

"O EFEITO DE BOMBEAMENTO EM MOLÉCULAS ADSORVIDAS EM SUPERFÍCIES".

A.A. Bernussi[†] e G.M. Gualberto
Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física "Gleb Wataghin"
Depto. de ESCM
Cx. Postal 6165
13.100 - Campinas - SP

O objetivo deste trabalho é o de estudar o bombeamento das moléculas de Br_2 adsorvidos em grafite pirolítico, utilizando-se a técnica de espalhamento Raman. Para tanto, foi construído um "dedo frio" de inox de tal forma que este nos possibilitasse um controle da pressão interna e do gás adsorvido. Após a adsorção, o sistema é bombeado continuamente e, após algumas horas, pudemos verificar que a frequência devido à adsorção aumenta consideravelmente enquanto que as frequências devido às moléculas diminuem.

Adsorção, Efeito de Bombeamento.

[†]Bolsista-FAPESP

1. INTRODUÇÃO:

Através da técnica de espalhamento Raman, pudemos verificar o comportamento da adsorção do bromo à baixa temperatura (77 K), na superfície do grafite. Com um bombeamento contínuo destas moléculas adsorvidas, observamos que as moléculas adjacentes às camadas mais próximas à superfície estão mais fracamente ligadas e, portanto, são removidas mais rapidamente. Comparando-se as intensidades das frequências devido à adsorção e devido ao bromo na fase sólida, podemos fazer uma análise do comportamento das moléculas de Br_2 adsorvidas em grafite quando submetidas a um bombeamento contínuo.

2. PARTE EXPERIMENTAL:

A Fig. 1 ilustra a montagem utilizada na realização destas medidas. Utilizamos um "dedo-frio" de inox conectado a um sistema de alto vácuo e, ao reservatório de Br_2 . A amostra de grafite é colocada no "dedo-frio" e este é previamente aquecido a uma temperatura em torno de 100°C e, concomitantemente é feito vácuo no sistema em torno de 10^{-6} Torr.

Após este pré-vácuo, o "dewar" é resfriado à temperatura de nitrogênio líquido (77K). Antes de introduzirmos o bromo no sistema, o seu reservatório é também congelado a 77K e com as válvulas (2) e (3) abertas e a (1) fechada (vide Fig. 1), é feito vácuo no reservatório através da bomba mecânica. Com as três válvulas fechadas e o reservatório voltando à sua forma líquida (temperatura ambiente), controlamos a quantidade de gás Br_2 que será introduzida na câmara onde se encontra a amostra de grafite através do medidor (M) e da válvula (1).

As medidas foram realizadas utilizando-se a linha de excitação 5145 Å de um LASER de argônio e, com uma pressão inicial de Br_2 da ordem de $1,0 \times 10^{-2}$ Torr vários espectros Raman de Br_2 adsorvido no grafite foram obtidos. Para a obtenção destes espectros utilizamos (além do LASER de argônio) um espectrômetro duplo, uma fotomultiplicadora, um eletrômetro, uma fonte de tensão e um registrador.

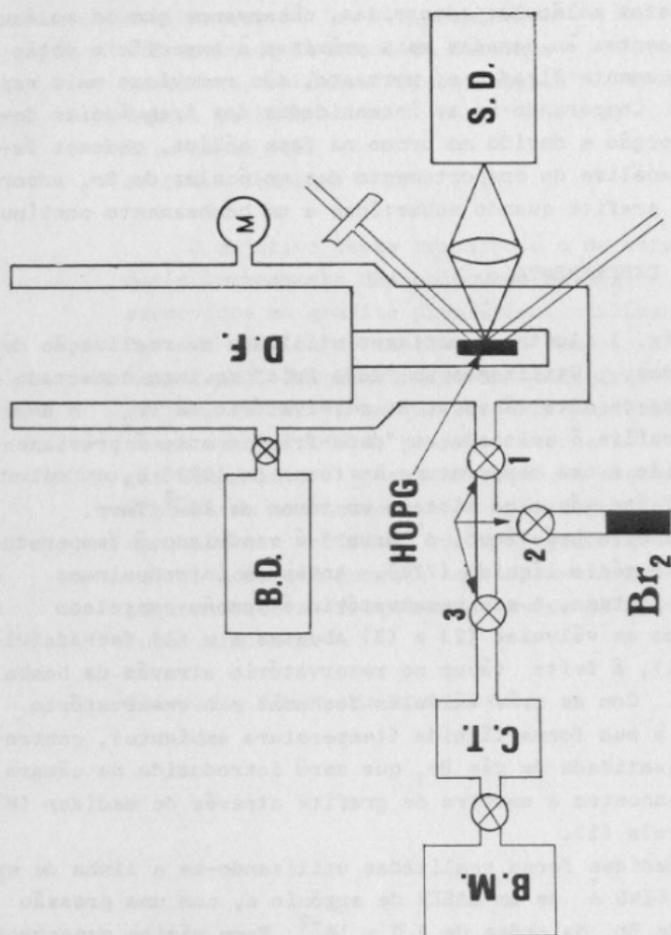


Fig. 1: Esquema experimental utilizado na realização das medidas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A Fig. 2.a ilustra o espectro Raman inicial da adsorção do bromo em grafite pirolítico (HOPG). Neste espectro, e nos outros dois subsequentes, verificamos a existência de três frequências principais: 297 e 302 cm^{-1} , que estão relacionados com o bromo na fase sólida^{1,2} e, 274 cm^{-1} relativa ao modo de adsorção³ do Br_2 no grafite. O sistema é então bombeado continuamente (através da bomba difusora) e após uma hora e meia obtivemos o espectro da Fig.2b. Após quatro horas e meia observamos o espectro da Fig.2.c e, após cinco horas e dez minutos o da Fig.2.d.

Este estudo nos possibilitou observar o grande aumento na largura de linha da frequência devido à adsorção (274 cm^{-1}) e, o forte decréscimo das linhas em 297 e 302 cm^{-1} . Desta forma, o bombeamento do sistema resultou em uma redução das camadas mais externas de Br_2 sólido sobre a superfície do grafite, até que estas fossem quase que totalmente removidas (vide Fig.2.d).

4. CONCLUSÕES:

Os resultados obtidos mostram que o bromo sólido está mais fracamente ligado à superfície do grafite e, é removido mais rapidamente. À medida que o Br_2 deixa a superfície, as moléculas que estão adsorvidas no grafite tornam-se mais fracamente ligadas às camadas adjacentes de bromo sólido e, então, os modos vibracionais referentes às moléculas adsorvidas na superfície são intensificados.

O bromo adsorvido na superfície é preferencialmente localizado em determinados "sítios" de adsorção onde, as ligações são muito fortes. Após um intervalo de tempo suficientemente longo, as últimas camadas são removidas da superfície e, nenhuma frequência Raman é observada.

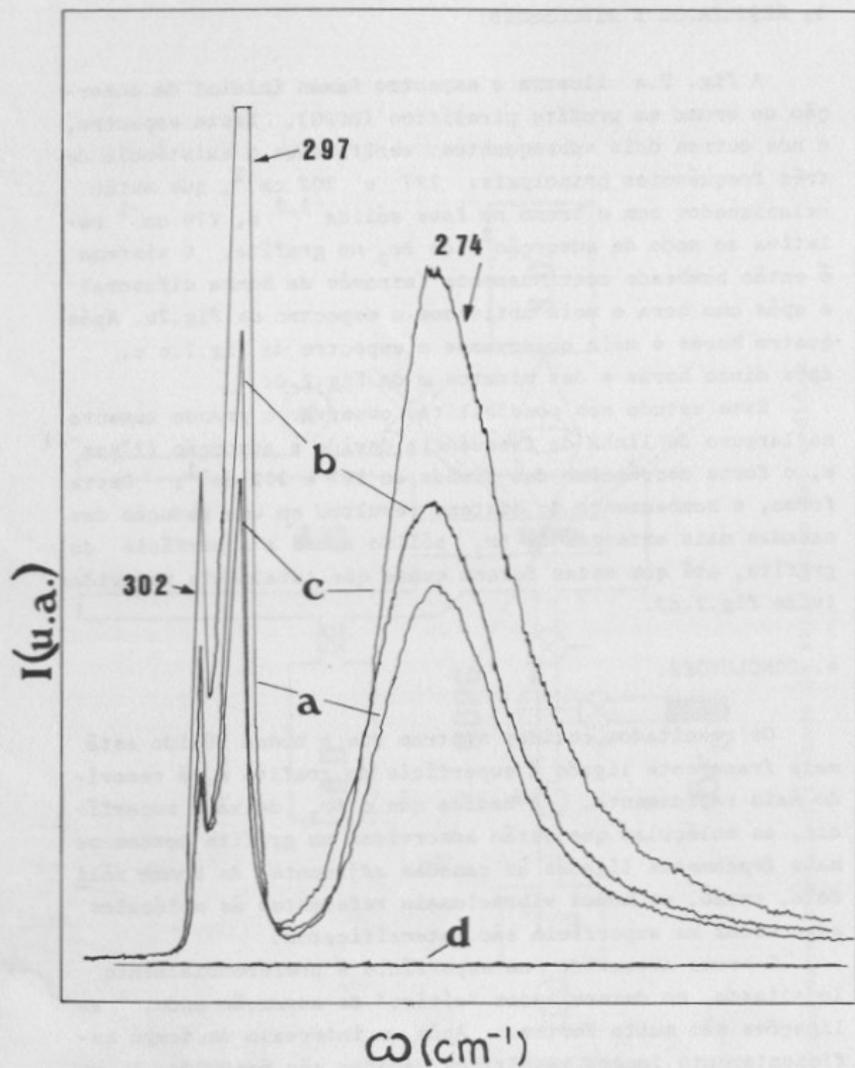


Fig. 2: Espectros Raman do Br_2 adsorvido em HOPG em vários intervalos de tempo.

5. REFERÊNCIAS:

1. M. SUZUKI, T. YOKOYAMA, M. ITO; J. Chem. Phys. 51, 1929 (1969)
2. M. SUZUKI, T. TOKOYAMA, M. ITO; J. Chem. Phys. 50, 3392 (1969)
3. A. A. BERNUSSI, G.M. GUALBERTO; J. Raman Spect. 15, 10 (1984)