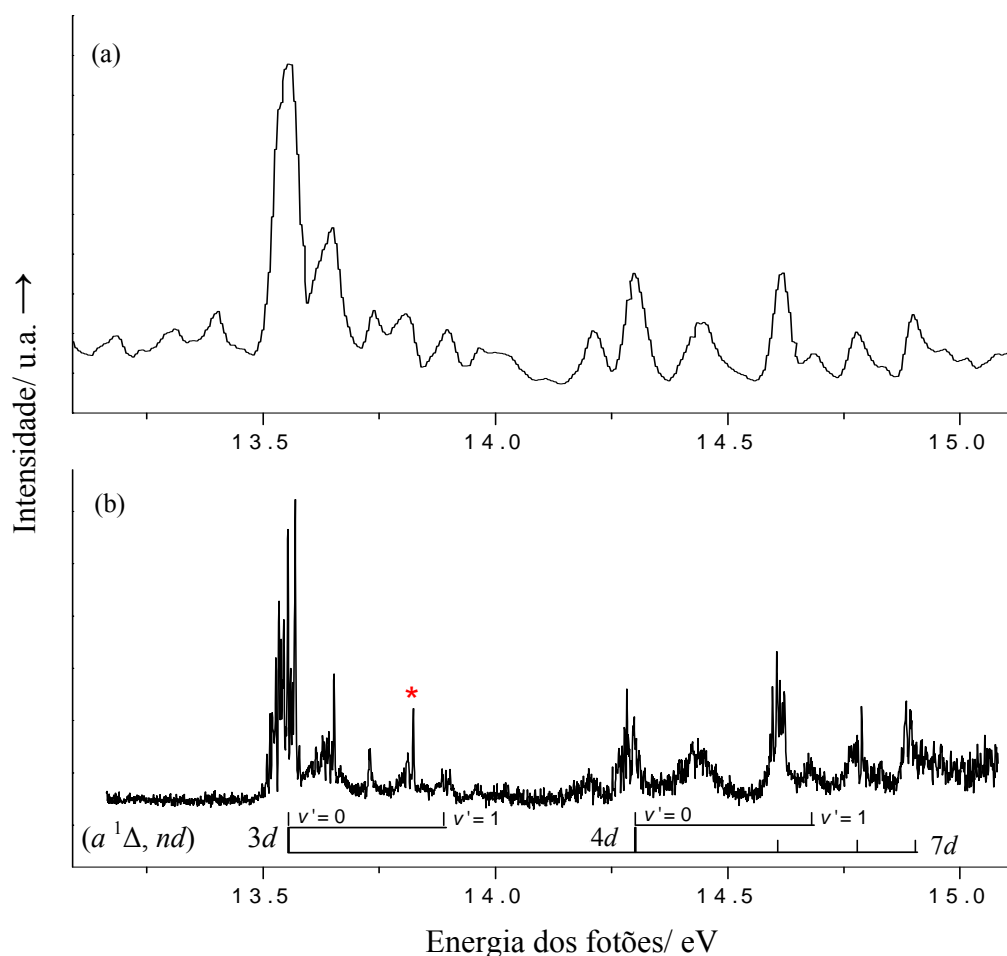


Figura 5.16 – Espectros de EIC registados a $\theta = 60^\circ$ da ionização $\text{OH}^+(X^3\Sigma^-, v^+ = 0) \leftarrow \text{OH}(X^2\Pi, v'' = 0)$ com fótons de 13.05-15.05 eV: a) em Daresbury e b) na estação de trabalho 4.2 no Elettra. A banda assinalada com * é relativa ao NO. São indicadas as posições dos estados de Rydberg $\text{OH}^*(a^1\Delta, nd)$.

Nas Figuras 5.16 a 5.18 são apresentados os espectros de EIC adquiridos para a ionização do $\text{OH}^+(X^3\Sigma^-, v^+ = 0) \leftarrow \text{OH}(X^2\Pi, v'' = 0)$ no intervalo de energias dos fótons de 13.10 a 15.10 eV, com $\theta = 60^\circ$ relativamente ao eixo de polarização da radiação. Os espectros

correspondentes de OD também foram medidos, tendo sido usada a reacção de $D + NO_2$ para preparar OD. Os espectros de OD são consistentes, relativamente aos estados excitados, com as atribuições de números quânticos principais e vibracionais apresentadas nos espectros das Figuras 5.16 e 5.17. No entanto, o envelope rotacional de OD é menos resolvido do que o mostrado para as bandas (a), (b) e (c) da Figura 5.17, porque a constante rotacional dos estados excitados de OD^* é inferior a dos correspondentes estados OH^* , como se pode ver na Figura 5.19.

O espectro mostrado na Figura 5.16 apresenta boa concordância com o obtido anteriormente em Daresbury [204], no entanto, melhor resolução é alcançada no presente trabalho, tornando visível a estrutura rotacional nas componentes vibracionais. Exemplo disso, é a vista expandida no intervalo de energia de fotões de 13.45 a 14.00 eV apresentada na Figura 5.17, onde as características da estrutura rotacional são resolvidas para os estados de Rydberg de autoionização $OH^*(a^1\Delta, 3d)$, com uma resolução de 2 meV.

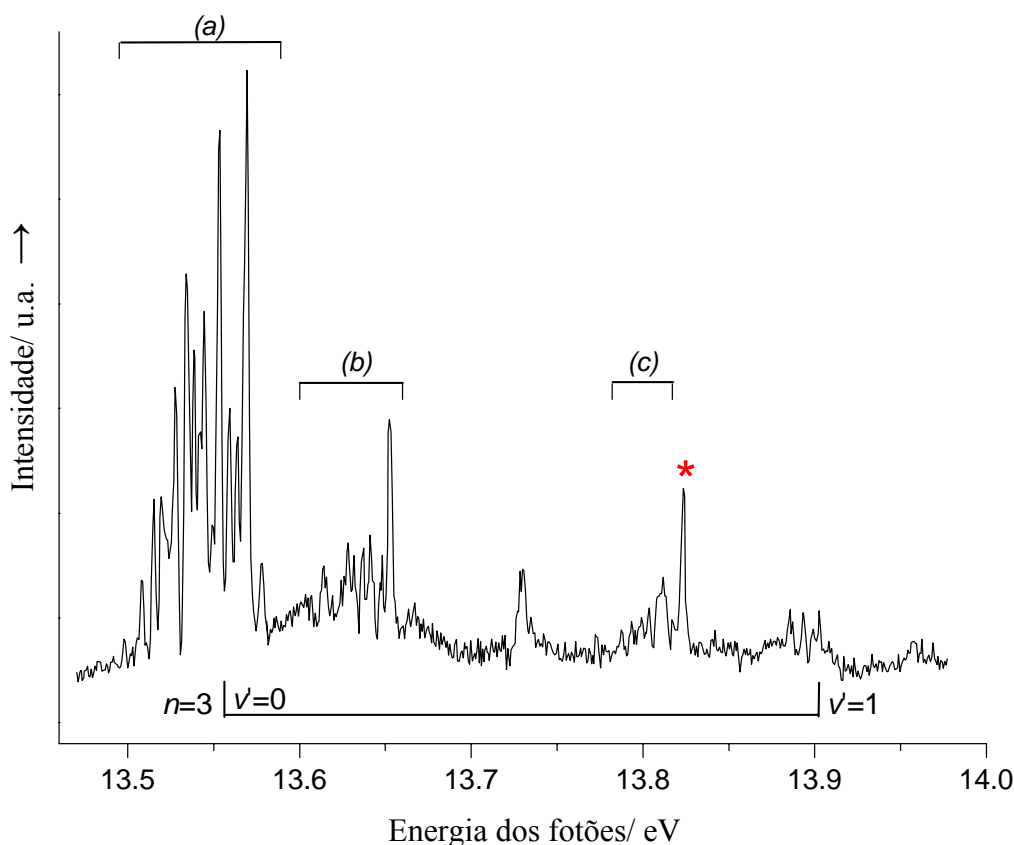


Figura 5.17 – O espectro de EIC para a ionização $OH^+(X^3\Sigma^-, v^+ = 0) \leftarrow OH(X^2\Pi, v'' = 0)$ com fotões de energia no intervalo 13.45-14.00 eV registado a $\theta = 60^\circ$. A banda assinalada com * é atribuída à autoionização de NO.

Nas Figura 5.18 e Figura 5.19 comparam-se os espectros obtidos neste trabalho com os observados por EMF, medidos, respectivamente, por Dehmer [202] e Cutler *et al.* [203]. A concordância entre o presente trabalho e os estudos anteriores é boa.

Todas as características da estrutura rotacional resolvida são atribuídas à autoionização por via dos estados de Rydberg $\text{OH}^*(a\ ^1\Delta, 3d)$, tomando como referência os estudos experimentais anteriores [202-204]. Todavia, a estrutura rotacional mostrada na Figura 5.17 não se encontra atribuída em qualquer estudo anterior. No desdobramento de spin-orbita do estado $X\ ^2\Pi$ do OH, o estado $^2\Pi_{1/2}$ situa-se 17 meV acima do estado $^2\Pi_{3/2}$ [205] com uma população relativa de 51% a 300 K. Assim, dentro das condições experimentais, é de esperar que a ionização de OH ocorra, igualmente, de ambos os componentes spin-orbita do estado fundamental e que a população de Boltzmann dos níveis rotacionais, originada para cada um daqueles componentes, seja semelhante à temperatura de 300 K.

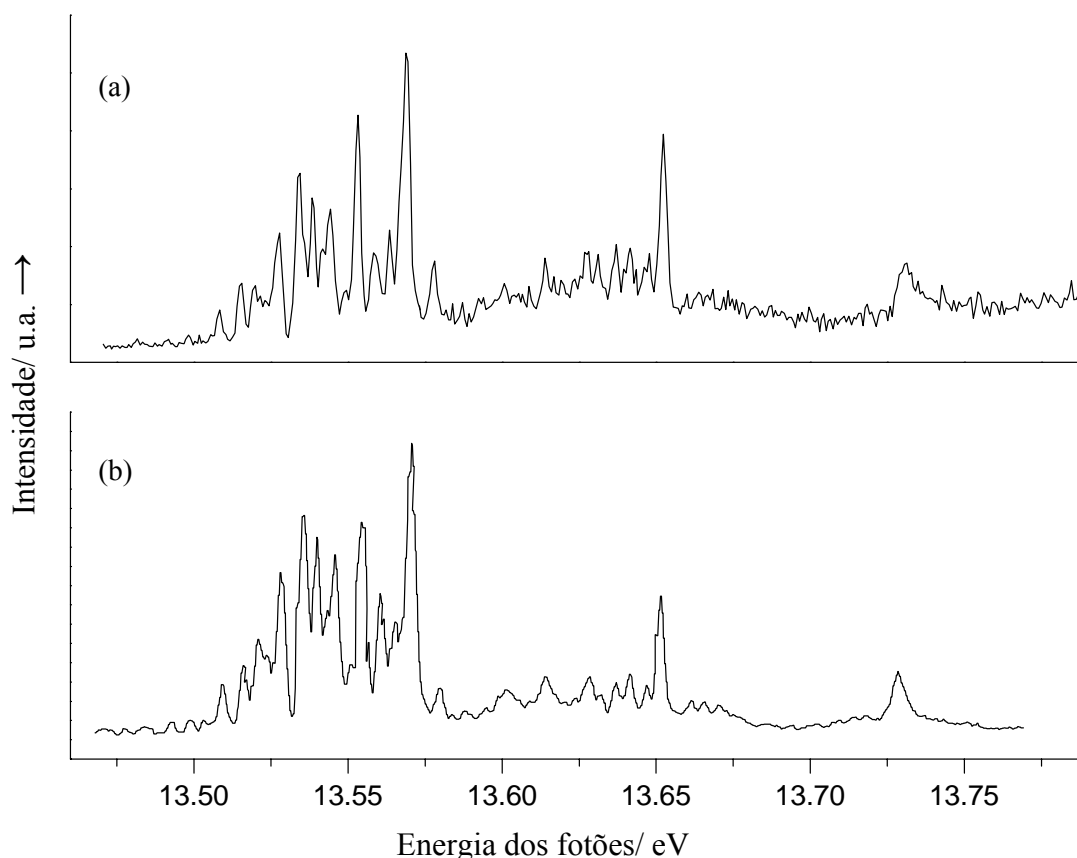


Figura 5.18 – Comparação de: a) espectro EIC para a ionização $\text{OH}^+(X\ ^3\Sigma^+, v^+ = 0) \leftarrow \text{OH}(X\ ^2\Pi, v'' = 0)$ com os fótons de energia no intervalo 13.45-13.80 eV com b) espectro de espectrometria de massa por fotoionização obtido por Dehmer [202].

A estrutura mostrada na Figura 5.17 é devida às transições $\text{OH}^+(a\ ^1\Delta, 3d, v'' = 0, J') \leftarrow \text{OH}(X\ ^2\Pi_{1/2, 3/2}, v'' = 0, J'')$, excepto, a banda assinalada com asterisco (*) que é relativa à

autoionização de NO e a banda a 13.73 eV que é atribuída ao OH^+ , com base nas referências [202,203]. No entanto, a banda OH^+ a 13.73 eV não está associada com nenhum dos envelopes rotacionais designados por (a), (b) e (c) na Figura 5.17. Nesta figura, observa-se que a estrutura rotacional é mais intensa e numerosa para a radiação de mais baixa energia.

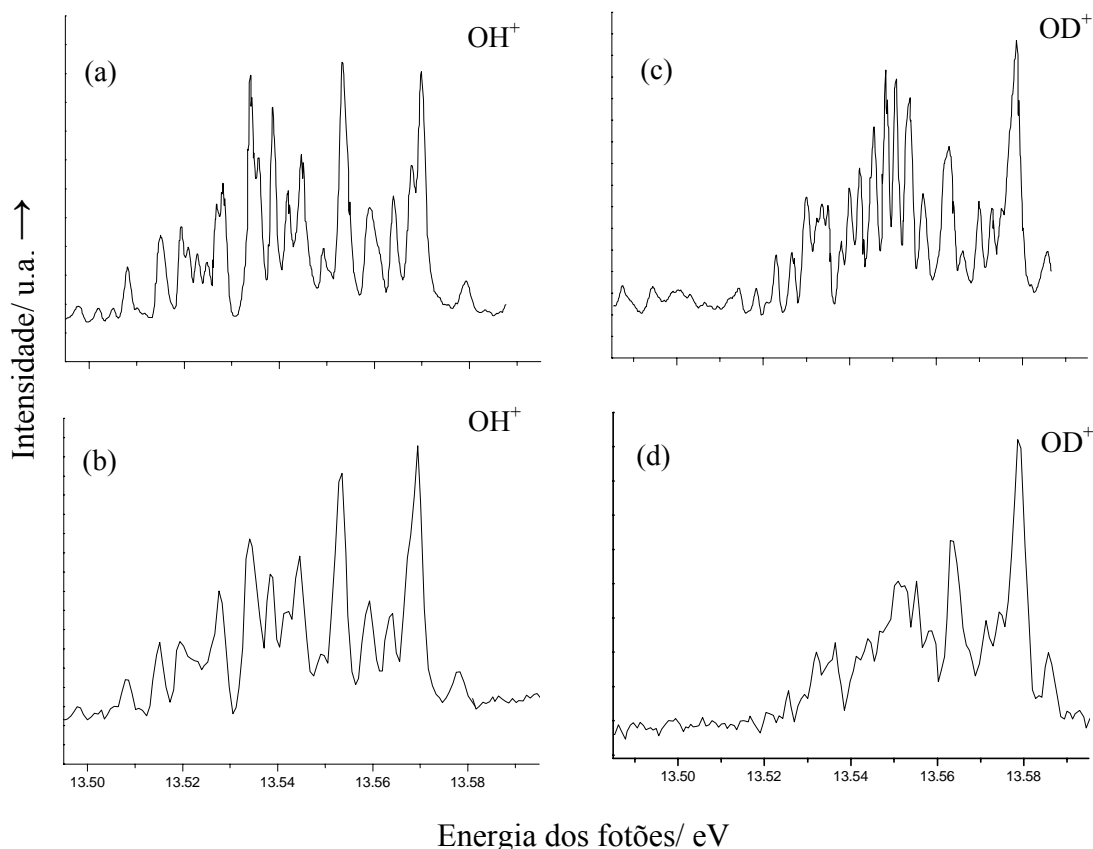
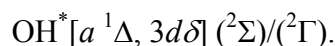
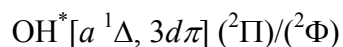
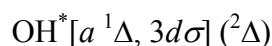


Figura 5.19 – Comparação de: a) espectro de massa por fotoionização de OH obtido da referência [203] com b) espectro de EIC para a ionização $\text{OH}^+(X^3\Sigma^-, \nu^+ = 0) \leftarrow \text{OH}(X^2\Pi, \nu'' = 0)$ com os fótons de energia no intervalo 13.50-13.60 eV. Comparação de: c) espectro de massa por fotoionização de OD obtido na referência [203] com d) espectro de EIC para a ionização $\text{OD}^+(X^3\Sigma^-, \nu^+ = 0) \leftarrow \text{OD}(X^2\Pi, \nu'' = 0)$ com os fótons de energia no intervalo 13.50-13.60 eV.

O estado de Rydberg de $\text{OH}^*(a^1\Delta, 3d)$ é esperado originar os componentes $(a^1\Delta, 3d\sigma)$, $(a^1\Delta, 3d\pi)$ e $(a^1\Delta, 3d\delta)$ de simetria $C_{\infty v}$. Estes componentes estão associados aos seguintes estados:



De acordo com as regras de selecção para uma transição dipolar, apenas são permitidas as transições seguintes ${}^2\Sigma \leftarrow {}^2\Pi$, ${}^2\Pi \leftarrow {}^2\Pi$ e ${}^2\Delta \leftarrow {}^2\Pi$ (ver Capítulo 2). Considerando estas regras de selecção, as orbitais de Rydberg $3d$ e $4s$ do OH (OD) têm características do oxigénio, e por isso os valores dos defeitos quânticos do oxigénio molecular ^[206,207] $[ns\sigma = 1.06, nd\sigma = 0.18, nd\pi = 0.11, nd\delta = 0.02]$ podem ser usados para determinar a segunda energia de ionização adiabática do OH e para calcular as energias de excitação do estado OH($X^2\Pi$) como mostrado de seguida:

Energia de excitação (EnEx) do estado $[\sigma^2 \pi^2 {}^1\Delta, 4s\sigma]$ (${}^2\Delta$) é 13.60 eV,

EnEx para o estado $[\sigma^2 \pi^2 {}^1\Delta, nd\delta]$ (${}^2\Sigma$) é 13.64 eV,

EnEx para o estado $[\sigma^2 \pi^2 {}^1\Delta, nd\pi]$ (${}^2\Pi$) é 13.54 eV,

EnEx para o estado $[\sigma^2 \pi^2 {}^1\Delta, nd\sigma]$ (${}^2\Delta$) é 13.46 eV.

Estas energias de excitação sugerem uma atribuição das bandas $3d$ como ${}^2\Delta < {}^2\Pi < {}^2\Sigma$, correspondendo à relação (a) < (b) < (c) das bandas mostradas na Figura 5.17. No entanto, os valores do defeito quântico são apenas utilizados como elementos orientadores de determinação do estado excitado, pois eles são obtidos com os valores do oxigénio molecular e não são exactos para o OH. Além disso, as transições para o estado $3d$ devem ser mais intensas do que as transições para o estado de Rydberg $4s$. Isto deve-se ao facto dos estados de Rydberg s como têm densidades electrónicas mais elevadas próximo do *core* serem mais propícios à dissociação do que os estado de Rydberg d e, aos momentos de transição para os estados de Rydberg ns serem menores do que para os estados de Rydberg $(n-1)d$.

A simulação das intensidades das riscas rotacionais (IRR) da estrutura rotacional foi efectuada em Southampton ^[208,209,210,211]. Na Figura 5.20 (lado esquerdo), o envelope da primeira banda experimental, a ~ 13.55 eV, é comparado com o resultado do cálculo das intensidades das riscas rotacionais para as transições ${}^2\Pi \leftarrow {}^2\Pi$, ${}^2\Delta \leftarrow {}^2\Pi$ e ${}^2\Sigma \leftarrow {}^2\Pi$ (lado direito da figura). Estes cálculos foram realizados assumindo uma temperatura rotacional de 300 K, uma largura de linha de 15 cm^{-1} ($\sim 2 \text{ meV}$) e usando as regras de acoplamento de Hund do caso a) para os estados ${}^2\Pi$ e ${}^2\Delta$, e caso b) para o estado ${}^2\Sigma$.

A comparação dos envelopes de IRR com o envelope experimental da Figura 5.20, mostra que a região abrangida pelo envelope experimental, 0.08 eV, é aproximadamente igual ao valor obtido nas simulações. Embora o ajuste dos valores calculados com os valores experimentais seja moderado, verifica-se que o envelope experimental, na Figura 5.20, com

energia de excitação a ~ 13.55 eV apresenta melhor ajuste com a transição simulada ${}^2\Pi \leftarrow {}^2\Pi$. A segunda banda a ~ 13.66 eV apresenta ajuste razoável com a transição ${}^2\Delta \leftarrow {}^2\Pi$ e a terceira banda a ~ 13.81 eV deve estar associada com a transição ${}^2\Sigma \leftarrow {}^2\Pi$. Com estas atribuições o valor de defeito quântico pode ser calculado como $nd\sigma = 0.01$, $nd\pi = 0.08$, $nd\delta = -0.16$ para os estados excitados com a seguinte ordem relativa ${}^2\Pi < {}^2\Delta < {}^2\Sigma$.

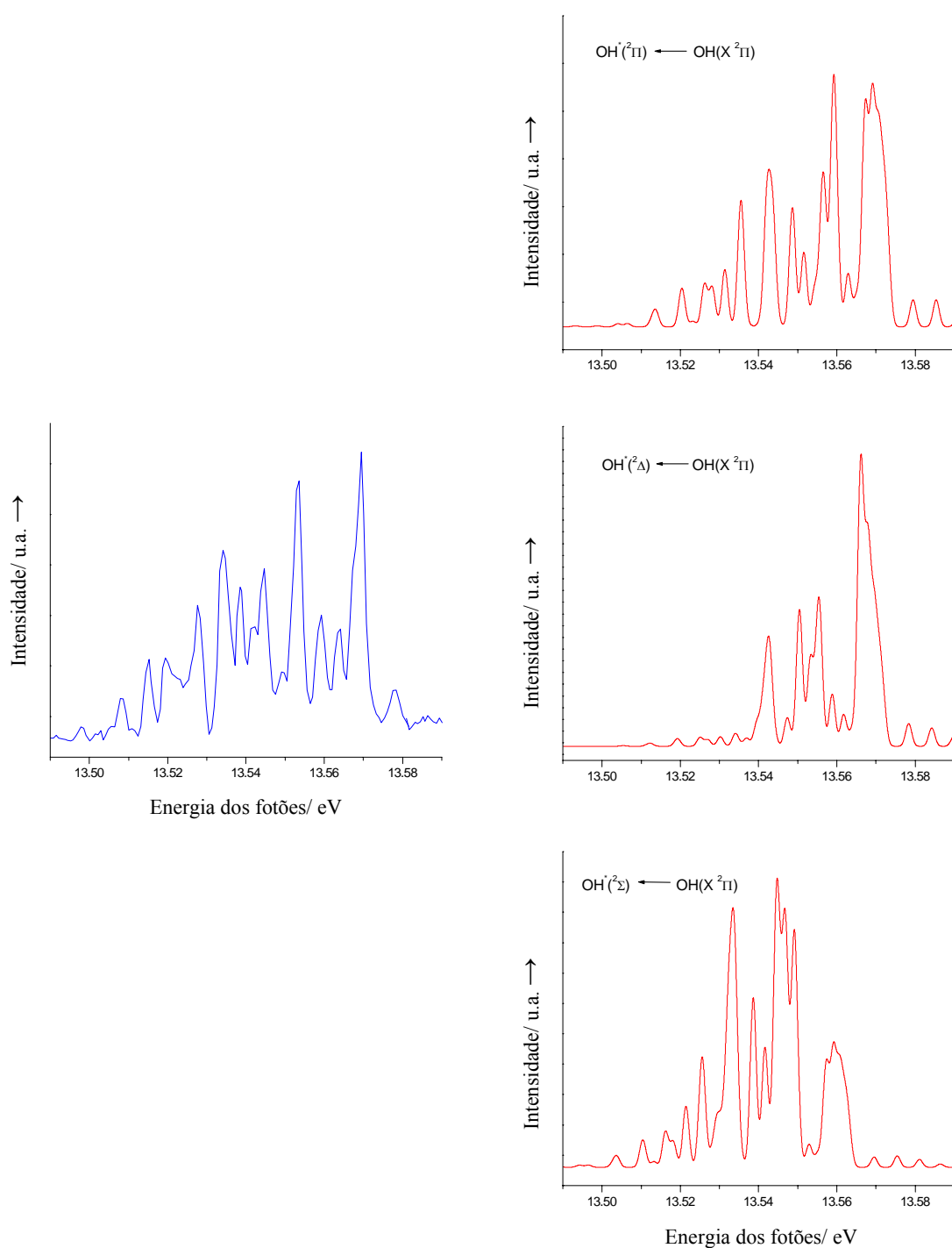


Figura 5.20 – Comparação dos resultados do cálculo de intensidade das riscas rotacionais (coluna da direita) com a banda experimental a ~ 13.55 eV (espectro do lado esquerdo).

O parâmetro β do processo $\text{OH}^+(X^3\Sigma, \nu^+ = 0) \leftarrow \text{OH}(X^2\Pi, \nu'' = 0)$ obtido com base nos espectros de EIC para fótons de energia no intervalo de 13.48 a 13.85 eV, medidos a 0° e a 60° (ver Figura 5.21), é mostrado na Figura 5.22.

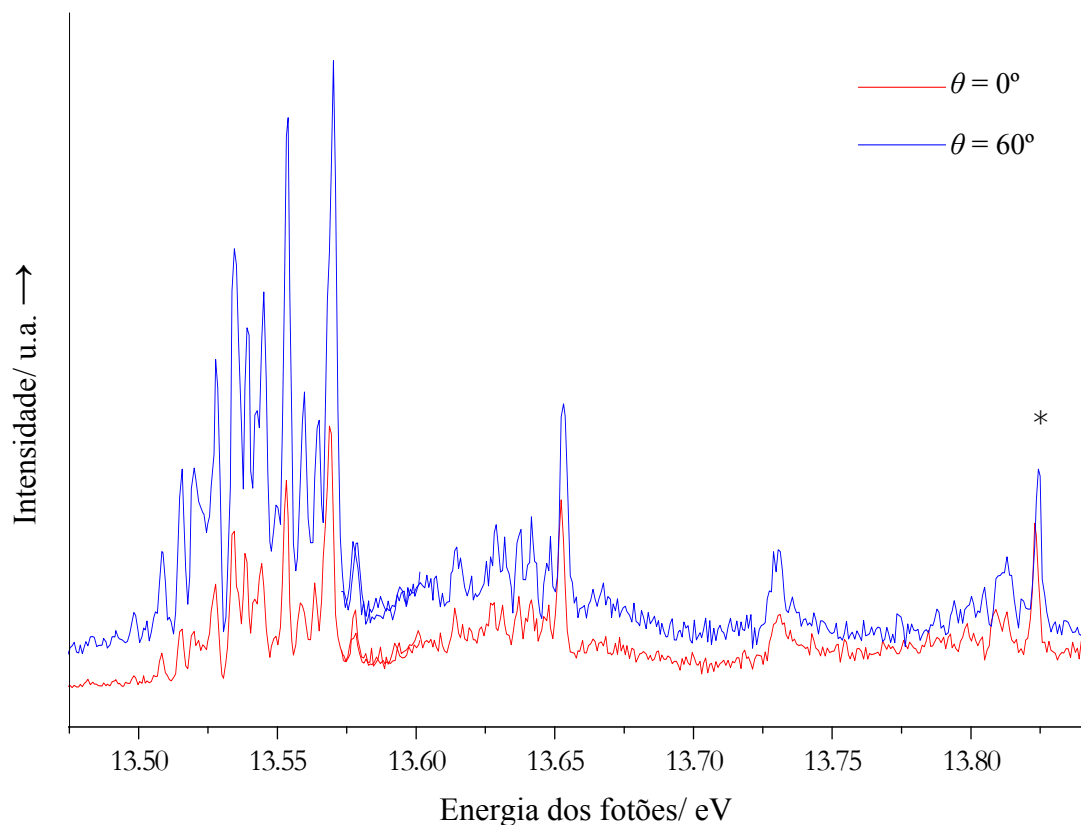


Figura 5.21 – Espectros de EIC da ionização $\text{OH}^+(X^3\Sigma, \nu^+ = 0) \leftarrow \text{OH}(X^2\Pi, \nu'' = 0)$ a $\theta = 0^\circ$ e 60° , para fótons no intervalo de 13.48 a 13.85 eV. A banda assinalada com * é devida à autoionização de NO.

O gráfico do parâmetro β mostrado na Figura 5.22 não evidencia a existência de estrutura, embora o seu valor aumente de -0.7 para -0.1, o que está em acordo com a existência das três bandas anteriormente atribuídas para as transições $\text{OH}^*(a^1\Delta, 3d) \leftarrow \text{OH}(X^2\Pi, \nu'' = 0)$.

A análise dos trabalhos publicados para o NO [212,213,214,215,216,217] mostra que o envelope rotacional da primeira banda observada a $3d$ de $\text{OH}^+(X^3\Sigma^-, \nu^+ = 0) \leftarrow \text{OH}(X^2\Pi, \nu'' = 0)$, no espectro EIC, não pode ser adequadamente simulado usando o método IRR. A razão para isso é a mistura de l 's entre os estados $3d\sigma$ e $4s\sigma$ (ambos fazem aparecer os estados excitados $^2\Delta$ e interactivam um sobre o outro) e o desacoplamento de l entre as componentes dos estados ligados próximos $3d\sigma$ e $3d\pi$ (o desacoplamento de l provoca mistura de estados $^2\Delta$ e $^2\Pi$). Na simulação do envelope rotacional do espectro de EIC estes efeitos não foram considerados, no entanto, admite-se que a resolução experimental neste trabalho não deve ser suficiente para permitir discriminar estes efeitos de correlação electrónica.

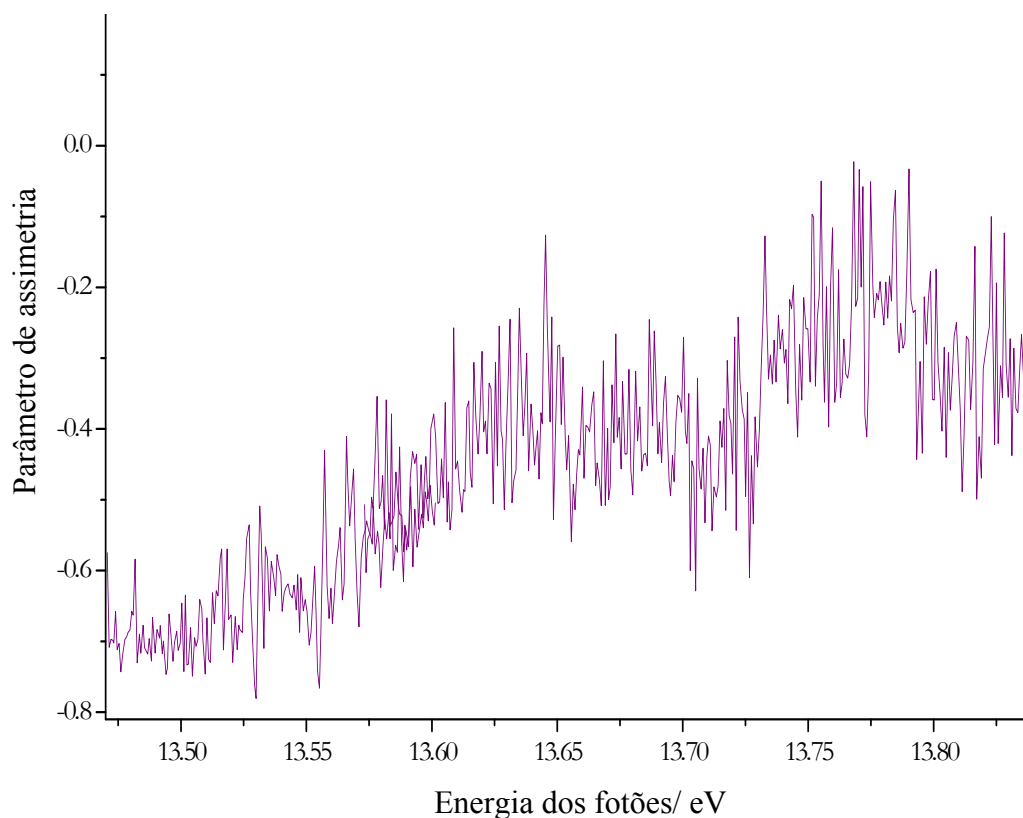


Figura 5.22 – O parâmetro de assimetria β da ionização $\text{OH}^+(X^3\Sigma, \nu^+ = 0) \leftarrow \text{OH}(X^2\Pi, \nu'' = 0)$ para fótons no intervalo de 13.48 a 13.85 eV.

Os estados $[a^1\Delta, 3d\delta] (^2\Sigma)$ não são afectados pela interacção $3d-4s$ e pelo desacoplamento de l (não existem orbitais com simetria $3d\delta$ no *core*) e portanto a banda $\text{OH}^*[a^1\Delta, 3d\delta], (^2\Sigma) \leftarrow \text{OH}(X^2\Pi)$ pode ser simulada pelo cálculos IRR, dentro do caso de acoplamento a) e b) de Hund. Todavia, a banda a 13.81 eV é pouco resolvida no nosso espectro, pelo que, não é possível fazer comparação com os resultados dos cálculos IRR devido à baixa intensidade da banda espectral. Todavia, feitas as considerações anteriores, acreditamos que as atribuições das bandas da Figura 5.17, identificadas por (a), (b) e (c) são respectivamente $\text{OH}^*[(a^1\Delta, 3d), ^2\Pi] \leftarrow \text{OH}(X^2\Pi)$, $\text{OH}^*[(a^1\Delta, 3d), ^2\Delta] \leftarrow \text{OH}(X^2\Pi)$ e $\text{OH}^*[(a^1\Delta, 3d), ^2\Sigma] \leftarrow \text{OH}(X^2\Pi)$.

5.4.3 Conclusões

Em conclusão, o estudo apresentado neste trabalho demonstra a possibilidade de utilização de radiação de sincrotrão para o estudo de espécies com baixos tempos de vida média por espectroscopia de fotoelectrões de ultravioleta e estado iónico constante usando as facilidades da fonte de radiação de sincrotrão Elettra. O tipo de informação que pode ser obtido deste tipo

de estudos é demonstrado por vários exemplos de EFU com resolução angular e EIC para medidas de OH.

Este estudo faz parte da publicação com a referência [¹⁹⁰]

Capítulo 6 Conclusões e perspectivas de futuro

Este trabalho representa uma contribuição para o esclarecimento dos mecanismos de decomposição térmica de moléculas com um grupo azida. Seis moléculas instáveis, azidas, de potencial importância industrial foram caracterizadas: azidoformato de metilo, azidoformato de etilo, azidoacetato de etilo, 2-azidoetanol, 2-azidopropionitrilo e 3-azidopropionitrilo. O estudo destas moléculas compreendeu a sua caracterização à temperatura ambiente e a sua decomposição térmica. A espectroscopia de fotoelectrões de ultravioleta e de espectroscopia de infravermelho, ambas apoiadas por cálculos *ab initio* e DFT, foram as técnicas usadas neste estudo. Neste trabalho, fez-se a identificação dos intermediários e produtos de decomposição térmica e propuseram-se mecanismos de pirólise.

Complementou-se o conhecimento existente da estrutura electrónica de sistemas atómicos e radicais de relevante importância ambiental na atmosfera terrestre e em astrofísica: átomo de azoto, átomo de oxigénio e, radicais OH e OD. Usando radiação de sincrotrão na região abaixo de 35 eV, fez-se a caracterização da secção eficaz parcial de fotoionização e do parâmetro de assimetria destes sistemas.

No futuro próximo, os resultados aqui apresentados de pirólise das azidas deverão ser complementados com estudos experimentais e teóricos de dinâmica dos seus processos de decomposição térmica.

A secção eficaz parcial de fotoionização e o parâmetro de assimetria da primeira banda de algumas azidas poderão ser medidos, por forma, a caracterizar a dinâmica de fotoionização destes compostos.

As estruturas moleculares das azidas, previstas com base nos cálculos, deverão ser verificadas pela técnica de difracção de electrões.

Os seguintes trabalhos iniciados ainda no período desta tese devem prosseguir. O estudo da decomposição térmica de outras azida, 2- e 3-azidopropionato de metilo, deve ser

complementado. Espera-se concluir o estudo experimental da secção eficaz parcial de fotoionização e do parâmetro de assimetria de CF e de NO. A implementação de um novo sistema de pirólise no espectrómetro de fotoelectrões do Cefitec, com possibilidades de aquecimento até 2500 K, é um objectivo a curto prazo.

Referências

- [¹] H. Hertz, *Ann. Phys.* 1887, 31, 983
- [²] A. Einstein, *Ann. Phys.* 1905, 17, 132.
- [³] a) P.V. Auger, *J. de Phys. Radium*, 1925, 6, 205; b) L.G. Parrat, *Rev. Mod. Phys.* 1959, 31, 616.
- [⁴] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrinn, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.E. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg, *Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsal, Ser. IV*, 1967, 20.
- [⁵] F.I. Vilesov, B.L. Kurbatov, A.N. Terenim, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1961, 138 1329.
- [⁶] M.I. Al-Joboury, D.W. Turner, *J. Chem. Phys.* 1962, 37, 3007.
- [⁷] J.H.D. Eland, *Photoelectron spectroscopy*, Butterworths, 1974.
- [⁸] J.W. Rabalais, *Principles of ultraviolet photoelectron spectroscopy*, Wiley-Interscience, New York, 1977.
- [⁹] R.E. Ballard, *Photoelectron spectroscopy and molecular orbital theory*, Adam Hilger, Bristol, 1978.
- [¹⁰] J. Berkowitz, *Photoabsorption, photoionization and photoelectron spectroscopy*, Academic Press, New York, 1979.
- [¹¹] T. Koopmans, *Physica* 1933, 1, 104.
- [¹²] P. Chen, *Photoelectron spectroscopy of radical intermediates*, Ed. C.Y. Ng, T. Baer, I. Powis, John Wiley and Sons Ltd. England, 1994.
- [¹³] J.M. Dyke, A. Morris, N. Jonathan, *Electron spectroscopy: theory, techniques and applications*, V. 3 Academic Press, London, 1979.
- [¹⁴] A.A. Dias, *Fotoionização e adsorção de moléculas instáveis*, Dissertação de Mestrado, FCUL, Lisboa, 1999.
- [¹⁵] S. Patai, *The chemistry of the azido group*, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, 1971.
- [¹⁶] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure*, V. 3, D. van Nostrand Company Inc., New York, 1966.
- [¹⁷] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik* 1927, 84, 457.
- [¹⁸] A.B.F. Duncan, *Rydberg series in atoms and molecules*, Academic Press, New York, 1971.
- [¹⁹] M.B. Robin, *Higher excited states of polyatomic molecules*, Academic Press, New York, 1974.
- [²⁰] U. Fano, J.W. Cooper, *Phys. Rev.* 1965, 137, 1364.
- [²¹] F.B. Dunning, R.F. Stebbings, *Rydberg States of Atoms and Molecules*, Cambridge University Press, Cambridge, 1983.
- [²²] G. Herzberg, *Spectra of diatomic molecules*, D. van Nostrand Company Inc., New Jersey, 1950.
- [²³] P.M. Guyon, I. Nenner, *Appl. Opt.* 1980, 19, 4068.
- [²⁴] K.P. Lawley, R.J. Donovan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1993, 89, 1885.
- [²⁵] R.S. Berry, *J. Chem. Phys.* 1966, 45, 1228.
- [²⁶] A.L. Smith, *J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer* 1970, 10, 1129.
- [²⁷] U. Fano, *Phys. Rev.* 1961, 124, 1866.
- [²⁸] A.L. Smith, *Phil. Trans. Royal Soc. London A* 1970, 268, 169.
- [²⁹] D. Čubrić, A. Wills, J. Comer, P. Hammond, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* 1996, 29, 4151.
- [³⁰] J.M. Hollas, *Modern spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester, 1999.

-
- [³¹] H.G. Kuhn, *Atomic spectra*, Longmans, London, 1964.
- [³²] C.N. Yang, *Phys. Rev.* 1948, 74, 764.
- [³³] S.T. Manson, A.F. Starace, *Rev. Mod. Phys.* 1982, 54, 389.
- [³⁴] J. Cooper, R.N. Zare, *J. Chem. Phys.* 1968, 48, 942.
- [³⁵] H.N. Russel, F.A. Saunders, *Astrophys. J.* 1925, 61, 38.
- [³⁶] D. Hill, S.T. Manson, A.F. Starace, *Phys Rev. Letters* 1974, 32, 971.
- [³⁷] D. Hill, *Phys. Rev. A* 1973, 7, 1976.
- [³⁸] E. Schrödinger, *Ann. Physik* 1926, 79, 361.
- [³⁹] D.R. Hartree, W. Hartree, B. Swirles, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* 1939, 238, 229.
- [⁴⁰] D.R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 1928, 24, 89.
- [⁴¹] V.A. Fock, *Z. Phys.* 1930, 61, 126.
- [⁴²] C.C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 1951, 23, 69.
- [⁴³] W. Pauli, *Z. Physik* 1925, 31, 765.
- [⁴⁴] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 1929, 34, 1293.
- [⁴⁵] J.K.L. MacDonald, *Phys. Rev.* 1933, 43, 830.
- [⁴⁶] R.G. Parr, *Quantum theory of molecular electronic structure*, W.A. Benjamin, New York, 1963.
- [⁴⁷] C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 1960, 32, 179.
- [⁴⁸] W.J. Hehre, L. Radom, P.V. Schleyer, J.A. Pople, *Ab initio molecular orbital theory*, Wiley, New York, 1987.
- [⁴⁹] M.F. Guest, V.R. Saunders, *Mol. Phys.* 1974, 28, 819.
- [⁵⁰] J.A. Pople, R.K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* 1954, 22, 571.
- [⁵¹] D.K.W. Mok, R. Neumann, N.C. Handy, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 6225.
- [⁵²] V.R. Saunders, J.H. van Lenthe, *Mol. Phys.* 1983, 48, 932.
- [⁵³] C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* 1934, 46, 618.
- [⁵⁴] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 1964, 136, B864.
- [⁵⁵] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev.* 1965, 140, A1133.
- [⁵⁶] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 1988, 38, 3098.
- [⁵⁷] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785.
- [⁵⁸] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 1372.
- [⁵⁹] D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker, C.R. Brundle, *Molecular photoelectron spectroscopy*, Wiley-Interscience, 1971.
- [⁶⁰] A. Morris, N. Jonathan, J.M. Dyke, P.D. Francis, N. Keddar, J.D. Mills, *Rev. Sci. Instr.* 1984, 55, 172.
- [⁶¹] A. Morris, J.M. Dyke, *Vacuum* 1999, 53, 339.
- [⁶²] J.M. Dyke, S. Gamblin, A. Morris, T.G. Wright, A.E. Wright, J.B. West, *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* 1998, 97, 5.
- [⁶³] A.A. Dias, *Projecto e estágio de Licenciatura*, FCT-UNL, Lisboa, 1994.
- [⁶⁴] D. Bulgin, J. Dyke, F. Goodfellow, N. Jonathan, E. Lee, A. Morris, *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* 1977, 12, 67.
- [⁶⁵] J.A.R. Samson, P.N. Pareek, *Phys. Rev. A* 1985, 31, 1470.
- [⁶⁶] P.P. Benard, M.A.A. Clyne, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. II*, 1977, 73, 394.

-
- [⁶⁷] H. Siegbahn, L. Karlsson, *Photoelectron spectroscopy*, V. XXXI: *Corpuscles and radiation in matter I*, ed. W. Mehlhorn, Encyclopedia of Physics, Ed. S. Flugge, Springer-Verlag, 1982.
- [⁶⁸] J.C. Steichen, J.L. Franklin, *Appl. Opt.* 1973, 12, 1971
- [⁶⁹] A. Morris, *The measurement of ionization potentials*, Lecture note University of Southampton, 1990.
- [⁷⁰] A. Lienard, *L'Eclairage Electr.* 1898, 16, 5.
- [⁷¹] F.R. Elderer, A.M. Gurewitsch, R.V. Langmuir, H.C. Pollock, *Phys. Rev.* 1947, 71, 829.
- [⁷²] J. Schwinger, *Phys. Rev.* 1949, 75, 1912.
- [⁷³] <http://www.elettra.trieste.it/>
- [⁷⁴] http://www-als.lbl.gov/als/synchrotron_sources.html
- [⁷⁵] a) E.E. Kock, *Handbook on synchrotron radiation*, North Holland Publishing Company, 1983, V. 1a.; b) C. Kunz, *Synchrotron radiation, techniques and applications*, V. 10 de *Topics in current physics*, Springer-Verlag, 1979; c) D.H. Tomboulion, P.L. Hartman, *Phys. Rev.* 1956, 102, 1423; d) J.D. Jackson, *Classical electrodynamics*, John Wiley, New York, 1962 .
- [⁷⁶] R.A. Pires, R. Dilão, *Gazeta da Física*, 1992, 15, 2.
- [⁷⁷] R.P. Walker, B. Diviacco, *Rev. Sci. Instr.* 1992, 63, 332.
- [⁷⁸] A. Derossi, F. Lama, M. Piacentini, T. Prospero, N. Zema, *Rev. Sci. Instr.* 1995, 66, 1718.
- [⁷⁹] T. Prospero *et al.*, *Elettra news* 2001, 41 (<http://www.elettra.trieste.it/science/elettranews/index.html>).
- [⁸⁰] E.M. Purcell, *Phys. Rev.* 1938, 54, 818.
- [⁸¹] G.K. Ovrebo, J.L. Erskine, *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* 1981, 24, 189.
- [⁸²] C.E. Kuyatt, J.A. Simpson, *Rev. Sci. Instr.* 1967, 38, 103.
- [⁸³] J.H. Moore, C.C. Davis, M.A. Coplan, *Building scientific apparatus*, Addison-wesley publishing company, 1983.
- [⁸⁴] I.R. Trickle, Ph. D. Thesis, University of Southampton, 1980.
- [⁸⁵] J.L. Gardner, J.A.R. Samson, *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* 1976, 8, 479.
- [⁸⁶] E. Harting, F.H. Read, *Electrostatic lenses*, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [⁸⁷] A.D. Baker, D. Betteridge, *Photoelectron spectroscopy: chemical and analytical aspects*, Pergamon Press, 1972.
- [⁸⁸] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata, *Handbook of He I photoelectron spectra of fundamental organic molecules*, Japan Scientific Societies Press, Tokyo, Halsted Press, New York, 1980.
- [⁸⁹] W.H. Hancock, J.A.R. Samson, *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* 1976, 9, 211.
- [⁹⁰] E.D. Becker, G.C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 1956, 25, 224.
- [⁹¹] E. Orton, M.A. Morgan e G.C. Pimentel, *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 7936.
- [⁹²] T. Bally, *Matrix isolation*, Cap. 17, *Reactive intermediate chemistry* ed. R.A. Moss, M.S. Platz, M. Jones, John Wiley & Sons, New York, 2004.
- [⁹³] D. Bevington, 2002, *Technical report*, online <http://www.moniistruments.com/MarkIDetectorReport.pdf>
- [⁹⁴] L. Andrews, M. Moskovits, *Chemistry and physics of matrix-isolated species*, Elsevier Science Publishers B.V., 1989.
- [⁹⁵] J.M. Dyke, A.P. Groves, A. Morris, S. Ogden, A.A. Dias, M.T. Barros, A.M. Oliveira, M.L. Costa, M.H. Vasconcelos, A.M.C. Moutinho, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 6883.

-
- [⁹⁶] a) B.D. Thoms, J.N. Russel, Surf. Sci. 1995, 337, L807; b) N.B.H. Jonathon, P.J. Knight, A. Morris, Surf. Sci. 1992, 275, L640; c) C.Tindall, J. Hemminger, Surf. Sci. 1995, 330, 67.
- [⁹⁷] a) N.J. Kubota, Propul. Power 1995, 11, 677; b) Y.L. Liu, G.H. Hsuie, Y.S. Chiu, J. Appl. Polymer Sci. 1995, 58, 579.
- [⁹⁸] S. Green, E.Herbst, Astrophys. J. 1979, 229, 121.
- [⁹⁹] a) L.H. Wang, Antimicrob. Agents Chemother. 1999, 43, 1708; b) R. Danesi, A. Falcone, P.F. Conte, M. Del Tecca, Clin Pharmacokinet. 1998, 34, 173.
- [¹⁰⁰] H. Bock, R. Dammel, L. Horner, Chem. Ber. 1981, 114, 220.
- [¹⁰¹] H. Bock, R. Dammel, J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 5261.
- [¹⁰²] R. Dammel, Ph.D. Thesis, University of Frankfurt, Alemanha, 1986
- [¹⁰³] M.N.D.S. Cordeiro, A.A. Dias, J.A.N.F. Gomes, M.L. Costa, J. Phys. Chem. A 2001, 105, 3140.
- [¹⁰⁴] D.W. Turner, Phil. Trans. Roy. Soc. London A 1970, 268, 7.
- [¹⁰⁵] <http://www.df.fct.unl.pt/pessoas>
- [¹⁰⁶] W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, J. Chem. Phys. 1972, 56, 2257.
- [¹⁰⁷] M.J. Frish, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakreswki, Jr. J.A. Montgomery, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick. A.D. Rabuk, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowki, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M. Gill, B.J. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, Gaussian 98, Gaussian Inc. Pittsburgh, PA, 1998.
- [¹⁰⁸] Molekel Vers. 4.3, P.F. Flükiger, S. Portmann, University of Geneva, CSCS/ETHZ, 2002.
- [¹⁰⁹] Æ. Frisch, M.J. Frisch, *Gaussian 98 user's reference*, version 6.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh, 1999.
- [¹¹⁰] M. Frankowski, B.S. Fox, A.M. Smith-Gicklhorn, M.K. Beyer, V.E. Bondybey, M. Algarra, M.L. Costa, P. Rodrigues, M.T. Barros, M.N.D.S. Cordeiro, Low Temp. Phys. 2003, 29, 870.
- [¹¹¹] W.A. Bueno, *Manual de espectroscopia vibracional*, McGraw-Hill, São Paulo, 1990.
- [¹¹²] T. Curtis, K. He Idenreich, J. Prackt. Chem. 1895, 52, 454.
- [¹¹³] J.P. Santos, M.L. Costa, F. Parente, J. Mol. Struct. (Theochem) 2003, 639, 109.
- [¹¹⁴] H. Bash, M.B. Robin, N.A. Kuebler, C. Baker, D.W. Turner, J. Chem. Phys. 1969, 51, 52.
- [¹¹⁵] M.I. Catarino, B.J. Costa Cabral, M.L. Costa, J. Mol. Struct. (Theochem) 1997, 397, 223.
- [¹¹⁶] R. Janoschek, Pure Appl. Chem. 2001, 73, 1521.
- [¹¹⁷] A.P. Scott, L. Radom, J. Phys. Chem. 1996, 100, 16502.
- [¹¹⁸] J.S. Ogden trabalho não publicado.
- [¹¹⁹] J.M. Dyke, A.P. Groves, A. Morris, J.S. Ogden, M.I Catarino, A.A. Dias, A.M. Oliveira, M.L. Costa, M.T. Barros, M.H. Cabral, A.M. Moutinho, J. Phys. Chem. A 1999, 103, 8239.
- [¹²⁰] H. Bock, R. Dammel, S.J. Aygen, J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 7681.
- [¹²¹] J.H.D. Eland, Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A. 1970, 268, 87.
- [¹²²] M. Pettersson, L.Khriatchtev, S. Jolkkonen, M. Rasanen, J. Phys. Chem. A 1999, 103, 9154.

-
- [¹²³] L. Fredin, B. Nelander, G.J. Ribbegard, *J. Mol. Spec.* 1974, 53, 410.
- [¹²⁴] a) C.B. Moore, G.C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 1963, 38, 2816; b) H. Khoshkoo, E.R. Nixon, *Spectrochimica Acta.* 1973, 29A, 603.
- [¹²⁵] M.E. Jacox, D.E. Milligan, *J. Mol. Spec.* 1975, 56, 333.
- [¹²⁶] G. Levita, J.M. Dyke, comunicação privada.
- [¹²⁷] J.M. Dyke, G. Levita, A. Morris, J.S. Ogden, A.A. Dias, M. Algarra, J.P. Santos, M.L. Costa, P. Rodrigues, M.M. Andrade, M.T. Barros, *Chem. Eur. J.* 2005, 11, 1665.
- [¹²⁸] S.H. Gerson, S.D. Worley, N. Bodor, J.J. Kaminski, T.W. Fletchner, *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* 1978, 13, 421.
- [¹²⁹] I. Stolkin, T.-K. Ha, H.H. Gunthard, *Chem. Phys.* 1977, 21, 327.
- [¹³⁰] J.P. Santos *et al.*, trabalho não publicado.
- [¹³¹] M.N.D.S. Cordeiro, A.A. Dias, M.L. Costa, trabalho não publicado.
- [¹³²] M.L. Costa, B.J. Costa Cabral, M.A. Almoester Ferreira, *J. Mol. Struct.* 1991, 249, 181.
- [¹³³] C.M. King, E.R. Nixon, *J. Chem. Phys.* 1968, 48, 1685.
- [¹³⁴] N. Hooper, L.J. Beeching, J.M. Dyke, A. Morris, J.S. Ogden, A.A. Dias, M.L. Costa, M.T. Barros, M.H. Cabral, A.M.C. Moutinho, *J. Phys. Chem. A* 2002, 106, 9968.
- [¹³⁵] A.M. Olivera, M.T. Barros, A.M. Martins, M.A.R. Cabral, A.A. Dias, M.L. Costa, M.H. Cabral, A.M.C. Moutinho, K. R. Jennings, *Rapid Comm. Mass Spectrom.* 1999, 13, 559.
- [¹³⁶] B.J. Costa Cabral, M.L. Costa, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 1995, 339, 143.
- [¹³⁷] H. Dubost, L. Abouaf-Marguin, *Chem. Phys. Lett.* 1972, 17, 269.
- [¹³⁸] B. Nelander, *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 5340.
- [¹³⁹] F. Martins, M.F. Duarte, M.T. Fernandez, G.J. Langley, P. Rodrigues, M.T. Barros, M.L. Costa, *Rapid Comm. Mass Spectrom.* 2004, 18, 363.
- [¹⁴⁰] H.W. Kroto, G.Y. Matti, R.J. Suffolk, J.D. Watts, M. Rittby, R.J. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 3779.
- [¹⁴¹] M. Rodler, R.D. Brown, P.D. Godfrey, L.M. Tack, *Chem. Phys. Lett.* 1984, 110, 447.
- [¹⁴²] R.A. Evans, P. Lorencak, T.-K. Ha, C. Wentrup, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 7261.
- [¹⁴³] R.K. Thomas, E.C. Liesegang, H.W. Thompson, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 1972, 330, 15.
- [¹⁴⁴] F. Ito, T. Nakanaga, K. Sugawara, H. Takeo, M. Sugie, C. Matsumura, Y. Hamada, *J. Mol. Spec.* 1990, 140, 177.
- [¹⁴⁵] J.A.R. Samson, *Phys. Rep.* 1976, 28, 303.
- [¹⁴⁶] L.A. Hall, H.E. Hinteregger, *J. Geophys. Res.* 1970, 75, 6959.
- [¹⁴⁷] K. Takayanagi, Y. Itikawa, *Space Sci. Rev.* 1970, 11, 380.
- [¹⁴⁸] R.C. Whitten, I.G. Popoff, *Fundamentals of Aeronomy*, Wiley, New York, 1971.
- [¹⁴⁹] N. Jonathan, D.J. Smith, K.J. Ross, *J. Chem. Phys.* 1970, 53, 3758.
- [¹⁵⁰] N. Jonathan, A. Morris, D.J. Smith, K.J. Ross, *Chem. Phys. Letts* 1970, 7, 497.
- [¹⁵¹] J.A.R. Samson, V.E. Petrovsky, *Phys. Rev. A* 1974, 9, 2449.
- [¹⁵²] J.A.R. Samson, W.H. Hancock, *Phys Letts A* 1977, 61, 380.
- [¹⁵³] J.L. Dehmer, P.M. Dehmer, *J. Chem. Phys.* 1977, 67, 1782.
- [¹⁵⁴] M.I.A. Hussein, D.M.P. Holland, K. Codling, P.R. Woodruff, E. Ishiguro, *J. Phys. B* 1985, 18, 2827.

-
- [¹⁵⁵] W.J. Meer, P. Meulen, M. Volmer, C.A. de Lange, Chem. Phys. 1988, 126, 385.
- [¹⁵⁶] G. Prumper, B. Obst, W. Bente, B. Zimmerman, P. Zimmerman, U. Becker, J. Phys. B 1999, 32, 4101.
- [¹⁵⁷] P. Meulen, M.O. Krause, C.A. de Lange, Phys. Rev. A 1991, 43, 5997.
- [¹⁵⁸] R.J.W. Henry, Planet. Space Sci. 1967, 15, 1747.
- [¹⁵⁹] A.K. Pradhan, J. Phys. B 1978, 11, L729.
- [¹⁶⁰] A.F. Starace, S.T. Manson, D.J. Kennedy, Phys. Rev. A 1974, 9, 2453.
- [¹⁶¹] S.S. Tayal, J. Phys. B 2001, 34, 2215.
- [¹⁶²] P.M. Dehmer, J. Berkowitz, W.A. Chupka, J. Chem. Phys. 1973, 59, 5777.
- [¹⁶³] P.M. Dehmer, W.L. Luken, W.A. Chupka, J. Chem. Phys. 1977, 67, 195.
- [¹⁶⁴] R.E. Huffman, J.C. Larrabee, Y. Tanaka, J. Chem Phys. 1967, 46, 2213.
- [¹⁶⁵] P.M. Dehmer, W.A. Chupka, J. Chem Phys. 1975, 62, 584.
- [¹⁶⁶] (a) D. Desiderio, S. DiFonzo, B. Diviacco, W. Jark, J. Krempasky, R. Krempaska, F. Lama, M. Luce, H.C. Mertins, M. Piacentini, T. Prospero, S. Rinaldi, F. Schefers, F. Schmolla, G. Soule, L. Stichauer, S. Turchini, R.P. Walker, N. Zema “*The ELETTRA circular polarization beamline*”, Synchrotron Radiation News 1999, 12, 34. (b) A. Derossi, F. Lama, M. Piacentini, T. Prospero, N. Zema, Rev. Sci. Instr. 1995, 66, 1718.
- [¹⁶⁷] J.B. West, J.M. Dyke, A. Morris, T.G. Wright, S.D. Gamblin J. Phys. B 1999, 32, 2763.
- [¹⁶⁸] J.B. West, G.V. Marr, At. Data Nucl. Data Tables 1976, 18, 497.
- [¹⁶⁹] a) J.E. Sansonetti, W.C. Martin, *Handbook of basic atomic spectroscopy data*, NIST, on-line <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook>; b) C.E. Moore, *Atomic energy levels*, V. 1, Circular of the National Bureau of Standards N. 467, U.S. Government Printing Office, Washington, DC, 1952.
- [¹⁷⁰] <http://www.dl.ac.uk/>
- [¹⁷¹] J.A.R. Samson, V.E. Petrovsky, J. Elec. Spec. Rel. Phen. 1974, 3, 461.
- [¹⁷²] L. Beeching, A.A. Dias, J.M. Dyke, A. Morris, S. Stranges, J. West, N. Zema, L. Zuin, Mol. Phys. 2003, 101, 575.
- [¹⁷³] J.U. Koppel, J. Chem. Phys. 1971, 55, 123.
- [¹⁷⁴] R.J.W. Henry, J. Chem. Phys. 1966, 44, 4357.
- [¹⁷⁵] R.J.W. Henry, J. Chem. Phys. 1968, 48, 3635.
- [¹⁷⁶] M. Le Dourneuf, L. Vo Ky, A. Hibbert, J. Phys. B 1976, 9, L359.
- [¹⁷⁷] K.L. Bell, K.A. Berrington, J. Phys. B 1991, 24, 933.
- [¹⁷⁸] A.W. Ehler, G.L. Weissler, JOSA 1955, 45, 1035.
- [¹⁷⁹] F.J. Comes, A. Elzer, Phys. Letts A 1967, 25, 334
- [¹⁸⁰] J.A.R. Samson, G.C. Angel, Phys. Rev. A 1990, 42, 1307.
- [¹⁸¹] <http://www.src.wisc.edu/facilities/default.html>.
- [¹⁸²] P.K. Carroll, R.E. Huffman, J.C. Larrabee, Y. Tanaka, Astrophys. J. 1966, 146, 553.
- [¹⁸³] P.M. Dehmer, J. Berkowitz, W.A. Chupka, J. Chem. Phys. 1974, 60, 2676.
- [¹⁸⁴] U. Fano, J.W. Cooper, Rev. Mod. Phys. 1968, 40, 441.
- [¹⁸⁵] S.J. Schaphorst, S.B. Whitfield, H.P. Saha, C.D. Caldwell, Y. Azuma, Phys. Rev. A 1993, 47, 3007.
- [¹⁸⁶] J.M. Dyke, N. Jonathan, A. Morris, T. Sears, J. Chem. Soc. Farad. Trans. II 1976, 72, 597.

-
- [¹⁸⁷] L. Asbrink, C. Fridh, *Physica Scripta* 1974, 9, 338.
- [¹⁸⁸] T.K. Fang, T.N. Chang, *Phys. Rev. A* 1998, 57, 4407.
- [¹⁸⁹] W.A. Chupka, *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 4520.
- [¹⁹⁰] F. Innocenti, L. Zuin, M.L. Costa, A.A. Dias, A. Morris, A.C.S. Paiva, S. Stranges, J.B. West, J.M. Dyke, *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* 2005, 142, 241.
- [¹⁹¹] R.P. Wayne, *Chemistry of atmospheres*, Clarendon Press, Oxford Science Publications, Oxford, 1991.
- [¹⁹²] D.J. Hucknall, *Chemistry of hydrocarbon combustion reactions*, Chapman Hall, London, 1985.
- [¹⁹³] W.D. Watson, *Rev. Mod. Phys.* 1976, 48, 513
- [¹⁹⁴] E.F. van Dishoeck, S.R. Langhoff, A. Dalgarno, *J. Chem. Phys.* 1983, 78, 4552.
- [¹⁹⁵] E.F. van Dishoeck, A. Dalgarno, *J. Chem. Phys.* 1983, 79, 873.
- [¹⁹⁶] A.V. Nemukhin, B.L. Grigorenko, *Chem. Phys. Lett.* 1997, 276, 171.
- [¹⁹⁷] H. van Lonkhuyzen, C.A. de Lange, *Mol. Phys.* 1984, 51, 551.
- [¹⁹⁸] A.E. Douglas, *Can. J. Phys.* 1974, 52, 318.
- [¹⁹⁹] J.C. Viney, *J. Molec. Spectrosc.* 1980, 83, 465.
- [²⁰⁰] J.B. Nee, L.C. Lee, *Chem. Phys. Lett.* 1984, 81, 31.
- [²⁰¹] S. Katsumata, D.R. Lloyd, *Chem. Phys. Lett.* 1977, 45, 519.
- [²⁰²] P.M. Dehmer, *Chem. Phys. Lett.* 1984, 110, 79.
- [²⁰³] J.N. Cutler, Z.X. He, J.A.R. Samson, *J. Phys. B* 1995, 28, 4577.
- [²⁰⁴] J.D. Barr, A. DeFanis, J.M. Dyke, S.D. Gamblin, N. Hooper, A. Morris, S. Stranges, J.B. West, T.G. Wright, *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 345.
- [²⁰⁵] K.P. Huber, G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure*, V. 4, D. van Nostrand Company Inc., New York, 1978.
- [²⁰⁶] E. Lindholm, *Arkiv för Fysik* 1968, 9, 117.
- [²⁰⁷] C.Y.R. Wu, *J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer* 1987, 37, 1
- [²⁰⁸] J. Baker, *Ph.D Thesis*, University of Southampton, 1991.
- [²⁰⁹] D.L. Andrews, W.A. Ghoul, *J. Chem. Phys.* 1981, 75, 530.
- [²¹⁰] M.N.R. Ashfold, *Mol. Phys.* 1986, 58, 1.
- [²¹¹] C. Mainos, M.C. Castex, H. Nkwawo, *J. Chem. Phys.* 1990, 93, 5370.
- [²¹²] C. Jungen, *J. Chem. Phys.* 1970, 53, 4168.
- [²¹³] E. Miescher, *Can. J. Phys.* 1976, 54, 2074.
- [²¹⁴] S. Fredin, D. Gauyacq, M. Horani, C. Jungen, G. Lefevre, F. Masnou-Seeuws, *Mol. Phys.* 1987, 60, 825.
- [²¹⁵] S.T. Pratt, C. Jungen, E. Miescher, *J. Chem. Phys.* 1989, 90, 5971.
- [²¹⁶] D. Gauyacq, A.L. Roche, M. Seaver, S.D. Colson, W.A. Chupka, *Mol. Phys.* 1990, 71, 1311.
- [²¹⁷] A. Vient, N. Shafizadeh, J.H. Fillion, D. Gauyacq, M. Horani, J.L. Lemaire, *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 1666.