

TESE DE MESTRADO DE CELSO APARECIDO BERTPAN

TÍTULO: "Reações de Fotooxidação da Amônia por LASER Pulsado de Gás Carbônico e por Descargas Elétricas. A plicação à Separação Isotópica do Deutério da Amônia Natural".

Instituto de Química

Reações de Fotooxidação da Amônia por LASER pulsado de
Gás Carbônico e por Descargas Elétricas. Aplicação à
separação isotópica do Deutério da Amônia Natural.

Celso Aparecido Bertran

Tese de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Chhiu-Tsu Lin

CAMPINAS

1979

UNICAMP

A Zeza minha esposa amada e Tiago o filho
que trouxe alegria a minha vida.

AGRADECIMENTOS:

- Ao Prof. Dr. Chhiu-Tsu Lin por sua eficiente orientação, estímulo e amizade.
- Aos elementos do grupo de Fotoquímica pela constante cooperação, apoio e valiosas discussões que em muito facilitaram meu trabalho.
- A direção do Instituto de Química da UNICAMP pelas facilidades que me concedeu.
- Ao CNEN-CTA projeto Nº 103092/74 e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo projeto Nº 74/1334 pelo Auxílio Financeiro.
- Aos meus amigos que conviveram comigo o meu dia a dia dando-me a todo instante apoio, compreensão e incentivo.
- Aos técnicos do Instituto de Química que colaboraram na execução deste trabalho em especial aos Srs. Carlos Feliciano Rodrigues e Luiz Euclides Fontana pelos trabalhos de Vidraria e ao Sr. Roberto Siqueira Camargo pelo auxílio dado na obtenção dos espectros de Massa.
- Ao Luiz Carlos Pinheiro pelos trabalhos de datilografia e composição gráfica.

AGRADECIMENTO PÓSTUMO:

- Ao Prof. Dr. Sérgio Pereira Silva Porto pelas contribuições valiosas e defesa ferrenha do nosso ponto de vista sobre a Separação Isotópica.

INDICE

Capítulo I	Pagina
Introdução e Objetivos.....	1
Capítulo II	
II-1 : Reações da Amônia excitada por LASER de Infravermelho.....	5
II-2 : Dissociação da Amônia por Descargas Elétricas.....	11
II-3 : O Espectro de Absorção de Ultravioleta e a Fotodissociação da Amônia.....	12
II-4 : Fotólise da Amônia pelo Ultravioleta.....	14
II-5 : A Fotoxidação da Amônia.....	16
Capítulo III	
III-1 : Equipamentos.....	24
III-2 : Arranjos Experimentais.....	31
III-3 : Método Experimental.....	31
Capítulo IV	
IV-1 : Reações com LASER.....	38
IV-2 : Reações com Descargas Elétricas de Baixa Potência em Misturas 1 NH ₃ : 1 O ₂	50
IV-3 : Reações com Descargas Elétricas de Baixa Potência em Misturas 2 NH ₃ : 1 O ₂	58
IV-4 : Reações com Descargas Elétricas de Alta Potência em Misturas 1 NH ₃ : 1 O ₂	59
IV-5 : Reações com Descargas Elétricas de Alta Potência em misturas 2 NH ₃ : 1 O ₂	68
Capítulo V	
Discussões e Conclusões.....	81

Capítulo VI

Separação Isotópicas e Estudos Futuros.....	95
Resumo.....	100
Abstracts.....	102
Bibliografia.....	103

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS:

O conhecimento sobre as reações fotoquímicas, tem sido aumentado constantemente nos últimos anos, conforme o progresso tecnológico torna práticas novas fontes de excitação para estas reações.

A aproximadamente 20 anos os primeiros LASERS foram postos em funcionamento e a partir desta época, eles foram utilizados nos mais diversos ramos da ciência, como uma ferramenta que muito contribuiu para o desenvolvimento científico.

A aplicação do LASER como fonte de excitação na Fotoquímica, é bem recente, datando de aproximadamente 6 anos, mas desde então ele tem se revelado como uma fonte que promete revolucionar este campo da ciência.

Os principais atributos que tornam um LASER uma ótima fonte de excitação são: a monocromaticidade, a intensidade de radiação, a coerência e a sintonização de uma determinada frequência dentro de uma faixa.

Estas qualidades permitem ao LASER uma ação seletiva, sem similar nas demais fontes de excitação, utilizadas em Fotoquímica, permitindo em princípio a excitação de um estado Quântico escolhido (Eletrônico, Vibracional ou Rotacional) ou a quebra de uma determinada ligação na molécula.

Estes fatos evidenciam que um novo campo na aplicação do LASER está surgindo, "A Fotoquímica LASER".

A radiação LASER, quando absorvida pela matéria produz, efeitos térmicos como: aquecimento intenso num ponto, ondas de choque, breakdow, ou então efeitos fotônicos como: Luminescência, dissociação molecular, ionização etc.

Apesar das reações térmicas produzidas por esta radiação, possibilitarem hoje um grande avanço em certas áreas da tecnologia, o nosso interesse esta voltado para a Fotoquímica LASER ou seja, as reações produzidas através da absorção de fótons pela molécula que é excitada e reage.

A Fotoquímica LASER difere da Fotoquímica tradicional (Ultra Violeta, Visível e Flash Fotólise) em três aspectos principais:

- 1) A alta seletividade alcançada em seus processos.
- 2) A possibilidade, graças a elevada intensidade da radiação LASER, da absorção de mais de um fóton pela molécula, portanto uma absorção multifotônica, que possibilita a sua excitação a níveis de energia, que não podem ser alcançados pelas fontes tradicionais.

- 3) Como consequência destes dois aspectos, a possibilidade de obtenção de novos produtos através de novos mecanismos de reação.

O trabalho que será apresentado por nós, foi desenvolvido tendo em vista que varios autores como, Letokhov⁽¹⁾, Campbell^(3 e 4) e Welge etc. mostraram que, a Amônia sofre transições multifotônicas, quando submetida a um feixe de radiação LASER intenso, na região do Infravermelho.

Recentemente Lin e Porto⁽⁵⁾, mostraram a possibilidade da excitação seletiva da Amônia Deuterada (NH_2D), presente na Amônia Natural, utilizando a radiação LASER na região do infravermelho, obtendo-se esta seletividade graças ao efeito Stark.

Partindo destas considerações e do fato da Amônia ser produzida em larga escala pela nossa industria e que os processos químicos que envolvem esta substância, são de seu interesse, colocamos como objetivos deste trabalho os seguintes tópicos:

I - Estudar para o sistema Amônia e Oxigênio os resultados de uma reação fotoquímica, produzida pela radiação de um LASER de gás Carbônico, operando na faixa de 900 a 1100 cm^{-1} .

A Amônia nestas condições pode sofrer uma excitação multifotônica, o que foi testado para o LASER operando em ressonância e fora de ressonância com um de seus modos vibracionais.

II - Estudar também para este sistema, as influências na velocidade e no mecanismo das reações, causadas por variações na Pressão total do sistema e nas pressões parciais de cada um dos reagentes.

III - Para o mesmo sistema Amônia e Oxigênio, estudar as reações produzidas por Descargas Elétricas de alta e baixa potência, a varias pressões totais e varias composições de mistura.

IV - Comparar os resultados da excitação multifotônica do LASER, com os resultados da excitação por Descargas

Elétricas.

V - Baseando-se nos resultados obtidos, propor um mecanismo de reação para cada um destes casos e compará-los com os mecanismos existentes na literatura, para as reações de fotooxidação com Ultravioleta e oxidação Térmica.

VI - Estender os resultados obtidos pela Fotooxidação com LASER, a possíveis aplicações a separação isotópica do Deutério, a partir da Amônia Natural.

CAPÍTULO II

ESTUDO DAS REAÇÕES DA AMÔNIA EXCITADA POR LASER INFRAVERMELHO, FONTES CONVENCIONAIS DE ULTRAVIOLETA E DESCARGAS ELÉTRICAS.

II-1: Reações da Amônia excitada por LASER de Infravermelho.

A radiação da linha $P(32) = 10.72\mu$ da transição $00^0_1 - 10^0_0$ do LASER de gás Carbônico é ressonante com o modo vibracional ν_2 (out of plane) da Amônia.

Letokhov e colaboradores⁽¹⁾ irradiaram a Amônia com a linha $P(32)$ de um LASER pulsado com potencia entre 70 a 80 mJ e duração de pulso entre 200 a 300 nseg, acoplado a um sistema óptico que focava o feixe em um ponto de 0,1mm de diâmetro, o que correspondia a uma densidade de potência da ordem de 1GW/cm^2 .

Com este experimento eles obtiveram os seguintes resultados:

1 - A Amônia em determinada faixa de pressão apresentava luminescência e numa faixa de pressão mais alta Break-down.

2 - A luminescência foi observada em duas regiões espectrais: um sistema complexo de bandas no visível (5.900 a $6.500\text{\AA}$) atribuídos por Izenor e Richardson⁽²⁾ ao radical NH_2 . (transição $\tilde{A}^2A_1 \rightarrow \tilde{X}^2B_1$) e de uma banda forte com máximos a $3360\text{\AA}$ e $3370\text{\AA}$ a qual provavelmente é devida ao radical NH . (transição $A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$)

3 - A luminescência surgia acima de um certo limite de densidade de potência, o qual crescia com o decrescimo da pressão. A intensidade de luminescência aumentava de maneira praticamente linear, com o aumento da densidade de potência do LASER até um segundo limite, no qual ocorria o Breakdown onde a intensidade da luminescência era aumentada de 10^4 a 10^5 vezes, conforme a fig. 2.1.

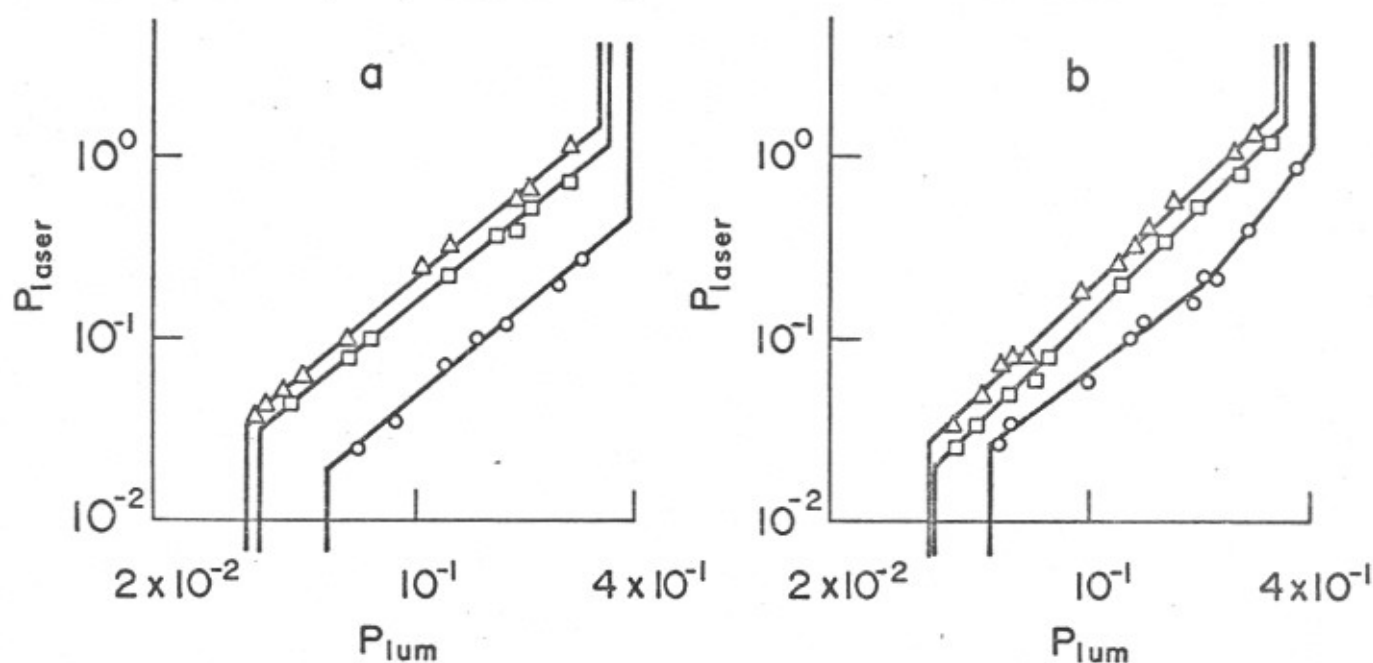


FIGURA 2-1 : Dependência de intensidade de Luminescência no Visível ($5900\text{\AA} < \lambda < 6500\text{\AA}$, Fig. 2a) e no ultravioleta ($3200\text{\AA} < \lambda < 3500\text{\AA}$, Fig. 2b) em função da densidade de potência do LASER de CO_2

4 - A duração do Pulso de luminescência a $3.600\text{\AA}$ era da ordem de 200 a 250 nseg e na região visível da ordem de 1,5 a 2,0 μseg , sendo que ela era produzida simultaneamente com o pulso do LASER, sem nenhum atraso de tempo.

O espectro de emissão do Breakdown era formado prin

principalmente das linhas dos átomos e íons do Nitrogênio.

5 - A luminescência a $3.600\text{\AA}$ foi usada para determinar a concentração dos radicais $\text{NH}^3\Pi$ que era da ordem de 10^{10} a 10^{11} radicais NH/cm^3 , quando a pressão da amônia era de 100mmHg que correspondia a uma concentração de 10^{18} moléculas/ cm^3 . A concentração de NH_2 excitado também foi determinada, obtendo-se um valor da mesma ordem da concentração de radicais NH .

Considerando o diagrama de níveis de energia para a Amônia, NH_2 e NH (fig.2.2), a seguinte conclusão pode ser feita.

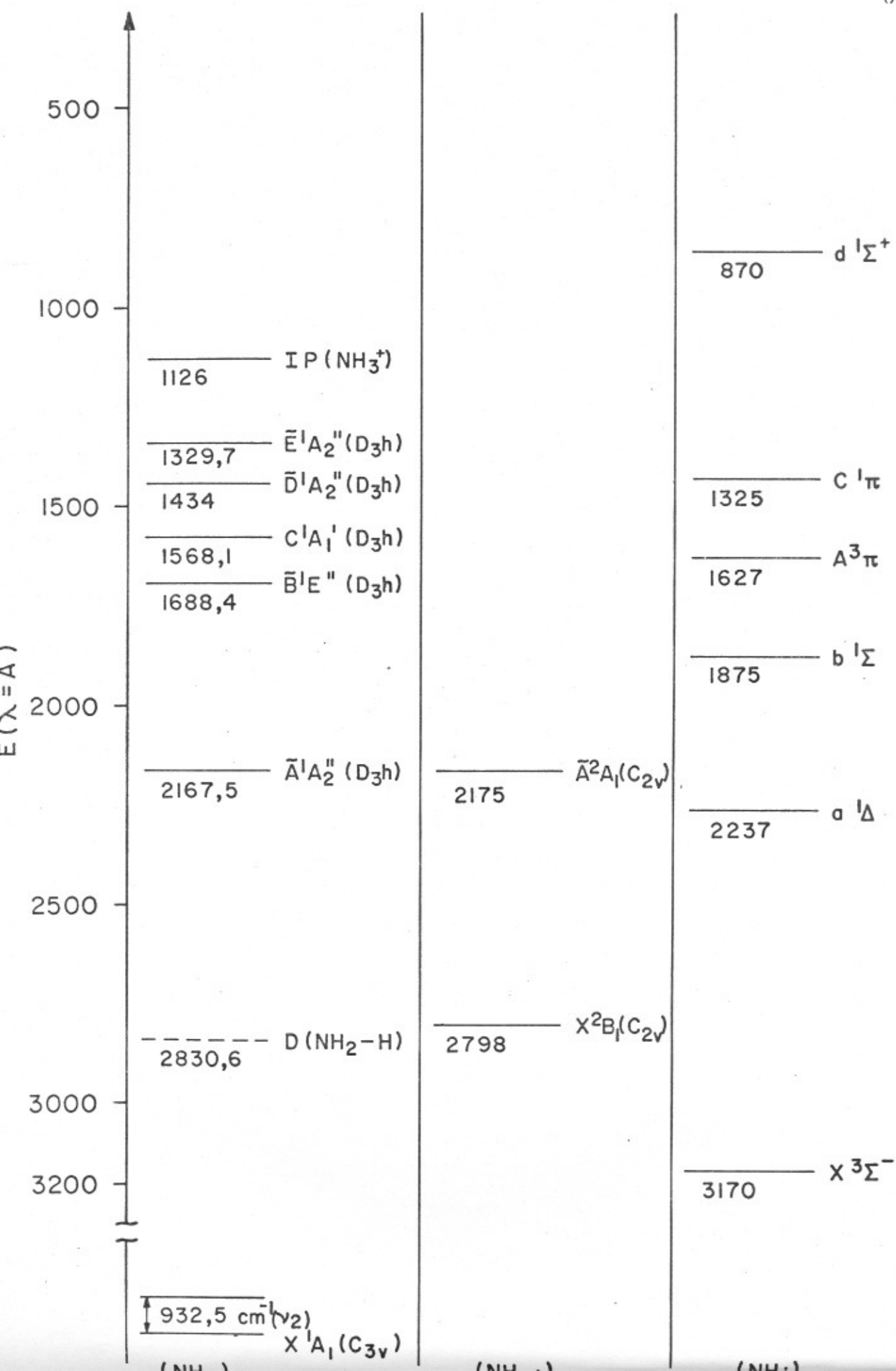
6 - Como o primeiro estado eletrônico excitado da Amônia, está muito acima do seu nível de dissociação os produtos de dissociação gerados por um aquecimento vibracional da molécula, seriam formados no estado fundamental e não no excitado, como era observado.

Portanto a pequena concentração de radicais NH_2 e NH no estado excitado e que produzia a luminescência ao decair, devia ser resultado da dissociação dos estados eletrônicos mais altos da Amônia.

7 - Além da linha P(32), também foram testados para a excitação, todas as linhas de R(16) a R(4) da transição $00^0_1 \rightarrow 10^0_0$ do LASER.

A intensidade da luminescência só era razoável nas condições da experiência (Pressão = 90mmHg e densidade de potência $\approx 1\text{GW}/\text{cm}^2$), para as linhas R(14) = $971,9\text{cm}^{-1}$ e R(6) = $966,2\text{cm}^{-1}$, que são ressonantes com as absorções da Amônia.

FIG. 2.2 - Níveis de Energia para a NH_3 , NH_2 e NH .



As linhas $R(10) = 969,1 \text{ cm}^{-1}$ e $R(8) = 967,7 \text{ cm}^{-1}$, que apresentavam um pequeno overlap com estas absorções, produziram uma luminescência fraca.

As demais linhas que não eram ressonantes não provocavam luminescência.

Além do experimento em ressonância de Letokhorov, Campbell e colaboradores^(3,4) realizaram varios experimentos onde foi utilizado um LASER de gás Carbonico de densidade de potencia de 10 GW/cm^2 , com pulsos de aproximadamente 200nseg, para irradiar a Amônia numa faixa de pressão de 0,05 a 7mmHg, usando para a excitação as 60 linhas das transições $00^0_1 - 10^0_0$ e $00^0_1 - 02^0_0$ do LASER que estão em ressonância e fora da ressonancia com as suas absorções.

Para detectar a presença de radicais NH_2 formados no estado fundamental, foi usado um Dye LASER contínuo, operando a 597,72nm, que excita estes radicais ao primeiro estado eletrônico, sendo a fluorescência do decaimento registrada por um fotomultiplicador.

A luminescência produzida pelos radicais NH_2 formados no estado excitado pelo LASER de gás Carbônico, foi registrada pelo mesmo fotomultiplicador, bloqueando-se o feixe do Dye LASER.

Os resultados obtidos desta experiência foram:

1) A pressão de 0,05mmHg a excitação da Amônia em ressonância e fora de ressonância pelas 60 linhas usadas, originou a formação do radical NH_2 no estado fundamental, não sendo observado luminescência nesta pressão.

2) A luminescência produzida pelo LASER de gás Car**bon**ico foi estudada para as linhas R(6) a R(16) da transição $00^0_1 - 10^0_0$. A pressão da Amônia neste caso foi de 6mmHg e os resultados obtidos foram:

Linha do LASER	Intensidade da Luminescência (Unidade Arbitraria)
R(16)*	2,3
R(8)	1,3
R(10)	1,1
R(12)	1,0
R(14)*	1,2
R(16)	1,2

* O asterisco marca as linhas que estão em ressonância perfeta com a absorção da Amônia.

3) A luminescência foi estudada também para a li-nha P(32) a pressões de 0,05 a 7mmHg, como no caso das linhas anteriores, a luminescência iniciava a pressões da ordem de 1mmHg e aumentava de modo não linear até pressões próximas de 7mmHg, onde ocorria o breakdow óptico.

4) As medidas relativas de intensidade de fluores-cência e luminescência a cada pressão permitiu avaliar a concentração relativa de NH_2 excitado produzido pelo LASER em relação a concentração de NH_2 no estado fundamental.

Assim a 1mmHg a razão entre as concentrações de NH_2 fundamental e a concentração de NH_2 excitado era igual a 10^6 passando para 30% a 3mmHg.

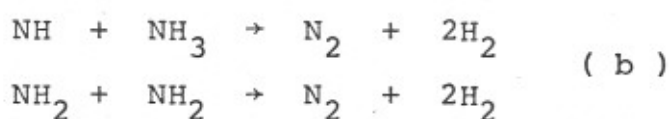
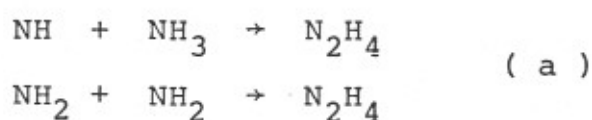
II-2 : Dissociação da Amônia por Descargas Elétricas

Varios autores realizaram experimentos de Descargas Elétricas de diversos tipos (Ionizante, de alta frequência, continua, de alta e baixa Potencia etc.) em Amônia^(6all) como resultado geral foi obtido que ela se decompõe sobre a influência destas descargas em Hidrogênio, Nitrogênio e Hidrazina.

A Hidrazina é obtida quando as Descargas são feitas em um reator de fluxo e isto se deve ao fato desta substância se decompor sob o efeito da Descarga.

As medidas de rendimento destas substâncias realizadas nestes reatores sugeriram que o mecanismo de formação de Hidrazina é independente do mecanismo de formação do Nitrogênio e Hidrogênio através da dissociação direta da Amônia.

Em estudos recentes V.L. Syaduk e E.N. Eremin sugeriram as seguintes etapas para este mecanismo:



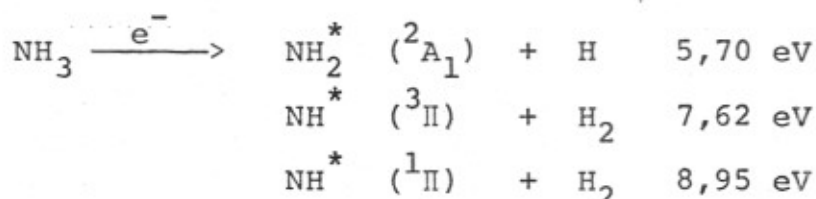
As reações (a) e (b) ocorrem independentemente, com diferentes probabilidades.

Os reatores, onde os experimentos com a Amônia foram realizados, contém um grande volume do gás a pressões relativamente altas e por este motivo é impossível distinguir

os processos de dissociação da Amônia diretamente através da descarga, dos processos de dissociação devido à colisão entre as moléculas.

Para esclarecer o mecanismo de dissociação da Amônia por descargas, na ausência dos processos colisionais, Burt e Froben⁽¹³⁾ realizaram a decomposição da Amônia por impacto de elétron, sobre um feixe de moléculas, numa câmara de baixa pressão (da ordem de 10^{-5} mmHg) analisando a luz emitida.

Os resultados obtidos foram:



Abaixo de 5,9 eV a excitação deu origem a NH ou NH₂ no estado fundamental, ou NH₂ no estado excitado. A emissão do NH₂^{*} ({}^2\text{A}_1) neste caso, só pode ser observada quando a pressão da câmara foi aumentada 100 vezes, mostrando que NH₂^{*} ({}^2\text{A}_1) não é produzido na reação primária do impacto eletrônico.

II-3 : O espectro de absorção de Ultravioleta e a Fotodissociação da Amônia.

A Amônia apresenta 5 bandas de absorção observáveis no espectro de Ultravioleta, com origens próximas de 2168 Å , 1665 Å , 1434 Å , 1330 Å e a quinta banda com origem indeterminada por volta de 1268 Å⁽¹⁴⁾. (Veja o diagrama de níveis de energia. Fig. 2.2).

Os processos de fotodissociação da Amônia com as e

nergias a partir das quais eles são possíveis estão na tabela abaixo:

(TABELA I)

Reação	Energia/Limite (Å)
$\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH } X^3\Sigma^- + \text{H}_2 \text{ (a)}$	3170
$\rightarrow \text{NH}_2 \text{ } ^3\text{B}_1 + \text{H}$	2798
$\rightarrow \text{NH a } ^1\Delta + \text{H}_2$	2237
$\rightarrow \text{NH}_2 \text{ } ^2\text{A}_1 + \text{H}$	2175
$\rightarrow \text{NH b } ^1\Sigma^+ + \text{H}_2$	1875
$\rightarrow \text{NH A } ^3\Pi + \text{H}_2 \text{ (a)}$	1627
$\rightarrow \text{NH } X^3\Sigma^- + \text{H} + \text{H (a)}$	1468
$\rightarrow \text{NH c } ^1\Pi + \text{H}_2$	1325
$\rightarrow \text{NH a } ^1\Delta + \text{H} + \text{H}$	1231
$\rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{e}^-$	1220
$\rightarrow \text{NH A } ^3\Pi + \text{H} + \text{H (a)}$	1020
$\rightarrow \text{NH d } ^1\Sigma^+ + \text{H}_2$	870

(a) = Reações proibidas por Spin.

Pela Tabela I nota-se que o radical $\text{NH}_2 \text{ } ^2\text{A}_1$ pode ser produzido pela irradiação da Amônia com luz de comprimento da onda a partir de 2175 Å.

Porém a emissão correspondente ao decaimento $\text{NH}_2\tilde{A}^2A_1 \rightarrow \text{NH}_2\tilde{X}^2B_1$ não é observada na faixa de comprimentos de onda de $2175\text{\AA}$ a $1690\text{\AA}$, que corresponde a formação do radical $\text{NH}_2\tilde{A}^2A_1$ com $v' = 14$.

A emissão só é observada a partir da irradiação com luz a $1640\text{\AA}$ que corresponde ao $\text{NH}_3\tilde{B}^1E''$ em $v' = 1$ do modo vibracional v_2 .

Isto mostra que o estado excitado da Amônia $\tilde{B}^1E''$ é predissociado em $\text{NH}_2\tilde{A}^2A_1 + \text{H}$.⁽¹⁵⁾

Douglas e Hollas⁽¹⁶⁾ observaram também uma apreciável predissociação no primeiro estado excitado da Amônia ($\text{NH}_3\tilde{A}^1A_2''$). De acordo com Herzberg⁽¹⁷⁾ o estado $^1A_2''$ em D_{3h} correlata com o estado 1B_1 a uma grande distância $\text{H}_2\text{N}-\text{H}$ quando o grupo pontual é o C_{2v} , correspondendo então à dissociação em $\text{NH}_2\tilde{X}^2B_1 + \text{H}$.

Além da formação de radicais NH_2 nos processos de fotodissociação, foi observado que a Amônia também produz radicais $\text{NHC}^1\Pi$, quando é irradiada com luz de comprimento de onda abaixo de $1325\text{\AA}$. Este fato é comprovado pela observação de uma banda de luminescência a $3240\text{\AA}$ que corresponde a transição $\text{NHC}^1\Pi \rightarrow \text{NH}$ a $^1\Delta$.

II-4 : Fotólise da Amônia pelo Ultravioleta.

Os experimentos de fotólise da Amônia com radiação Ultravioleta foram realizados a diversos comprimentos de onda, tanto em reatores estáticos, como em reatores de fluxo e em sistemas de Flash Fotólise^(18,19).

Nos experimentos em reatores estáticos, os produ-

tos de reação foram a Nitrogênio e o Hidrogênio. Nos reatores de fluxo além destas duas substâncias foi obtido Hidrazina.

Nos experimentos com reatores de fluxo, a proporção de Hidrazina formada aumentava quando o tempo de contato da Amônia com a fonte de excitação diminuía, isto é, a fluxos lineares elevados.

A explicação para este fato é que a Hidrazina também sofre fotólise além de ser atacada pelos radicais formados pela dissociação da Amônia, o que pode ser minimizado pelo fluxo linear elevado que diminui o tempo de contato desta substância com a fonte de excitação e dilui os radicais formados.

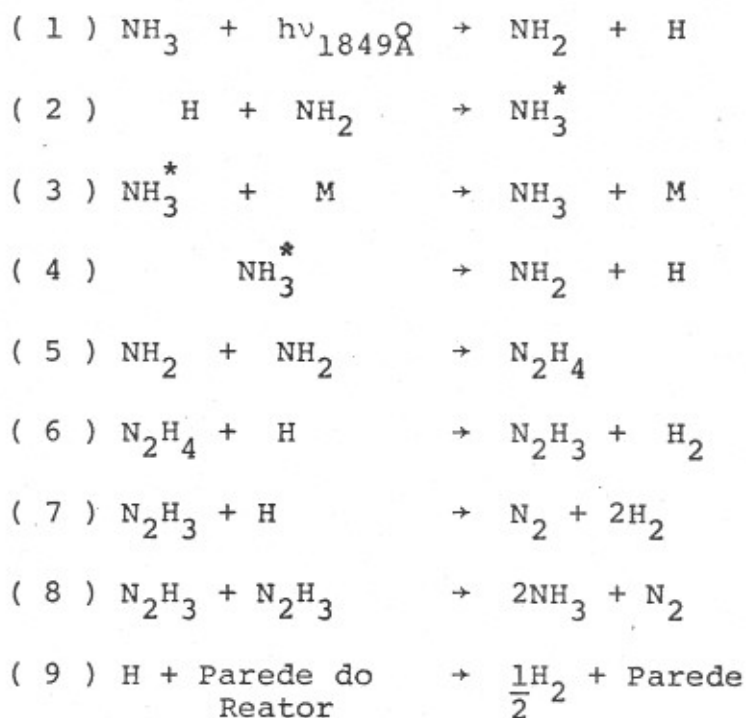
C.C. McDonald e colaboradores⁽¹⁸⁾ em experimentos de fotólise da Amônia em reatores de fluxo a 1849Å obtiveram os seguintes resultados.

A porcentagem máxima de formação de Hidrazina em relação a Amônia decomposta foi de 84% a um fluxo linear de 1750cm/seg.

A fluxos menores a porcentagem foi menor, o que foi explicado pelo maior tempo de contacto com a fonte, a fluxos maiores não houve variação sensível na porcentagem obtida.

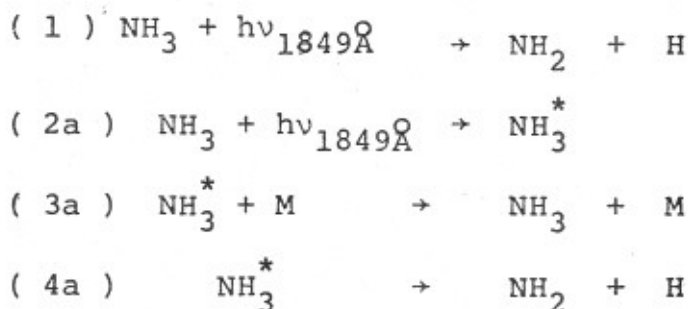
A porcentagem de Hidrazina decomposta pela radiação a este valor de fluxo linear foi calculada, sendo inferior a 1%.

Em função destes fatos, eles propuseram o seguinte mecanismo para a fotólise da Amônia:



As reações (1) a (4) podem ser substituídos

por:



sem mudar a concordância deste mecanismo com os fatos experimentais.

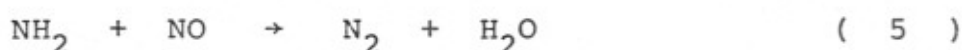
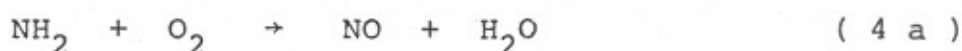
II-5 : A Fotooxidação da Amônia.

As reações de Fotooxidação da Amônia foram estudadas por: Gesser⁽²⁰⁾, Jayanty⁽²¹⁾ e Levine⁽²²⁾. Nestas reações a primeira etapa é a dissociação da Amônia sob a Influência da radiação:

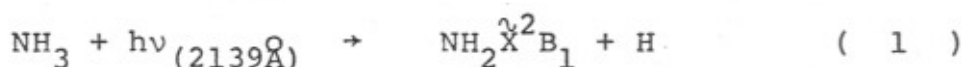


Como os principais produtos da Fotooxidação são o

Nitrogênio, o Hidrogênio e o Óxido Nitroso (N_2O), Gesser em seu estudo inicial do mecanismo da Fotooxidação, propôs a seguinte série de reações para a formação do Nitrogênio:



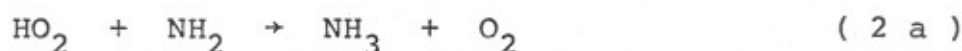
Jayant e colaboradores realizaram a fotooxidação da Amônia usando para excitação, radiação de comprimento de onda igual a $2139 \text{ \AA}$ e sugeriram como passos iniciais as seguintes reações:



Os radicais H. formados reagem com o Oxigênio



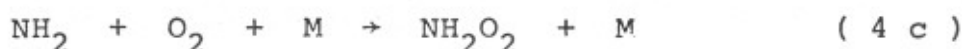
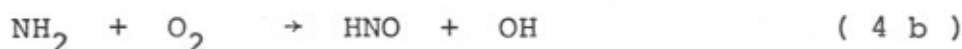
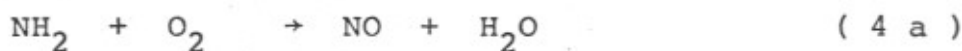
seguido de



ou de



A reação do radical NH_2 com o Oxigênio molecular apresenta três possibilidades:



Neste experimento, eles mediram os rendimentos quânticos do N_2 , N_2O e H_2O , formados durante a reação, obtendo os resultados:

$$\phi_{N_2} = 0,23 \text{ (independente da concentração de Oxigênio)}$$

$\Phi_{N_2O} = 0,06$ para concentração de Oxigênio menor que 2 mmHg.

$\Phi_{N_2O} = 0,09$ para concentração de Oxigênio maior que 20 mmHg.

Usando estes dados experimentais, analisaram as três reações possíveis entre o radical NH_2 e o Oxigênio (4a, 4b e 4c). A reação 4b foi descartada logo de início, porque a espécie HNO não foi detectada na reação da Amônia com Oxigênio por Dalby⁽²³⁾ e pela realização da reação na presença de Monóxido de Carbono, que reagiria com o radical OH detectando-o pela formação de CO_2 , de acordo com a reação:

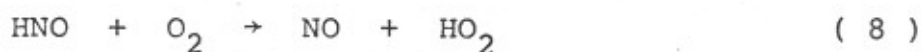


Como na reação em presença do monóxido de carbono, o dióxido de carbono era formado em quantidades muito pequenas pode ser concluído que o radical OH não existe em grandes quantidades na reação, o que exclui a reação (4b).

Logo a produção de N_2O segundo a reação:



e a produção de NO segundo a reação

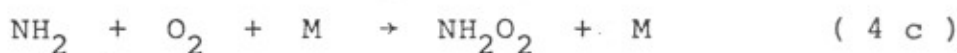


foram excluídas.

A produção de N_2 através da reação (4a) seguida da reação (5) tinha a seu favor que, no estado estacionário o Φ_{NO} , devido ao fato da reação (5) ser muito mais rápida que a (4a) devia ser muito pequeno, o que era observado experimentalmente, pois $|NO| < 0,15$ mmHg.

Porém, comparando as constantes de velocidade para estas reações, Jayanty e colaboradores, concluíram que esta sequência não podia ser importante para a produção de N_2 e portando êle deveria ser produzido a partir do radical NH_2O_2 formado na reação (4c).

Assim o mecanismo de Fotooxidação da Amônia a partir da formação do radical NH_2O_2 seria:



Este mecanismo é consistente com o fato de ϕ_{N_2} , ϕ_{N_2O} e $-\phi_{NH_3}$ serem independentes das condições da reação desde que as reações (3) e (9) a (12) são todas reações entre radicais.

As considerações sôbre as constantes de velocidade das reações (4a) e (5) que levaram Jayanty e seu grupo a eliminar a reação (4a) das possibilidades de reação entre o radical NH_2 e o oxigênio foram revistas por Levine e Calvert⁽²²⁾ através de uma simulação da fotólise do sistema Amônia e Oxigênio usando um computador.

Esta revisão foi realizada tendo em vista que Jayanty e seu grupo ao proporem o mecanismo de reação entre Oxigênio e o radical NH_2 , utilizaram como modelo, a reação dos radicais alquilas com o Oxigênio.

Porém Lesclaux e colaboradores⁽²⁴⁾, estabeleceram em experimentos de Flash Fotólise, que o radical NH_2 não reage rapidamente com o Oxigênio molecular, enquanto que a reação dos radicais alquilas é rápida.

Estes experimentos mostraram também que a reação do Monóxido de Nitrogênio NO com os radicais NH_2 é muito rápida.

Os fatos acima permitiram a Levine e Calvert as seguintes considerações:

Se a reação (4a) é o principal caminho para a oxidação do radical NH_2 , então as velocidades relativas das reações (4a) e (5) se tornariam iguais no estado estacionário, somente a baixas concentrações de NO $\sim 200\text{ppb}$ ($0.15 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$), em experimentos onde a concentração de Oxigênio fosse muito alta $|\text{O}_2| = 2,6 \times 10^4 \text{ ppm}$ (20 mmHg).

Nestas circunstâncias o rendimento quântico para o Nitrogênio seria $\phi_{\text{N}_2} = 0,5$, considerando que as reações (1), (4a) e (5), são as únicas reações possíveis para o radical NH_2 , isto é $R_1 \sim R_{4a} + R_5$. Onde R é a Velocidade no estado estacionário.

Entretanto se as reações (4a) e (5) forem as mais importantes para estabelecer a concentração de NO no estado estacionário então o ϕ_{N_2} seria independente das variações da concentração de Oxigênio e de R_1 logo o mecanismo de Gesser seria em princípio consistente com o comportamento do ϕ_{N_2} observado por Jayanty, implicando também o fato da concentração de NO no estado estacionário ser menor que o limite de

deteção do método utilizado por Jayanty.

Contudo, se as reações (1), (4a) e (5), representam o mecanismo de formação do Nitrogênio neste sistema, sendo, o rendimento quântico da reação (1) igual a unidade, seria necessário que 50% dos radicais NH_2 formados, reagissem por caminhos diferentes de (5), para que $\phi_{\text{N}_2} \approx 0,25$ que é o valor experimental.

As considerações de Levine e Calvert mencionadas acima justificaram por fim, a realização da simulação da fotólise do sistema Amônia e Oxigênio, onde as reações (1), (4a) e (5) representassem o único caminho para a formação do Nitrogênio.

Porém além destas reações de formação de Nitrogênio, muitas outras são possíveis para este sistema.

Foram então selecionadas 21 reações já estudadas (Tabela II) e com este conjunto foi realizada a simulação.

A simulação representou um experimento de 1 hora de duração obtendo-se os resultados: o rendimento quântico do Nitrogênio $\phi_{\text{N}_2} = (0,26 \pm 0,05)$ é praticamente independente das condições experimentais e este valor está em ótima concordância com o valor experimental de $(0,23 \pm 0,02)$, o rendimento quântico do N_2O $\phi_{\text{N}_2\text{O}} = (0,07 \pm 0,02)$ é igual ao valor experimental.

Em consequência dos resultados acima Levine e Calvert concluíram que o mecanismo proposto inicialmente por Gesser, no qual a fotooxidação da Amônia ocorre pelas reações 4a e 5 é consistente com os dados obtidos experimentalmente con

TABELA II

Reações e constantes de velocidade usadas na simulação da fotooxidação do sistema $\text{NH}_3 + \text{O}_2$

Reações	Constante de Velocidade ($\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$)
(1) $\text{NH}_3 + h\nu \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$	Velocidade = I ou ϕ_1
(2) $\text{NH}_2 + \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_2\text{NH}_2$	$4,0 \times 10^3$
(3) $\text{H} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2$	$2,7 \times 10^{-4}$
(4a) $\text{NH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$< 0,25$
(5) $\text{NH}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2,94 \times 10^4$
(6) $\text{H} + \text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	$5,9 \times 10^{-4} \text{M} $
(7) $\text{H} + \text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{HNO} + \text{M}$	$1,5 \times 10^{-3} \text{M} $
(8) $\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$	$6,3 \times 10^{-1} \text{M} $
(9) $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$5,4 \times 10^3$
(10) $\text{HNO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}$	$2,0 \times 10^{-4}$
(11) $\text{HNO} + \text{HNO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	6,0
(12) $\text{H} + \text{HNO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{NO}$	$1,5 \times 10^2$
(13) $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{HO} + \text{NO}_2$	$4,9 \times 10^2$
(14) $\text{HO} + \text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{HONO} + \text{M}$	$9,0 \times 10^{-3} \text{M} $
(15) $\text{HO} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HONO}_2 + \text{M}$	$1,1 \times 10^{-2} \text{M} $
(16) $\text{HO}_2 + \text{HO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1,2 \times 10^4$
(17) $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{HONO} + \text{O}_2$	$6,3 \times 10^1$
(18) $\text{NH}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{O}_2$	$\approx 1,0 \times 10^4$
(19) $\text{NH}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HNO} + \text{H}_2\text{O}$	$\approx 5,0 \times 10^3$
(20) $\text{NH}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2$	$\approx 2,0 \times 10^3$
(21) $\text{NH}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$\approx 1,0 \times 10^3$

As reações de 18 a 21 não foram estudadas experimentalmente e portanto são apenas etapas sugeridas. As constantes de velocidade destas reações foram a valiadas através de métodos termoquímicos.

trariando as conclusões de Jayanty. Como pode ser observado pelas propostas anteriores, o mecanismo da fotooxidação da Amônia não está bem estabelecido e somente novas experiências poderão vir a esclarece-lo de maneira completa, proposição em que estão de pleno acôrdo os autores citados.

CAPÍTULO III

EXPERIMENTAL

III-1.) Equipamentos.

III-1.A.) Misturas e Transferências de Gases Reagentes.

A mistura gasosa de Amônia e Oxigênio foi preparada com os gases encontrados no comércio (Amônia Mathelson e Oxigênio S.S. da Oxigênio do Brasil).

Uma linha de vácuo especialmente projetada, para este estudo, foi utilizada para a preparação das misturas a diversas composições e transferência para as celas de reação a pressões determinadas.

III-1.B.) Linha de Vácuo.

A linha de vácuo foi construída utilizando-se torneiras de teflon do tipo agulha que permitiam obter um sistema perfeitamente hermético.

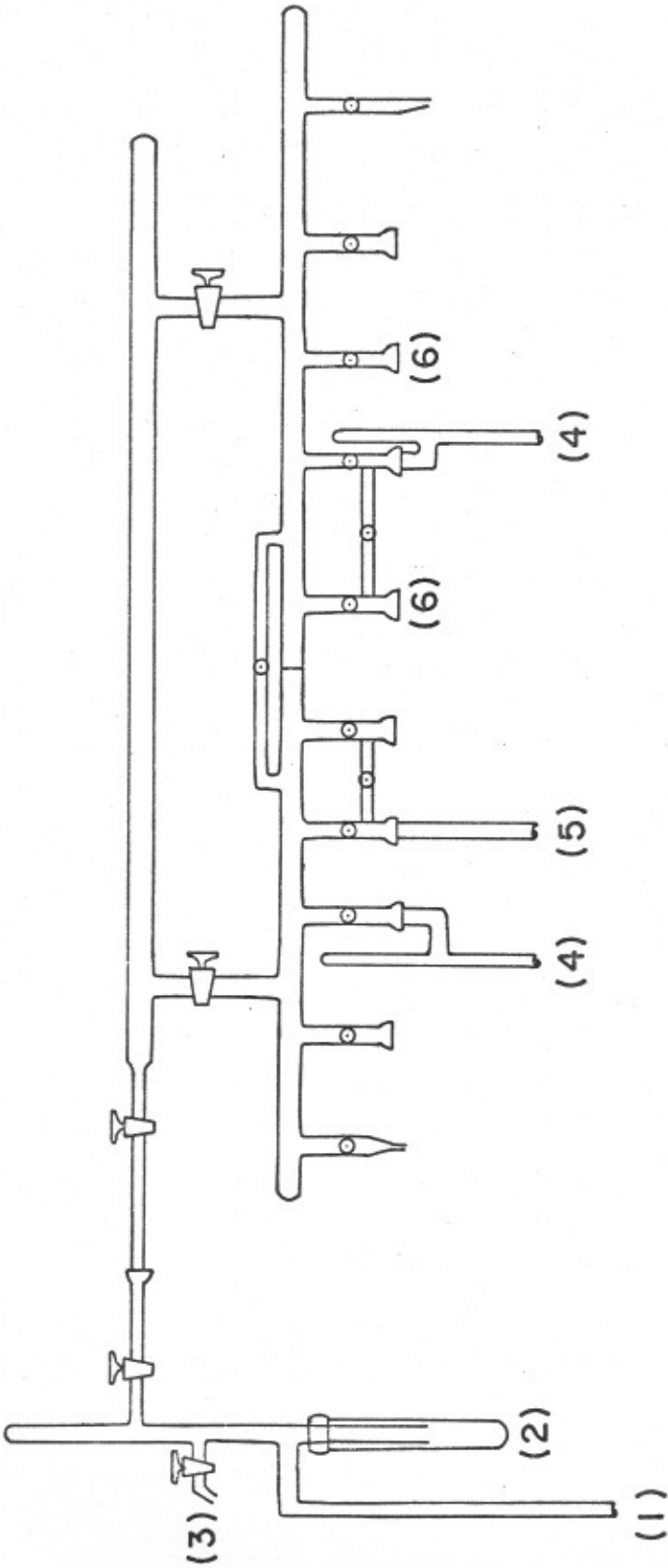
A adaptação de celas de reação, manômetros, cilindros de gases, etc. a linha, foi feita por juntas esféricas do tipo macho fêmea 9/18.

O vácuo obtido foi da ordem de 10^{-3} mmHg com a utilização de uma Bomba mecânica rotativa.

As pressões foram medidas com manômetros de mercúrio fechados na faixa de 1 a 500 mmHg e com um detector do tipo termopar na faixa de 1 a 10^{-3} mmHg.

FIG. 3-1 : Linha de Vácuo.

- (1) Saida para a Bomba de Vácuo.
- (2) Trap imerso em Nitrogênio Líquido.
- (3) Entrada de Ar.
- (4) Manometro de Mercurio.
- (5) Medidor Thermo Couple.
- (6) Juntas para Adaptação de Celas de Reação.



Um diagrama esquemático da linha é dado na Figura 3.1.

III-1-c) Cella para reação com Laser.

A cela de reação de 10 cm de comprimento foi construída com duas juntas planas de 2 cm de diâmetro e soldadas entre si, munidas de uma torneira de teflon terminada em junta esférica.

As extremidades da cela foram fechadas com janelas planas de Cloreto de Sódio, apoiadas em anéis de borracha (o-rings de Viton) e presas por um suporte metálico como pode ser visto pelo diagrama da fig. 3-2.

A vedação proporcionada pela janela apoiada ao anel de borracha mostrou-se muito eficiente com vazamento menor que 1mmHg por dia.

III-1-d) Cella de reação com descargas elétricas.

A cela de reação foi construída em forma de T pela união de 3 juntas planas de 2 cm de diâmetro. O ramo linear com comprimento de 10 cm foi fechado com janelas de Cloreto de Sódio apoiadas em anéis de borracha e presas por um suporte metálico.

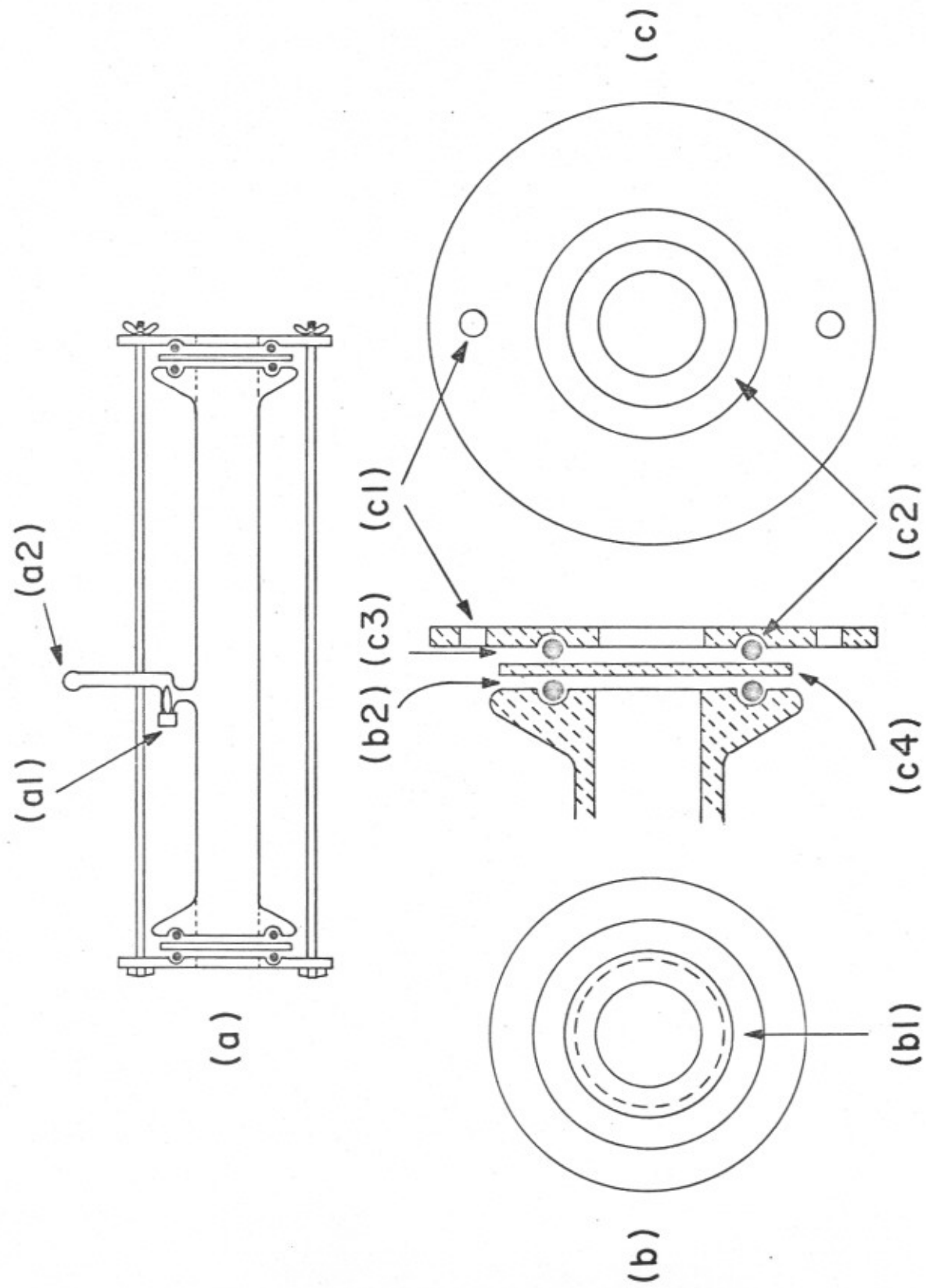
O ramo lateral foi fechado por uma outra junta plana selada em forma de campânula onde os eletrodos de descargas feitos de tungstênio foram soldados.

FIG. 3-2 : Cella para reação com LASER

- a) Cella pronta para uso.
 - (a-1) Torneira de teflon.
 - (a-2) Junta para Adaptação à linha de Vácuo

- b) Detalhes da junta plana de vidro usada na construção da cela.
 - (b-1) canal para o o-ring.
 - (b-2) o-ring.

- c) Suporte metálico para fixação das janelas.
 - (c-1) orifícios para os tirantes metálicos.
 - (c-2) canal para o-ring.
 - (c-3) o-ring.
 - (c-4) janela de vedação.



O diagrama esquemático da cela é mostrado na Figura 3-3.

É importante frisarmos que a cela de reação com LASER e o ramo linear da cela de reação com descarga foram dimensionados de forma que as celas fossem facilmente introduzidas na câmara de amostras do Espectrometro Infravermelho Perkin Elmer-180.

Isto permitiu a obtenção de Espectros de Infravermelho dos gases contidos nas celas sem a necessidade da retirada de amostras para tal fim.

III-1-e) Sistema para entrada de amostras gasosas no espectrometro de Massa.

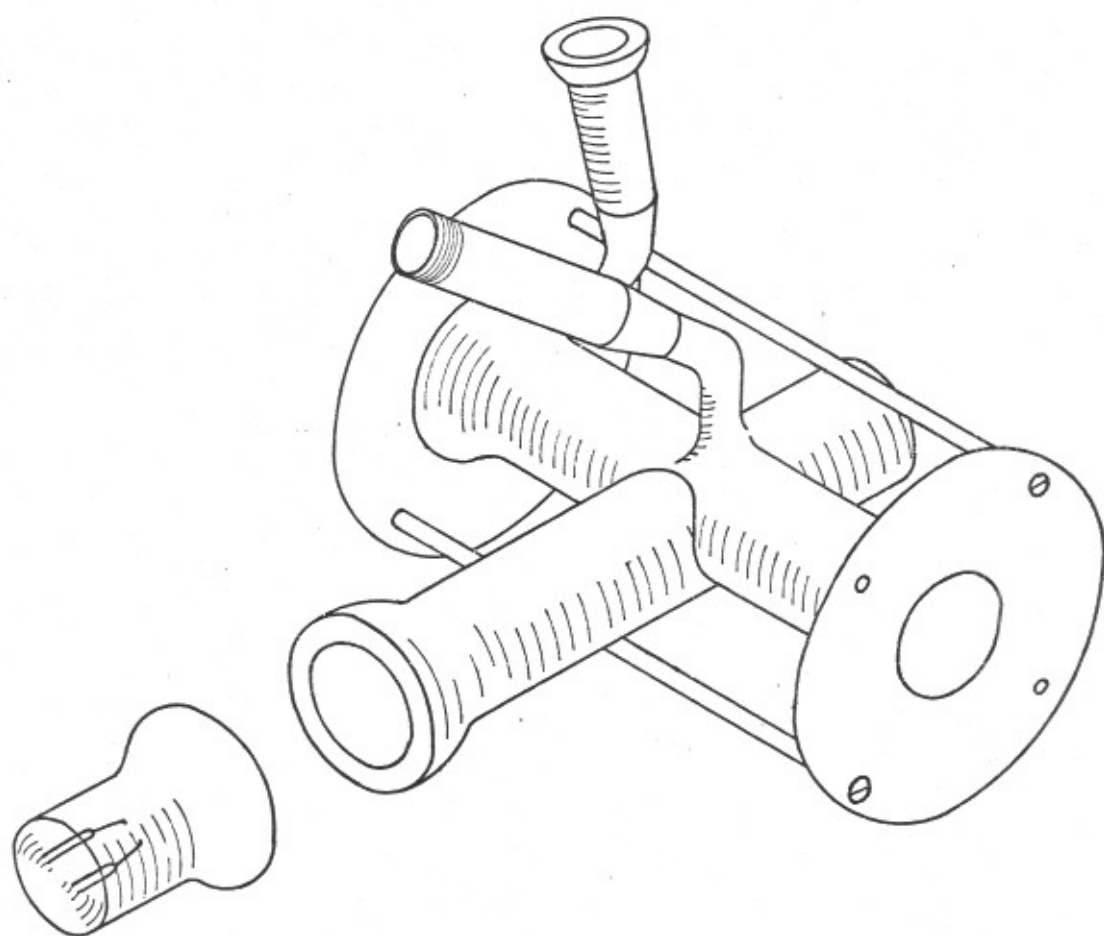
Os espectros de massa foram obtidos num espectrometro Finnigan 1015S/L.

Este espectrometro tem como acessório uma válvula que permite a introdução de amostras gasosas, porém por temermos a sua corrosão pelos gases resultantes ou reagentes das nossas reações, foi construído um sistema semelhante em aço inox.

Para a construção deste sistema foram utilizados tubos de aço inox com o mesmo diâmetro da sonda do Espectrometro de Massa e uma valvula de agulha para controle fino de pequeno fluxo. (15 voltas entre as posições aberto e fechado) fornecida pela Variant S/A.

A adaptação das ampolas de vidro contendo a amos-

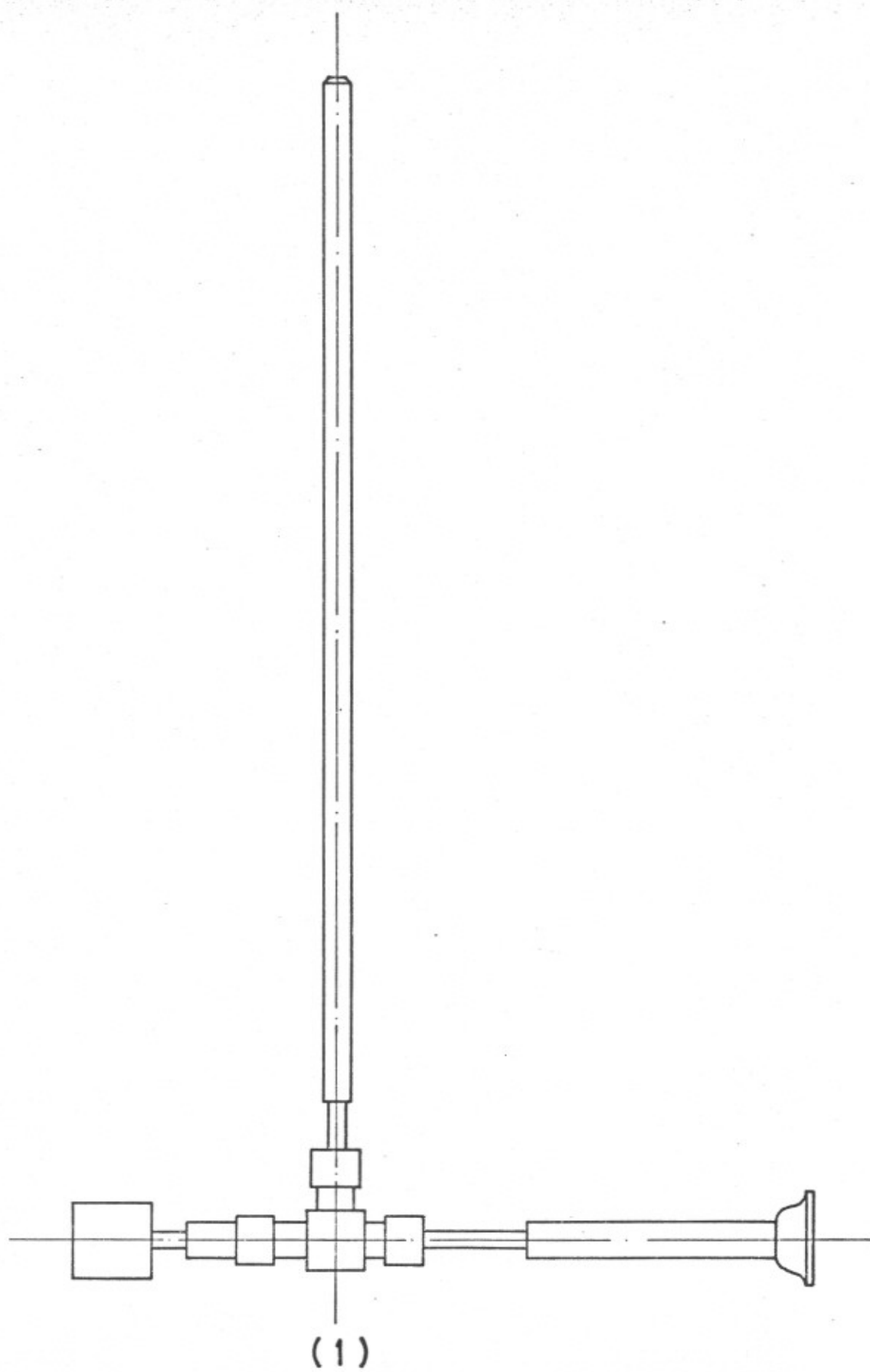
FIG. 3-3 : Cella para a Reação com Descarga Elétricas
(1) Junta plana de vidro portando os eletrodos de Tungstênio.



(1)

FIG. 3.4 - Sistema para injeção de Amostras Gasosas no Espectrometro de Massa.

(1) Valvula do Contrôlo de Fluxo de Ajuste Fino.



tra e o sistema de injeção era feito por uma junta plana de aço Inox com anel em "O" de viton. O diagrama do sistema é mostrado na Fig. 3-4.

III.2.) Arranjos Experimentais

III.2.a.) Irradiação com Laser pulsado de CO_2 .

Uma disposição esquemática deste arranjo é mostrada na fig. 3-5.

Neste arranjo o feixe do LASER, a lente e a cela de reação foram previamente alinhados e a cela foi colocada a uma distância da lente que permitiu a focalização do feixe do LASER em seu interior sem que ela o seccionasse.

O cartão foi usado para permitir que a cela recebesse apenas 1 pulso de Laser.

O Laser de gás carbônico utilizado foi o T.E.A. da Molétron Modelo T.250. e a lente de germanio com distância focal de ~ 50 mm. multiplicava por 1000 vezes a densidade de potência no ponto focal.

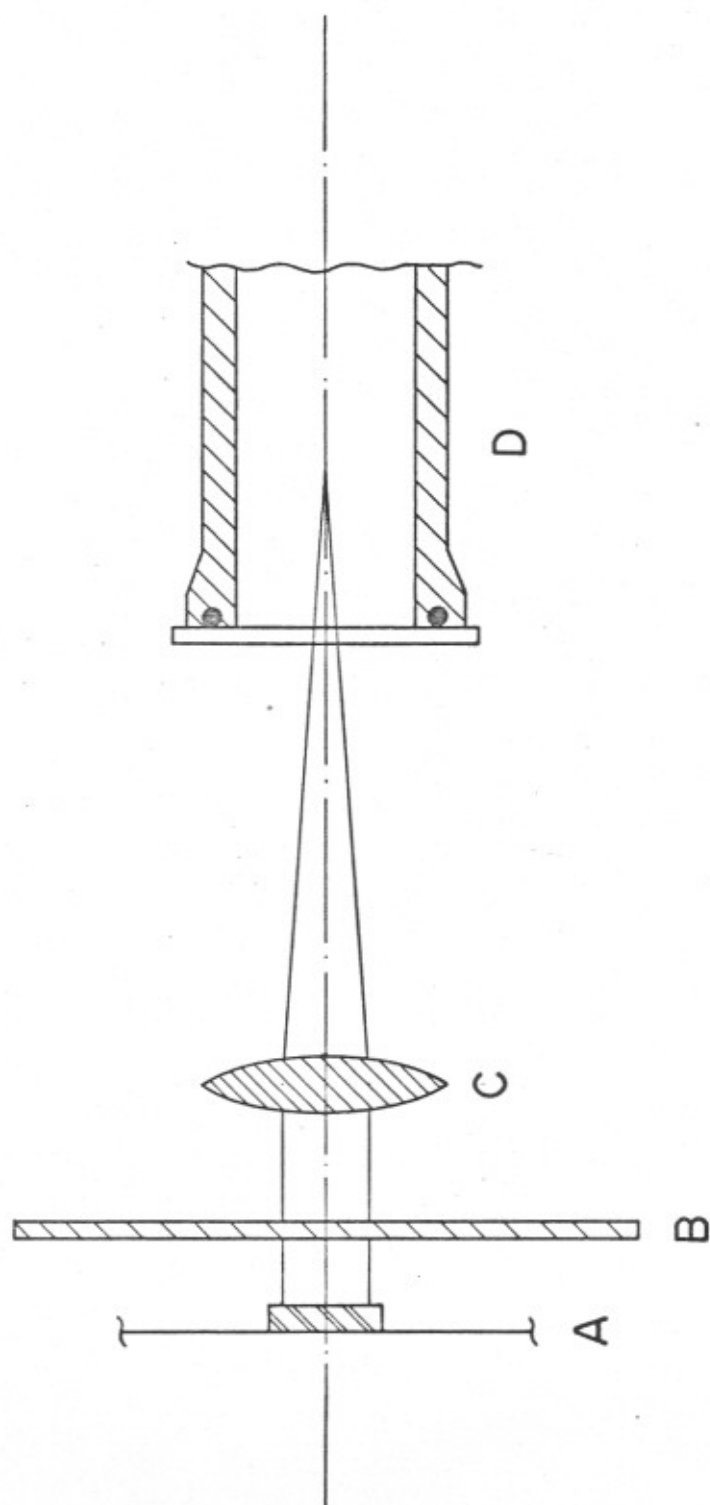
III.2.b.) Descargas Elétricas de Baixa Potência.

As descargas elétricas de baixa potência foram obtidas de um dispositivo construído a partir de um sistema utilizado para a ignição em motores a explosão.

Este dispositivo produz uma descarga de corrente

FIG. 3.5 - Sistema para Irradiação com LASER Pulsado de CO_2 .

- (A) LASER
- (B) Cartão
- (C) Lente focalizadora
- (D) Cella de Peação



continua de alta voltagem ($\sim 10\text{Kv}$) e de baixa potência ($< 1\text{W}$) formado de um unico pulso de pequena duração.

A montagem realizada é esquematicamente mostrada pela Fig. 3-6.

III.2.c.) Descargas Elétricas de Alta Potência.

As descargas elétricas de Alta Potência foram obtidas de um dispositivo construido a partir de um sistema utilizado em televisores para gerar a alta tensão que alimenta o cinescópio.

Este dispositivo produz uma descarga de corrente continua pulsada. Com frequência de 15 K Hz e de alta voltagem ($\sim 15\text{ Kv}$) com uma potência aproximada de 50 W.

Um diagrama de blocos mostrando os principais circuitos eletrônicos utilizados na construção do dispositivo é mostrado na Fig. 3-7.

III.3.) Método Experimental.

III.3.1.) Reações com Laser.

A cela de reação contendo a mistura de Amônia e Oxigênio foi submetida ao feixe do LASER de Gás Carbonico durante um unico pulso.

Para que um unico pulso atravessasse a cela de reação, utilizamos um cartão quadrado entre o LASER e a lente de focalização. Com o Laser operando a 3 p.p.s. (pulso por se

FIG. 3.6 - Sistema para Descargas Elétricas de Baixa Potência.

- (A) Bateria Automotiva.
- (B) Interruptor Morse.
- (C) Capacitor.
- (D) Bobina Automotiva de Alta Voltagem.
- (E) Conectores para a Cella de Reação.

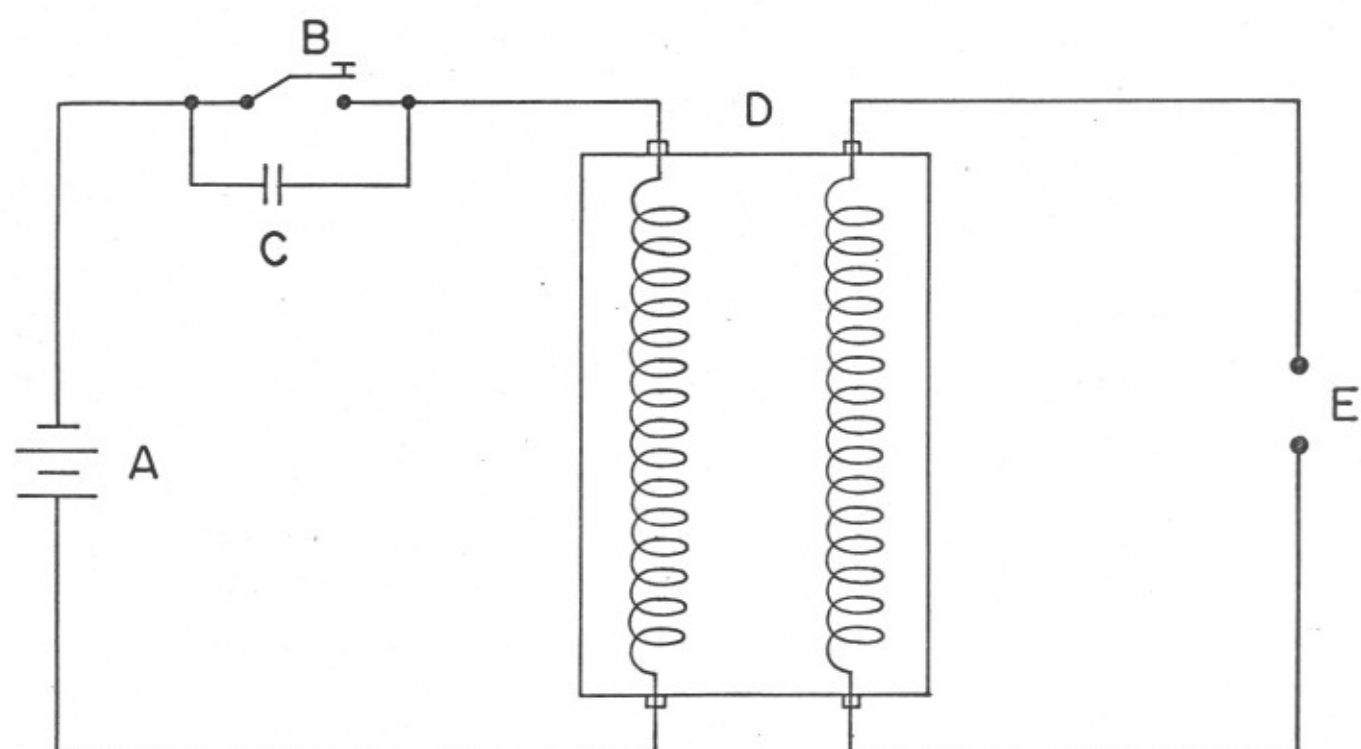
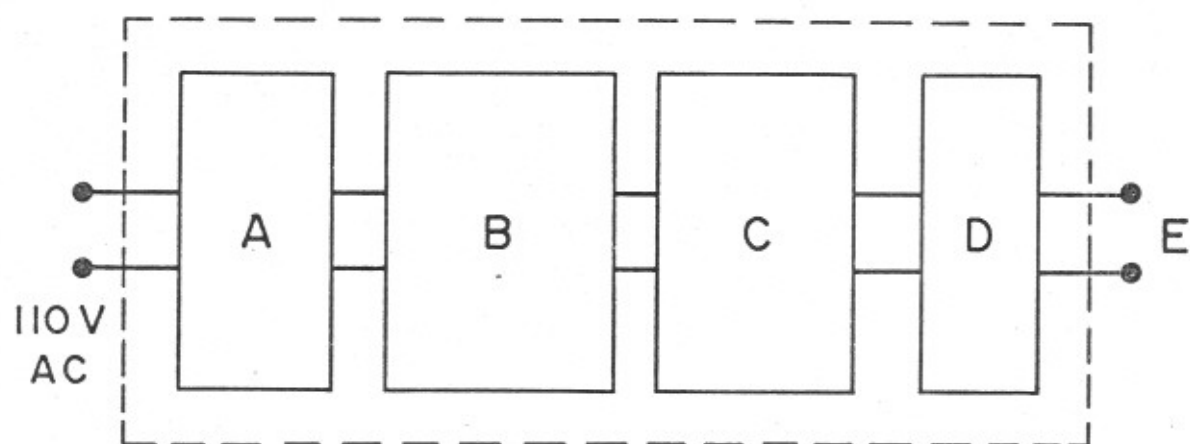


FIG. 3.7 - Sistema de Descargas Elétricas de Alta Potência.

- (A) Oscilador de Alta Frequência.
- (B) Amplificador de Tensão.
- (C) Retificador.
- (D) Transformador de Saída.
- (E) Conectores para a cela de Reação.



gundo) movemos o cartão rapidamente, permitindo que apenas um pulso entrasse na cela.

Os produtos de reação foram analisados através do espectro de Infravermelho, obtido com o espectrofotometro Perkin Elmer 180 e do espectro de massa obtido com o espectrometro Finnigan 1015S/L. Como frizamos anteriormente, as celas de reação foram dimensionadas de forma a permitir a sua introdução na câmara de amostras do espectrofotometro, permitindo a obtenção dos espectros sem a retirada de amostras.

III.3.2.) Reações com descargas elétricas de alta e baixa potencia.

A cela de reação contendo a mistura de Amonia e Oxigênio, foi conectada aos eletrodos de alta tensão do gerador de descarga.

A descarga foi produzida tocando-se rapidamente o interruptor Morse do gerador.

A análise dos produtos de reação foi feita da mesma forma que no item III.3.1.)

III.3.3.) Retiradas de Amostras para o espectro de Massa.

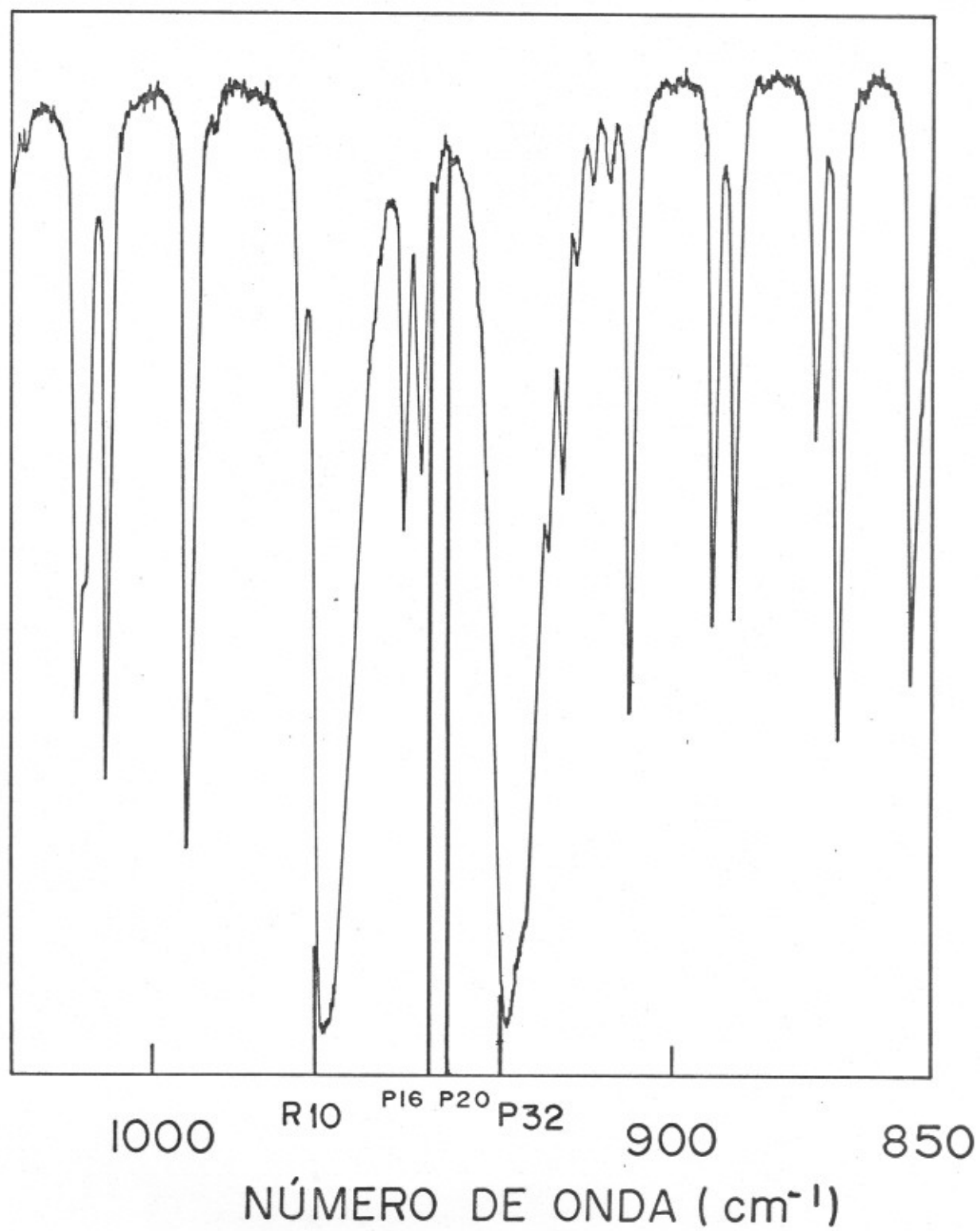
Para se obter os espectros de massa de nossas amostras, foi necessário que os produtos das reações fossem armazenados.

dos por algum tempo, devido ao fato do espectrometro de massa ser de uso comum a todo o Instituto de Química.

Para este armazenamento, se fez a transferência dos gases da cela, para uma ampola de vidro com torneira, adaptável a válvula de entrada do espectrometro e previamente evacuada. A transferência foi realizada com bom rendimento graças ao resfriamento da ampola em Nitrogenio líquido ($\sim 77K$).

É importante ressaltar o fato de que esta operação só transfere da cela para a ampola, os componentes líquidos e gasosos da mistura de reação, portanto se a reação formar produtos sólidos, eles não serão detectados pelo Espectro de Massa.

3.8 - Montagem gráfica das absorções da Amônia com as emissões do LASER nas linhas R(10), P(16), P(20) e P(32).



Capitulo IV

Reações e Resultados

IV-1) Reações com LASER

Reação 1-A:

A mistura de Amônia e Oxigênio na proporção de 1:1 à pressão total de 110 mmHg foi irradiada durante 5 minutos com a linha $P(32) = 933\text{cm}^{-1}$ do LASER pulsado de Gás Carbônico que é ressonante com a absorção da Amônia conforme mostra a fig. 3-8.

O LASER foi operado sem a lente focalizadora a 3 p.p.s. com pulsos de 250 ns., a densidade de potência por pulso foi da ordem de 10^5 a 10^6 Watts/cm².

Durante a irradiação não foi observada luminescência no interior da cela de reação.

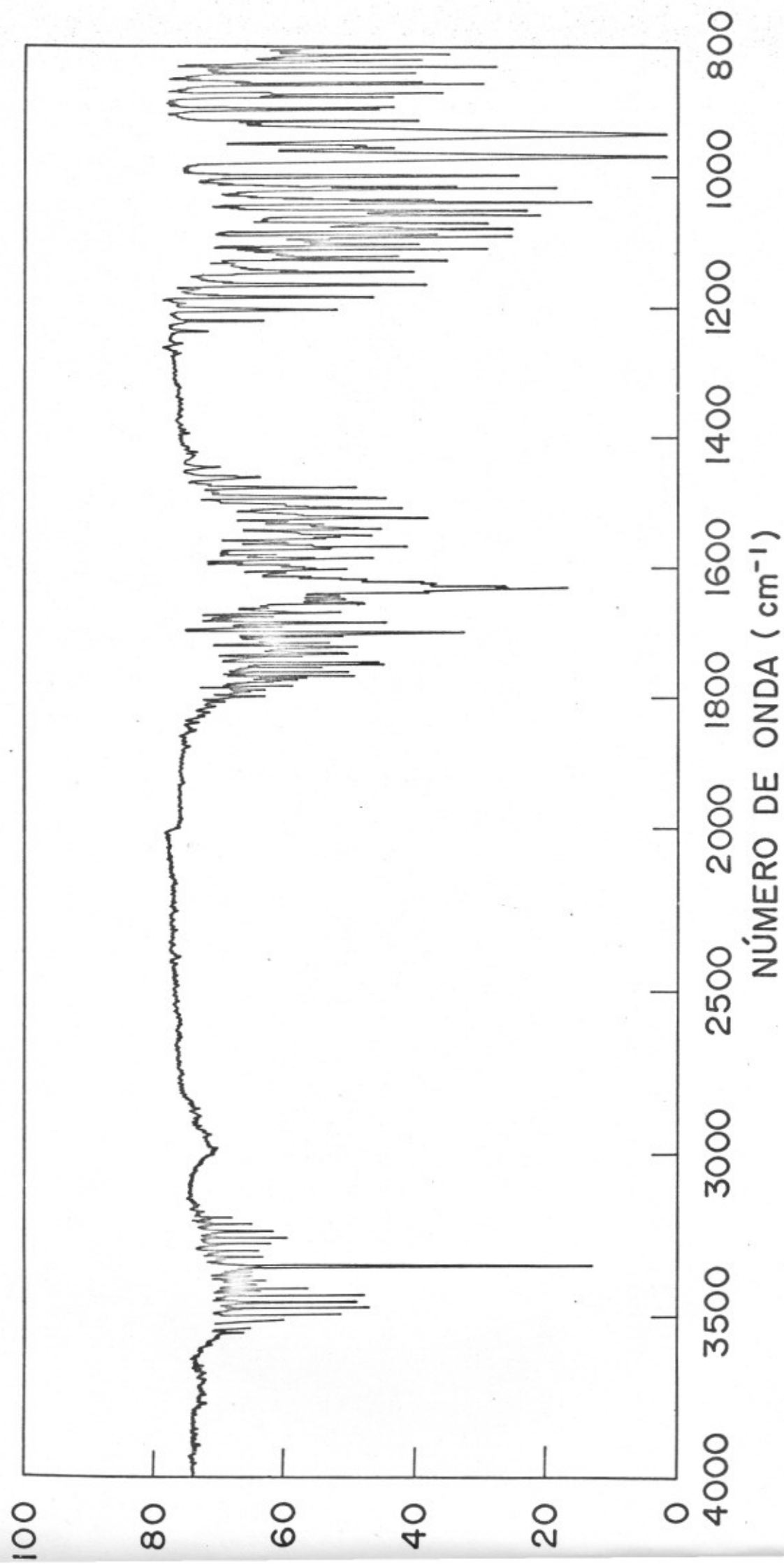
O espectro de infravermelho da mistura irradiada era igual ao da Amônia pura não se detectando a formação de produtos dentro do limite de sensibilidade do nosso método Analítico (Espectro I).

Reação 1-B:

A mistura gasosa utilizada foi preparada com a mesma composição e pressão total da reação 1-A.

A irradiação da mistura foi realizada por um único pulso da linha $P(32)$ do LASER de Gás Carbônico e o feixe foi focado no interior da cela por uma lente de Germânio de distância focal de aproximadamente 5 cm.

ESPECTRO I : Espectro de Infravermelho da
Amônia pura a 50mmHg.



As condições de operação do LASER foram as mesmas da reação 1-A, mas graças ao uso da lente, a densidade de potência por pulso, no ponto focal foi da ordem de 10^8 a 10^9 Watts /cm².

A reação produzida pelo pulso foi assinalada por um "Flash" amarelo muito rápido e que se produziu em todo o interior da cela, tornando as suas paredes embaçadas.

Os constituintes principais da mistura irradiada, detectados pelos espectros de infravermelho e massa foram:

Espectro de Infravermelho (Espectro II)

H₂O : banda larga de 3700 a 3000cm⁻¹ que corresponde a água líquida sobre a janela e banda de 1800 a 1600 cm⁻¹, com estrutura rotacional que corresponde a Vapor D'água.

Espectro de Massa (Espectro III)

H₂O = massa 18 = 77%

N₂ = massa 28 = 100%

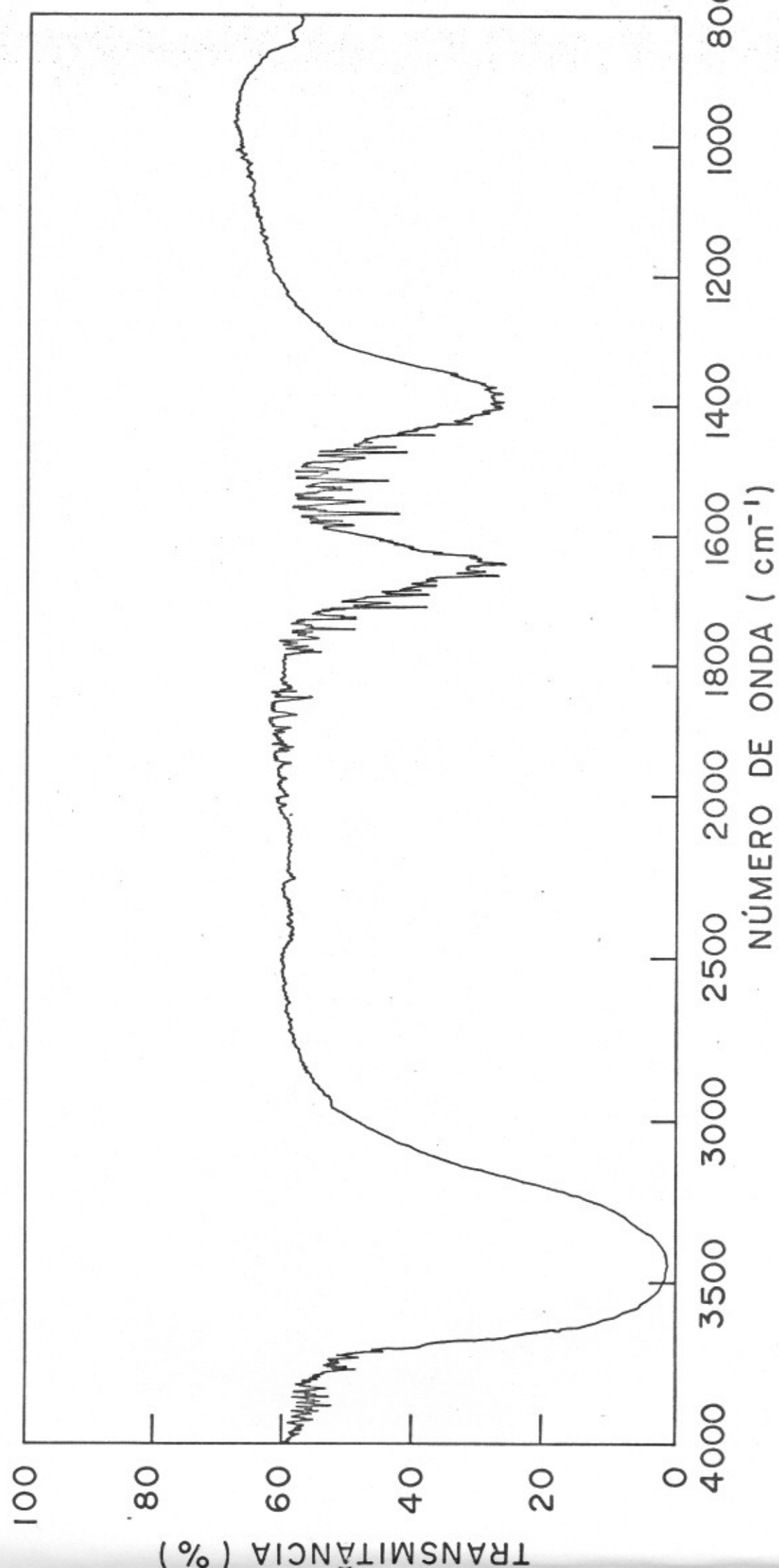
O₂ = massa 32 = 93%

NOTA:

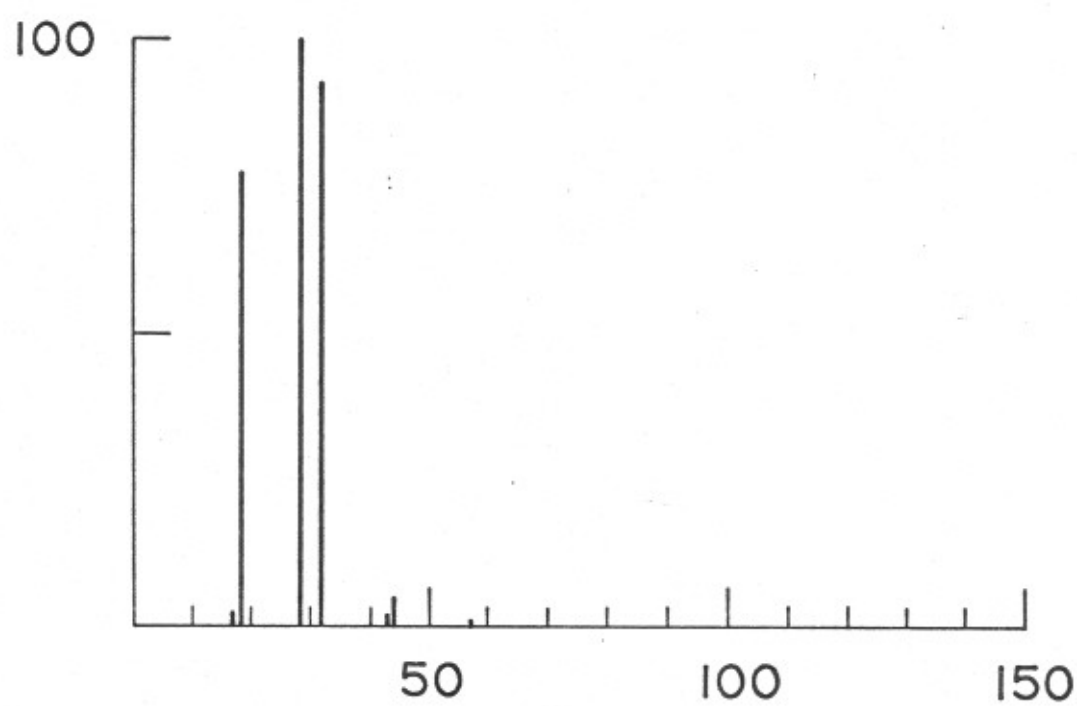
a) As intensidades de todos os picos de massa do espectro de massa são relativas ao pico de massa 28 (N₂) ao qual se atribuiu o valor de 100%.

b) Só foram considerados os picos mais intensos do espectro, devido ao fato que a espectrometria de massa de mistura não é uma boa técnica analítica.

ESPECTRO II : Espectro de Infravermelho dos produtos da
reação provocada por um pulso de linha P(32)
do LASER na mistura $\text{1NH}_3 : 1 \text{O}_2$ a 110mmHg.



ESPECTRO III : Espectro de Massa dos produtos da reação
provocada por um pulso da linha P(32) do
LASER na mistura 1 NH_3 : 1 O_2 a 110mmHg.



Reação 1-C:

A mistura gasosa utilizada foi preparada com a mesma composição e pressão total da reação 1-A.

A irradiação da mistura foi realizada por um único pulso da linha $R(10) = 969,15\text{cm}^{-1}$ do LASER de Gás Carbônico que é quase ressonante com a absorção da Amônia, como pode ser constatado pela fig. 3-8.

As condições de operação, focalização e densidade de potência no ponto focal do LASER foram as mesmas da reação 1-B, pois a densidade de potência da linha $P(10)$ era praticamente a mesma da linha $P(32)$ no LASER utilizado.

A reação produzida pelo pulso também foi caracterizada pelo flash amarelo e embaçamento das paredes.

Os constituintes principais da mistura irradiada, detectados pelos espectros de infravermelho e massa foram:

Espectro de Infravermelho (Espectro IV)

H_2O - banda larga de 3700 a 3000cm^{-1} que corresponde a água líquida sobre a janela e banda de 1800 a 1600cm^{-1} com estrutura rotacional que corresponde a vapor d'água.

NO_3^- = A banda centrada em 1400cm^{-1} indica a presença do grupo nitrato na água que recobre as janelas.

Espectro de Massa (Espectro V)

H_2O = massa 18 = 62%

N_2 = massa 28 = 100%

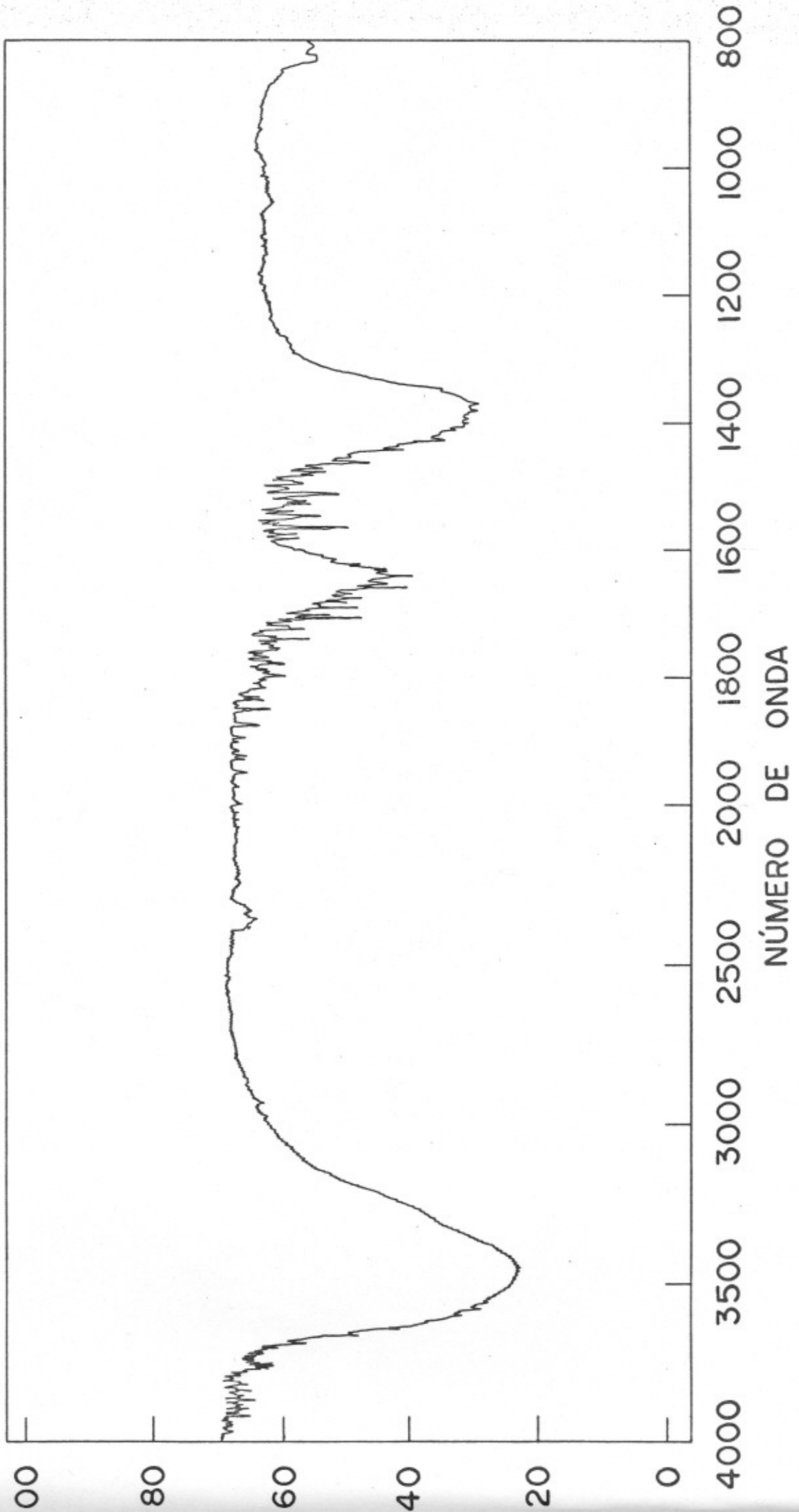
O_2 = massa 32 = 110%

Reação 1-D:

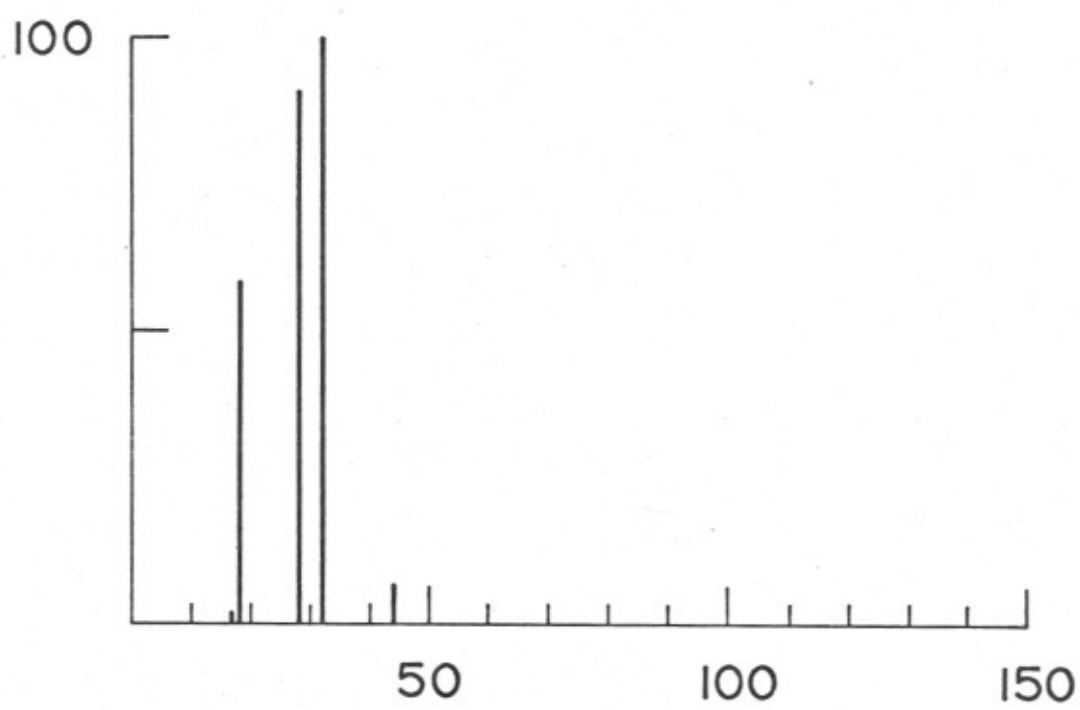
A mistura gasosa usada nesta reação foi idêntica em composição e pressão total à mistura da reação 1-A.

A irradiação da mistura foi realizada por um único

ESPECTRO IV : Espectro de Infravermelho dos produtos da reação provocada por um pulso da linha R(10) do LASER na mistura 1 NH_3 : 1 O_2 a 110mmHg.



ESPECTRO V : Espectro de Massa dos produtos da reação provocada por um pulso da linha R(10) do LASER na mistura 1 NH_3 : 1 O_2 a 110mmHg.



pulso da linha $P(16) = 947 \text{ cm}^{-1}$ do LASER de Gás carbônico, que está fora de ressonância com a absorção da Amônia, como pode ser constatado pela fig. 3-8.

As condições de operação, focalização e densidade de potencia no ponto focal do LASER foram as mesmas da reação 1-B, pois a densidade de potencia da linha $P(16)$ era praticamente a mesma da linha $P(32)$ no LASER utilizado.

A reação produzida pelo pulso também foi caracterizado pelo flash amarelo e embaçamento das paredes.

Os constituintes principais da mistura irradiada, detectados pelos espectros de infravermelho e de massa foram:

Espectro Infravermelho (Espectro VI)

H_2O : banda larga de 3700 a 3000 cm^{-1} que corresponde a água líquida sobre a janela e banda de 1800 a 1600 cm^{-1} com estrutura rotacional que corresponde a Vapor D'água.

NO_3^- = banda centrada em 1400 cm^{-1}

Espectro de Massa (Espectro VII)

H_2O = massa 18 = 73%

N_2 = massa 28 = 100%

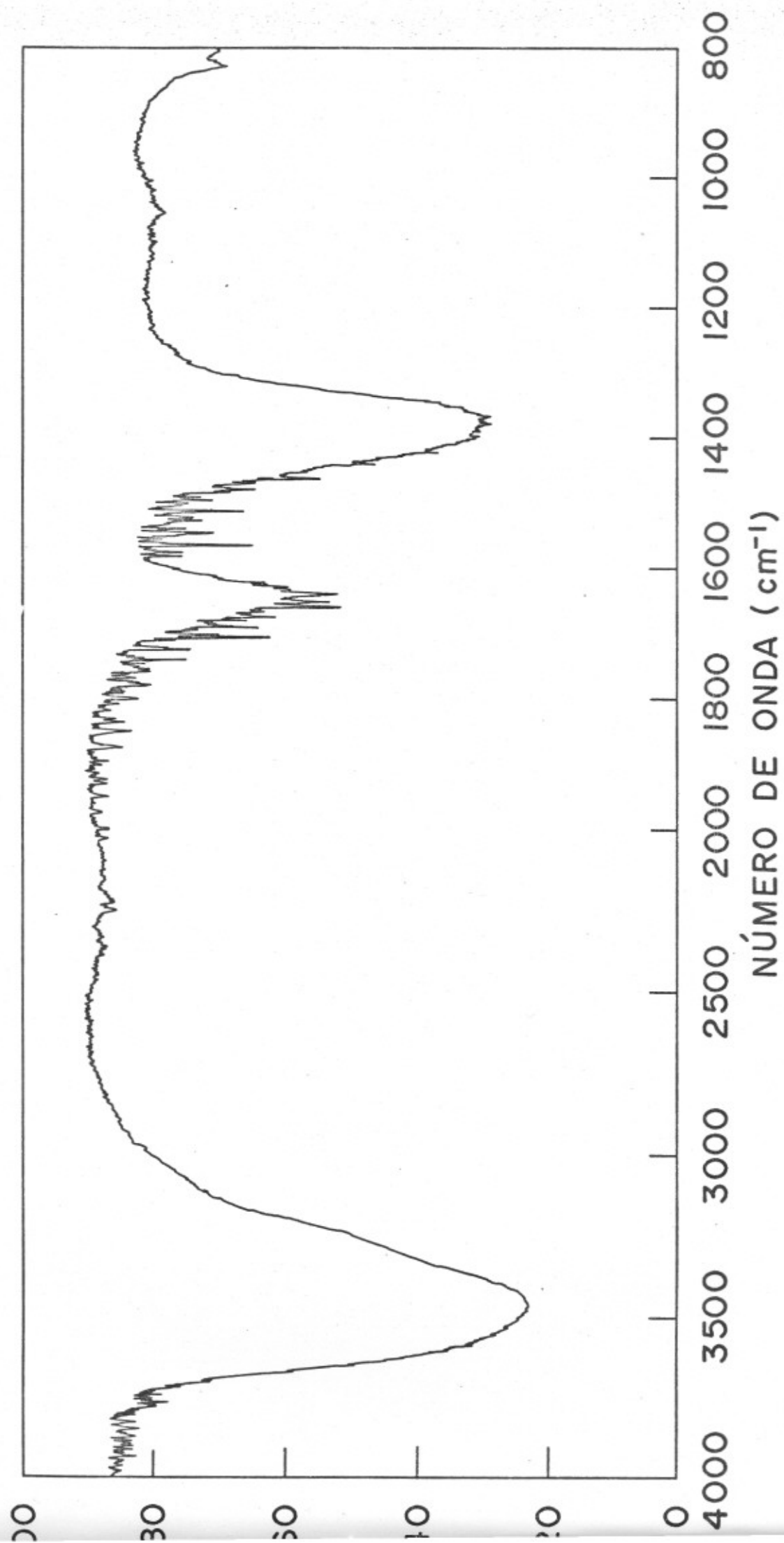
O_2 = massa 32 = 173%

Complemento das reações com LASER.

A escolha da pressão de 110 mmHg para as reações não foi casual.

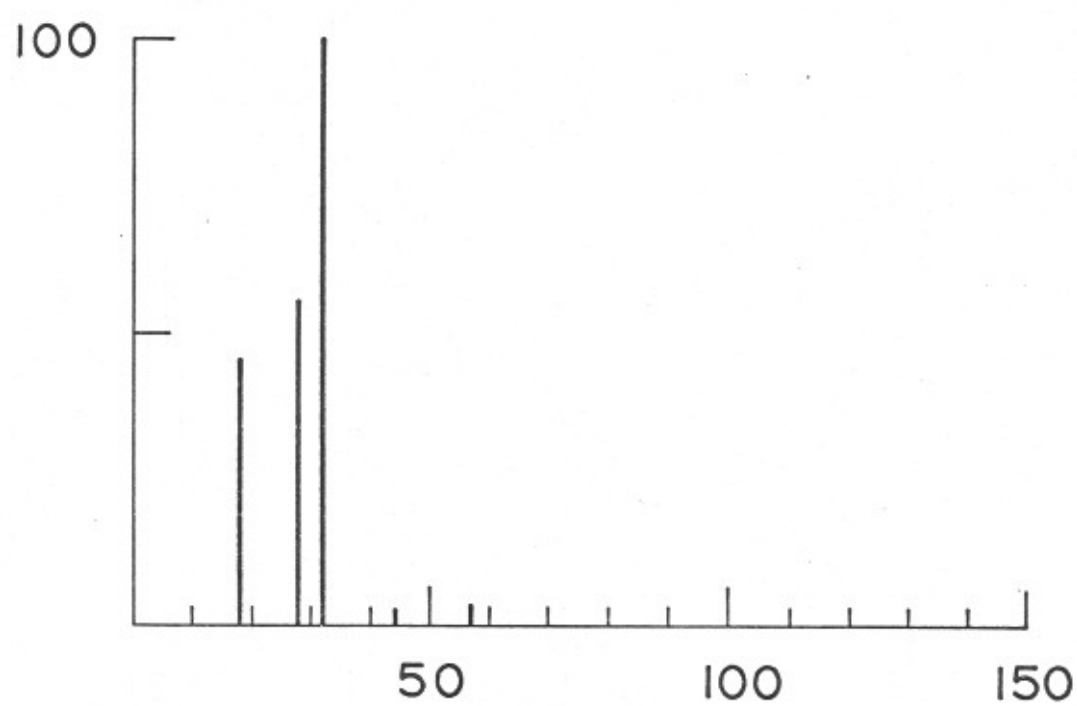
Foram realizadas várias irradiações com a linha $P(32)$, com o LASER operando nas condições das reações anteri-

ESPECTRO VI : Espectro de Infravermelho dos produtos
da reação provocada por um pulso da li
nha P(16) do LASER na mistura
 $1 \text{ NH}_3 : 1 \text{ O}_2$ a 110 mmHg.



47-A

ESPECTRO VII : Espectro de massa dos Produtos da reação
provocada por 1 pulso da Linha P(16) na
mistura 1 NH_3 : 1 O_2 .



ores, onde a pressão total da mistura foi variada de 50 a 120 mmHg.

Notamos que a reação caracterizada pelo flash provocado pelo pulso unico, só ocorria quando a pressão da amostra estava na faixa de 100 a 110 mmHg.

Abaixo deste limite o pulso do LASER não provocava o flash e acima, até a pressão de 120 mmHg que foi o máximo testado, a reação ocorria da mesma forma que as anteriores.

Além da Variação da pressão total da mistura foi experimentado uma variação da composição da mistura.

Duas misturas com pressão total de 110 mmHg, uma com a composição de $1\text{NH}_3 : 9\text{O}_2$ e a outra com $9\text{NH}_3 : 1\text{O}_2$ foram submetidas a irradiação porém não foi detectado a formação de produtos após um único pulso de LASER.

Tentativas posteriores de variação de composição não puderam ser realizadas devido ao fato de que o LASER de Gás Carbônico não foi mais disponível.

As técnicas de análise utilizadas nas determinações dos produtos de reação foram a espectroscopia de Infravermelho e de massa.

Os motivos que nos levaram a escolher estas técnicas, apesar de ser bem conhecido que elas não são as mais apropriadas para a análise de misturas foram : a baixa pressão final de nossas amostras ($\sim 50\text{mmHg}$), a natureza das nossas substâncias e a presença de grande quantidade de determinados componentes em relação a outros.

Os fatos acima fizeram que atribuíssemos apenas as

bandas mais intensas de nossos espectros ã certos compostos, porém algumas bandas de pequena intensidade foram observadas em diversos espectros de infravermelho e de massa.

Estas bandas nos permitiram supor a presença de N_2O (pequena banda em 2240cm^{-1} e massa 44⁽²⁴⁾).

O nitrato mostrado no infravermelho deveria ser o de Amônio, conclusão que pode ser obtida se considerarmos que a Amônia em presença de água da origem rapidamente a tal ion.

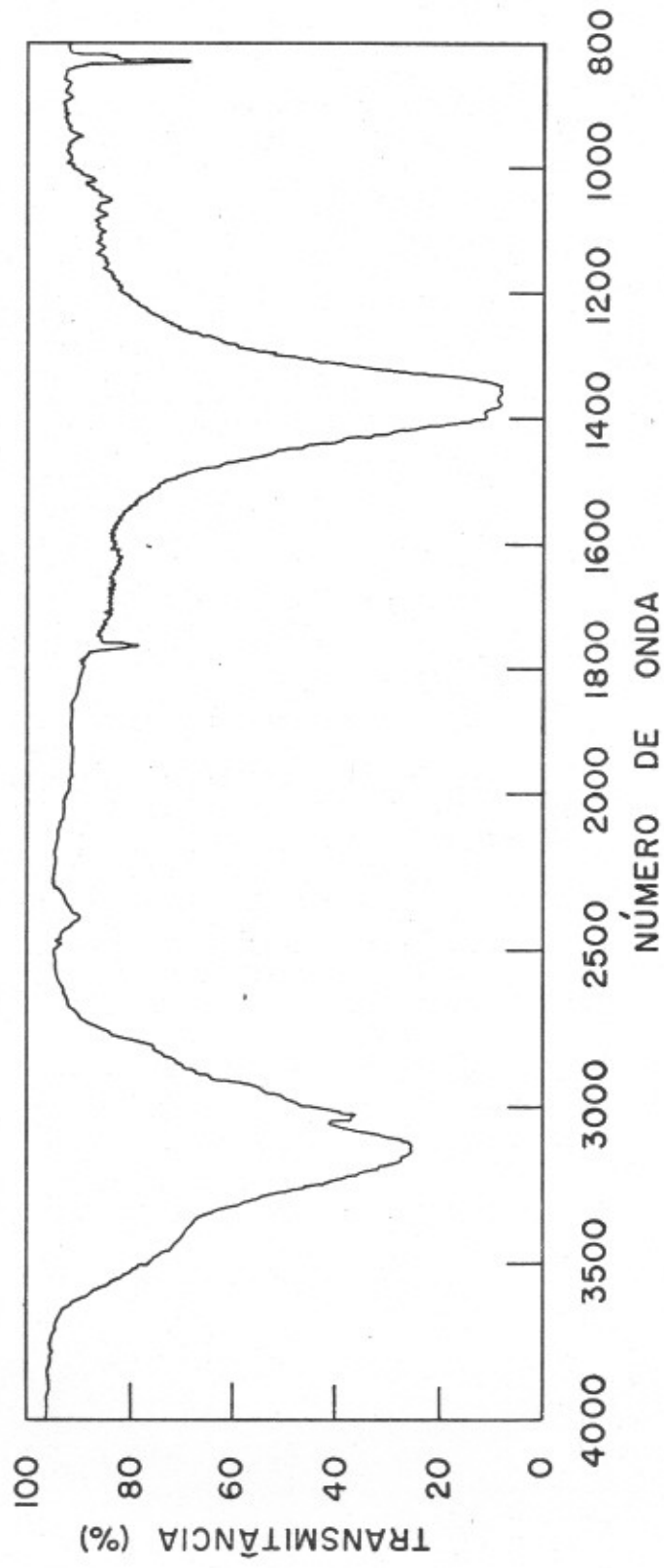
Porém este ion absorve no infravermelho na faixa de 3500 a 2600cm^{-1} como é mostrado pelo espectro VII-A. Esta absorção causaria uma "assimetria" na banda de absorção da água líquida, observada na mesma região. Esta assimetria é observada levemente em diversos espectros de infravermelho de diversas reações, e a sua pouca intensidade pode ser explicada pela troca ionica entre a janela de NaCl da cela com a solução salina depositada sobre ela, visto que entre a reação é a execução do espectro transcorreu cerca de uma hora.

IV-2) Reações com Descargas Elétricas de Baixa Potencia em misturas de Amônia e Oxigênio na proporção de 1:1.

Reação 2-A:

A mistura de Amônia e Oxigênio na proporção de 1:1 ã pressão de 120 mmHg foi submetida a uma única descarga, obti da por um toque no interruptor Morse do gerador de descarga de

ESPECTRO VII-A : Espectro padrão do NH_4NO_3 sólido



baixa potencia.

O flash amarelo foi imediato, seguido do embaçamento das paredes da cela.

Os constituintes principais da mistura após a descarga, detectados pelos espectros de Infravermelho e de Massa, foram:

Espectro de Infravermelho (Espectro VIII)

H_2O = banda larga de 3700 a $3000cm^{-1}$ que corresponde à água líquida sobre a janela e banda de 1800 a $1600cm^{-1}$ com estrutura rotacional que corresponde a Vapor.

NO_3^- = Pequena banda de 1460 a $1400cm^{-1}$.

As bandas largas de 2300 a $2000cm^{-1}$ e de 1300 a $1200cm^{-1}$ terão suas atribuições prováveis discutidas no final deste capítulo.

Espectro de Massa (Espectro IX)

H_2O = massa 18 = 11,8%

N_2 = massa 28 = 100,0%

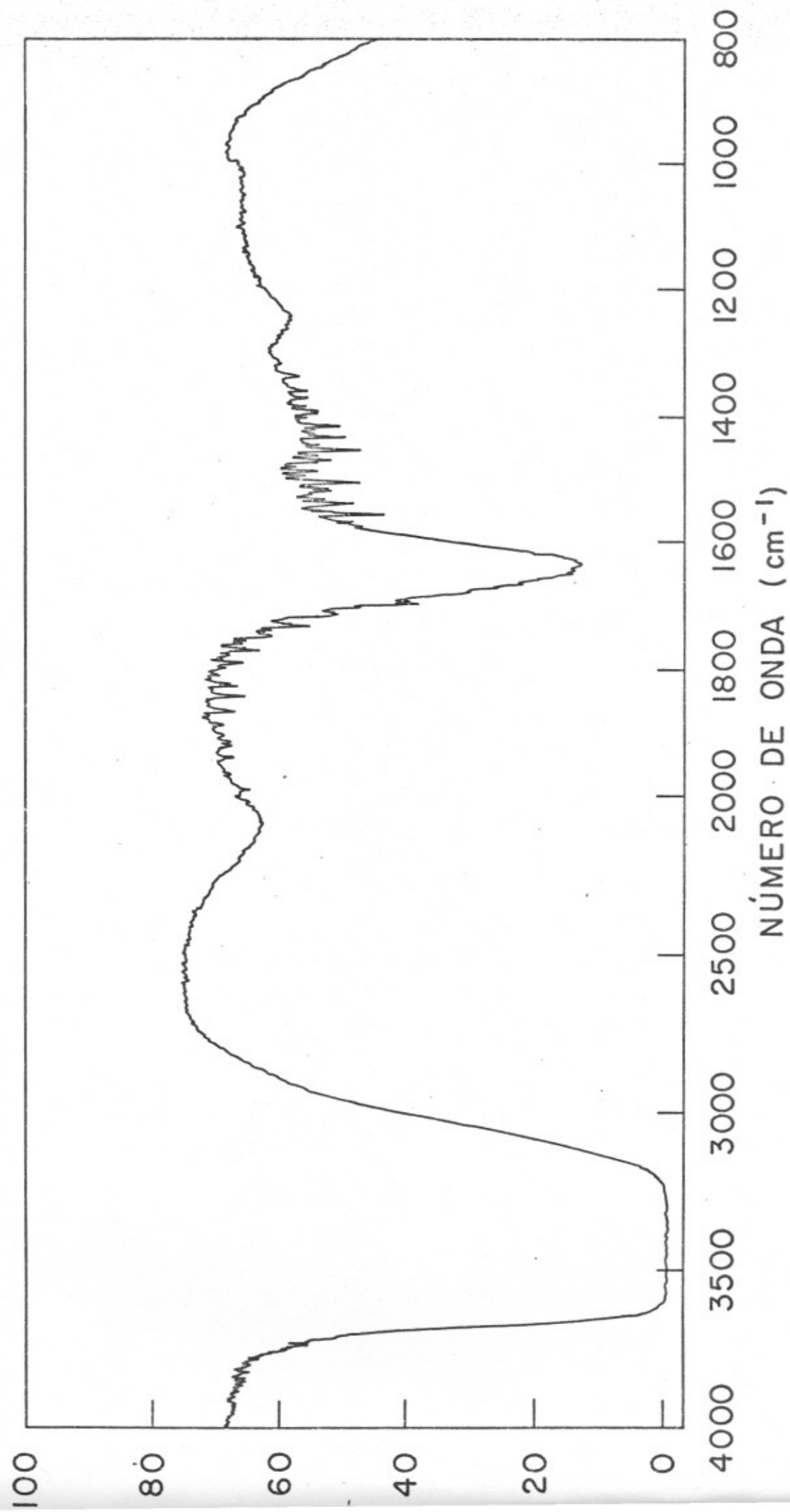
O_2 = massa 32 = 6,0%

Reação 2-B:

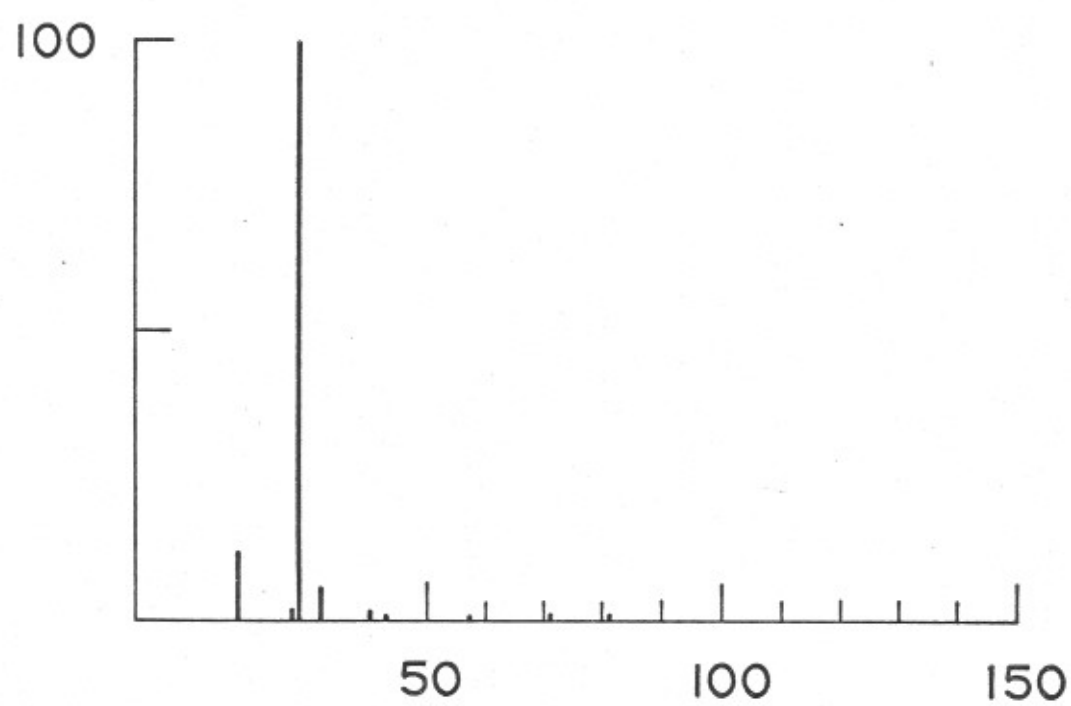
A mistura de Amônia e Oxigênio na proporção de 1:1, à pressão de 108 mmHg, foi submetida a uma única descarga obtida por um toque no interruptor Morse do gerador de descarga de baixa potência.

O flash amarelo foi imediato, seguido do embaçamento das paredes da cela de reação.

ESPECTRO VIII : Espectro de Infravermelho dos produtos da reação provocada por 1 pulso de Descarga Elétrica de Baixa Potência na mistura 1 NH_3 : 1 O_2 a 120mmHg.



ESPECTRO IX : Espectro de Massa dos Produtos da Reação
por 1 pulso de Descargas Elétricas de
Baixa Potência na mistura 1 NH_3 : 1 O_2 a
120mmHg.



Os constituintes principais da mistura após a descarga, detectados pelos espectros de Infravermelho e de Massa foram:

Espectro de Infravermelho (Espectro X)

H_2O = Banda Larga de 3700 a 3000cm^{-1} que corresponde a água líquida sobre a janela e banda de 1800 a 1600cm^{-1} com estrutura rotacional que corresponde a Vapor.

NO_3^- = Pequena banda de 1460 a 1400cm^{-1} .

Bandas largas de 2300 a 2000cm^{-1} e de 1300 a 1200cm^{-1} (atribuição provável no final do capítulo).

Espectro de Massa (Espectro XI)

H_2O = massa 18 = 16,7%

N_2 = massa 28 = 100%

O_2 = massa 32 = 36%

N_2O = massa 44 = 6,6%

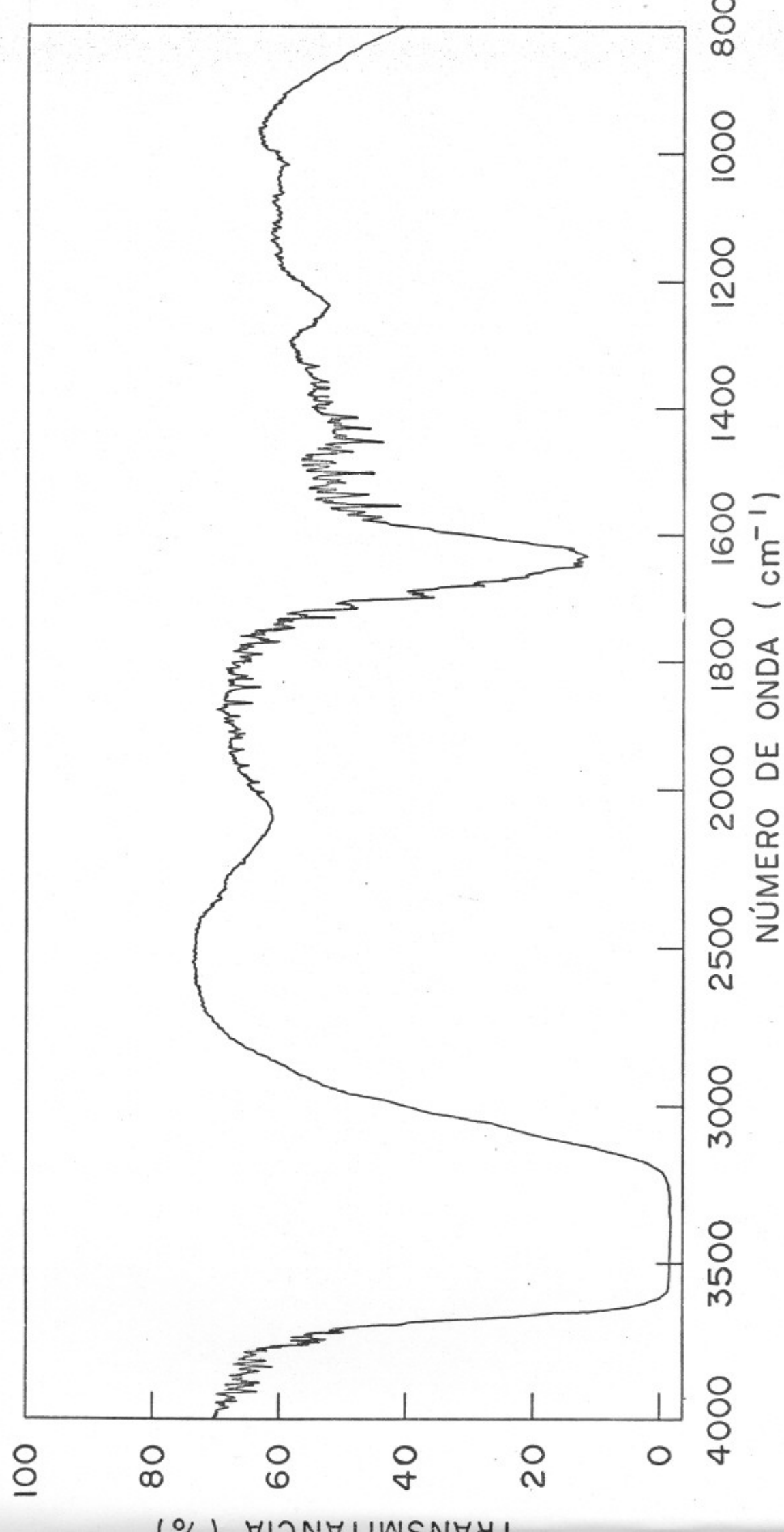
Reação 2-C:

A mistura da Amônia e Oxigênio na proporção de 1:1 à pressão de 100mmHg foi submetida a uma única descarga, obtida por um toque no interruptor Morse do gerador de descarga de baixa potência.

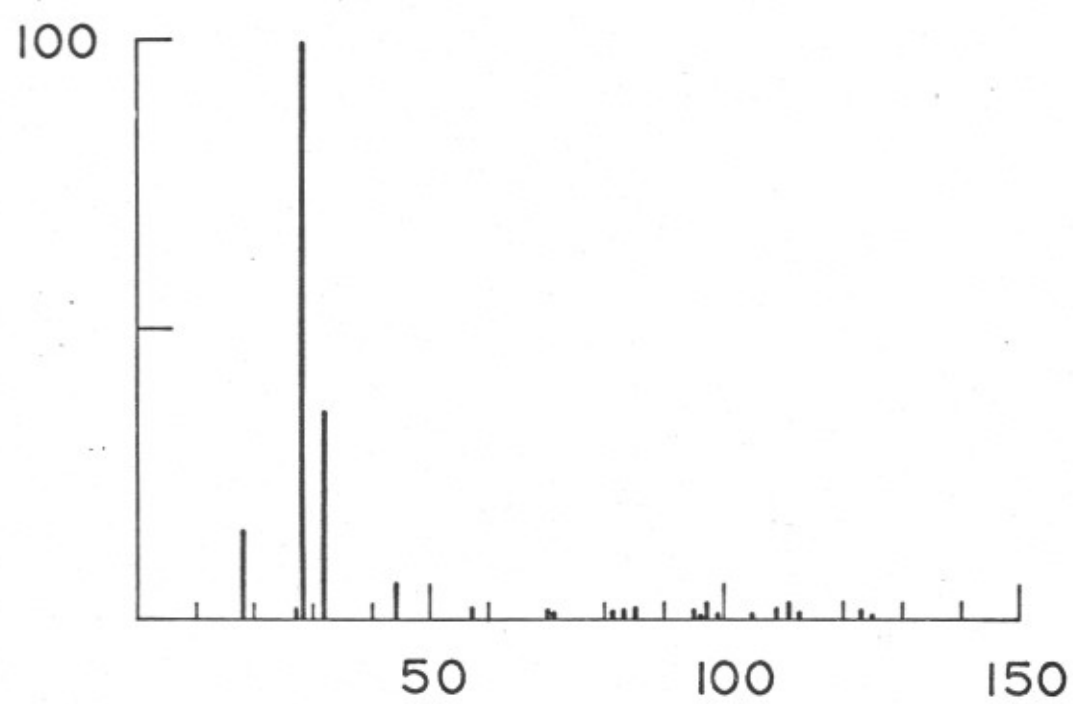
Não ocorreu o flash na cela de reação, observou-se apenas uma centelha azul entre os eletrodos da cela.

O espectro de Infravermelho mostrou apenas a presença de Amônia, demonstrando que se ocorreu reação, a quantidade de produtos formados está abaixo do nosso limite de detecção.

ESPECTRO X : Espectro de Infravermelho dos produtos da
reação provocada por 1 pulso de Descarga
Elétrica de Baixa Potência na mistura
1 NH_3 : 1 O_2 a 108mmHg.



ESPECTRO XI : Espectro de Massa dos produtos da reação
provocada por 1 pulso de Descarga Elétrica
de Baixa Potência na mistura
 $1 \text{ NH}_3 : 1 \text{ O}_2$ a 108mmHg.



A mistura foi submetida a seguir a muitas descargas durante aproximadamente 5 minutos e mesmo assim não ocorreu o flash e o espectro de Infravermelho não mostrou a formação de nenhuma substância nova.

IV-3) Reação com Descargas Elétricas de Baixa Potência em misturas de Amônia e Oxigênio na proporção de 2:1.

Reação 3-A:

A mistura da Amônia e Oxigênio na proporção de 2 de Amônia para 1 de Oxigênio à pressão de 180 mmHg foi submetida a descargas elétricas de baixa potência.

Observou-se que na região de descarga entre os eletrodos um pequeno flash amarelo que não se propagava por toda a cela.

O espectro de infravermelho da mistura após algumas descargas não mostrou nenhuma substância nova devido provavelmente ao mascaramento produzido pela grande quantidade de Amônia em excesso presente na cela de reação e possível formação de quantidades muito pequenas de produtos, abaixo de nosso limite de detecção.

IV-4) Reações com Descargas Elétricas de Alta Potência em misturas de Amônia e Oxigênio na proporção de 1:1.

Reação - 4A:

A mistura de Amônia e Oxigênio na proporção de 1:1, à pressão de 100 mmHg foi submetida a um pulso de descargas do gerador de descargas de alta potência com duração inferior a 1 segundo.

O flash amarelo foi imediato seguido de embaçamento das paredes da cela de reação.

Os componentes da mistura após a descarga, detectados pelos espectros de Infravermelho e de Massa foram:

Espectro de Infravermelho (Espectro XII)

H_2O = Banda larga de 3700 a 3000 cm^{-1} e bandas de 1800 a 1600 cm^{-1} .

NO_3^- = Banda entre 1460 a 1400 cm^{-1} .

Bandas largas de 2300 a 2000 cm^{-1} e de 1300 a 1200 cm^{-1} .

Espectro de Massa (Espectro XIII)

H_2O = massa 18 = 16,5%

N_2 = massa 28 = 100%

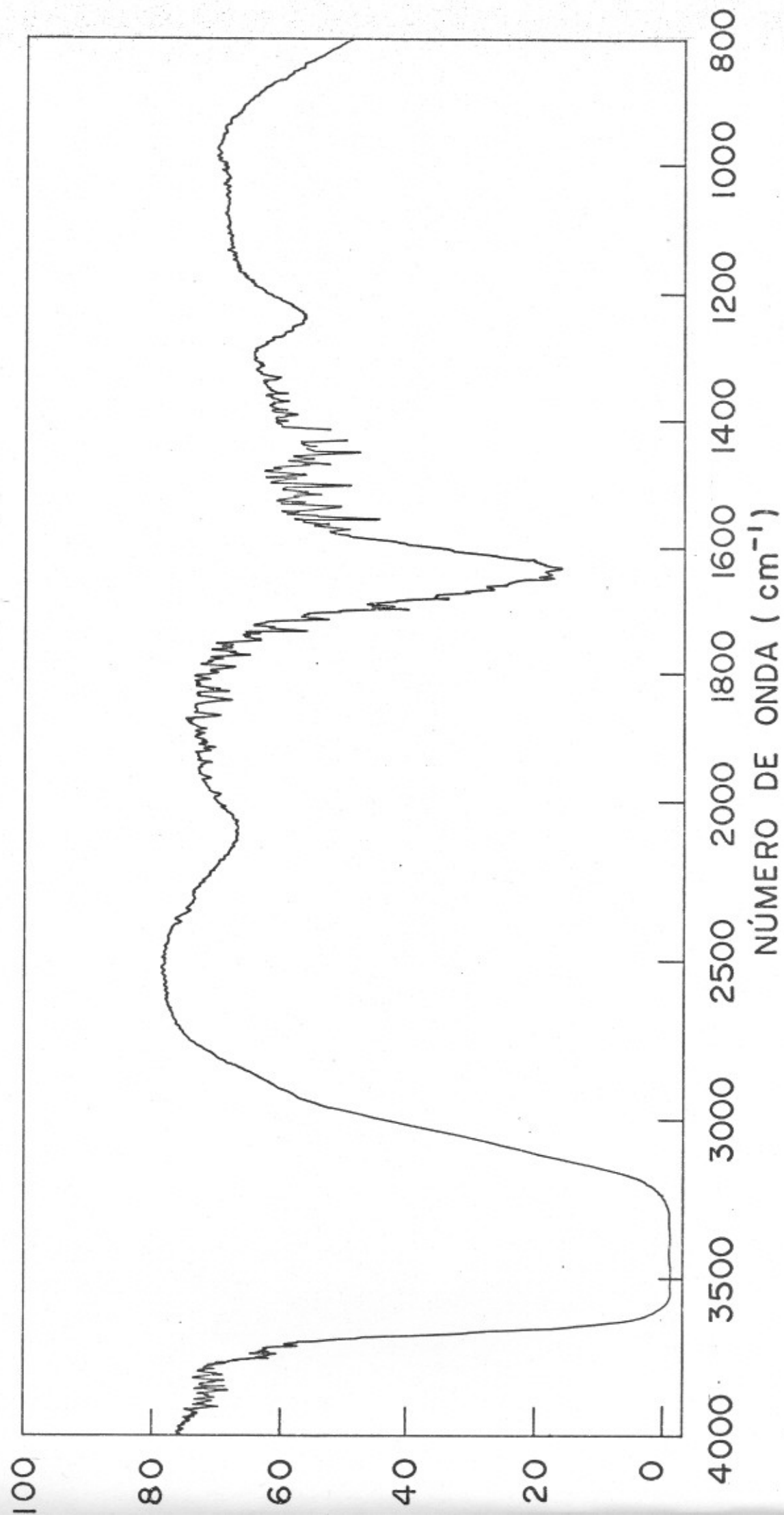
O_2 = massa 32 = 13,6%

N_2O = massa 44 = 1,2%

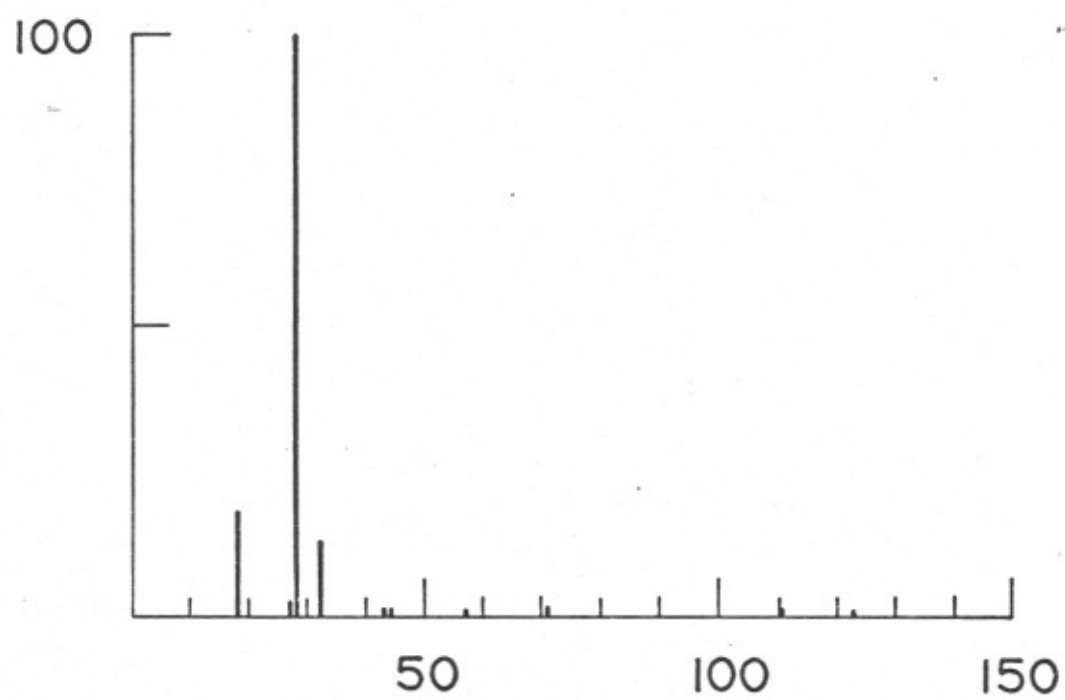
Reação - 4B:

A mistura de Amônia e Oxigênio na proporção de 1:1

ESPECTRO XII : Espectro de Infravermelho dos produtos da reação provocada por 1 pulso de Descarga Elétrica de Alta Potência na mistura de $1 \text{ NH}_3 : 1 \text{ O}_2$ a 100mmHg.



ESPECTRO XIII : Espectro de Massa dos produtos da
reação provocada por 1 pulso de
Descarga Elétrica de Alta Potência
a na mistura 1 NH_3 : 1 O_2 a 100mmHg.



à pressão de 80 mmHg foi submetido a um pulso de descarga de alta potência com duração inferior a 1 segundo.

O flash amarelo foi imediato seguido do embaçamento das paredes da cela de reação.

Os componentes da mistura após a descarga detectados pelos espectros de Infravermelho e de Massa foram:

Espectro de Infravermelho (Espectro XIV)

H_2O = Banda larga de 3700 a 3000 cm^{-1} e banda de 1800 a 1600 cm^{-1} .

NO_3^- = Banda entre 1460 a 1400 cm^{-1} .

Bandas largas de 2300 a 2000 cm^{-1} e de 1300 a 1200 cm^{-1} .

Espectro de Massa (Espectro XV)

H_2O = massa 18 = 10,7%

N_2 = massa 28 = 100%

O_2 = massa 32 = 34,6%

N_2O = massa 44 = 7,3%

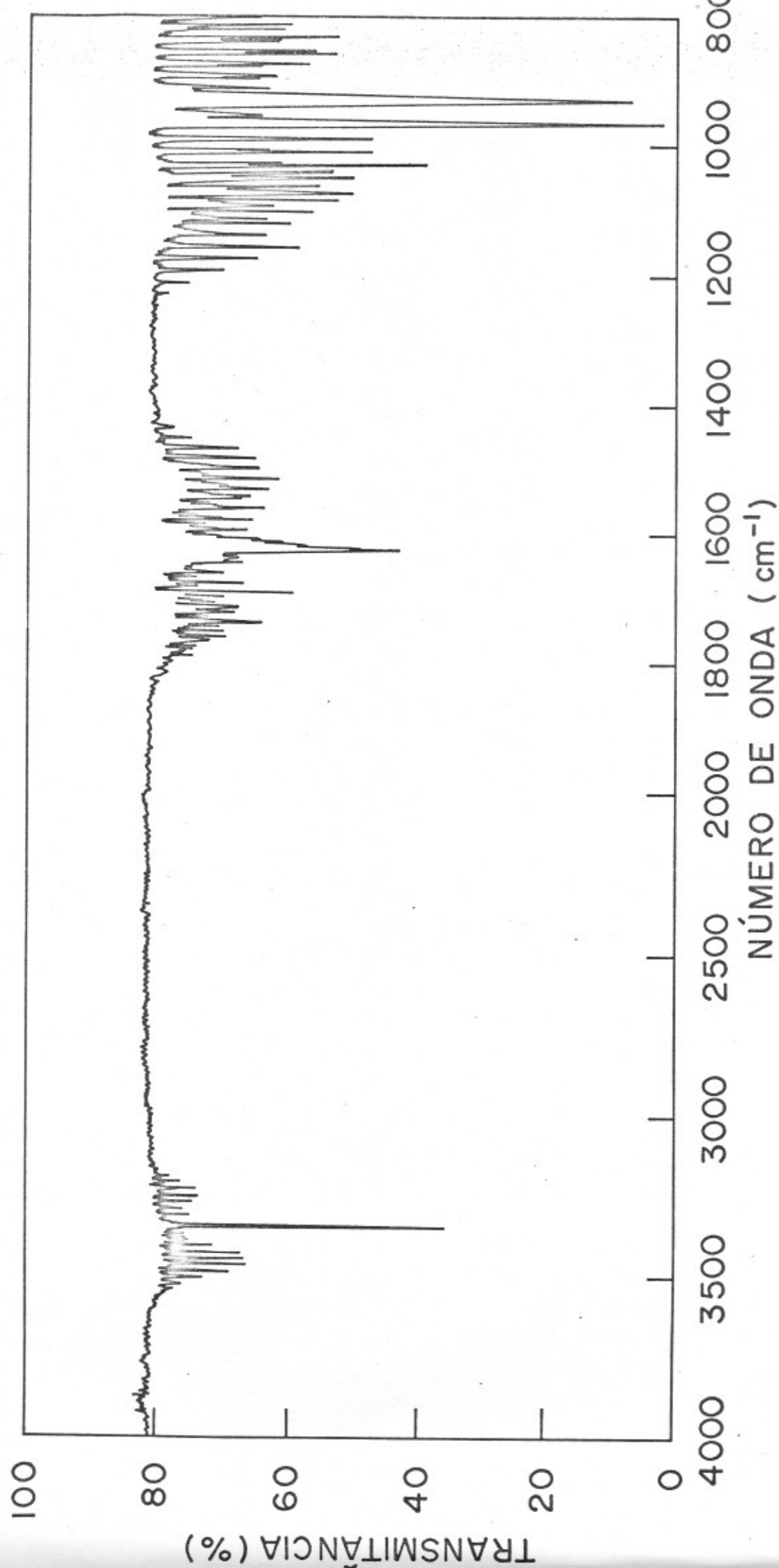
Reação - 4-C:

A mistura de Amônia e Oxigênio na proporção de 1:1 à pressão de 50 mmHg foi submetida a um pulso de descarga de alta potência com duração inferior a 1 segundo.

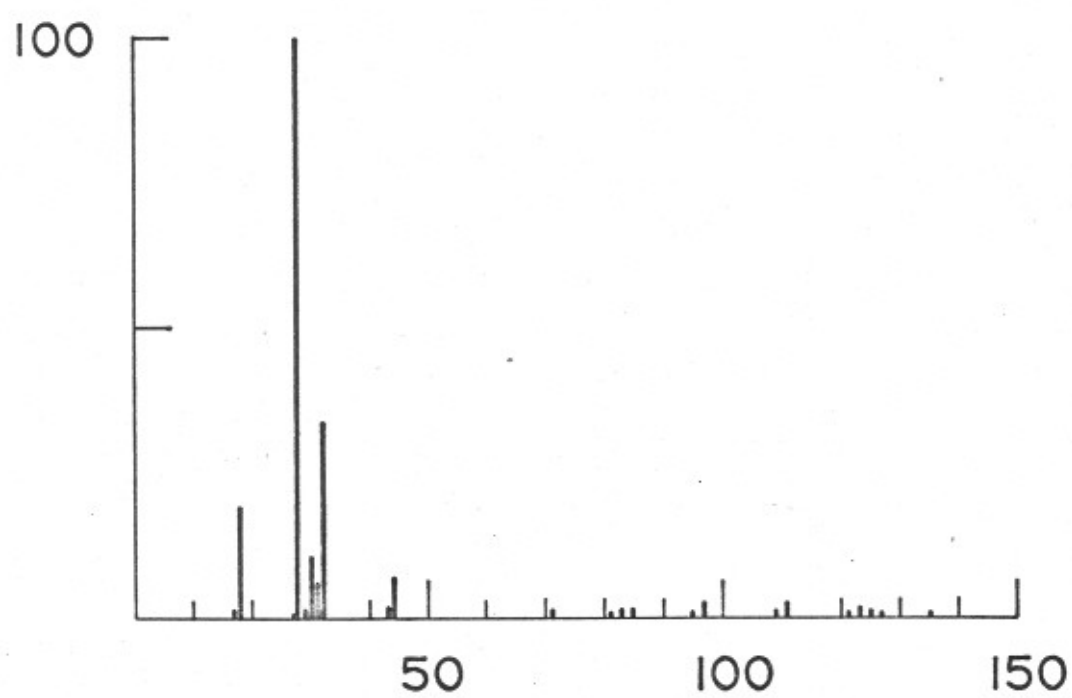
O pulso não foi seguido do flash amarelo como nas reações anteriores, notando-se apenas uma centelha azul entre os eletrodos da cela.

Após varios pulsos (~5 a 10 pulsos) o flash amarelo

ESPECTRO XIV : Espectro de Infravermelho dos produtos da reação provocada por 1 pulso de Des carga Elétrica de Alta Potência na mis tura 1 NH_3 : 1 O_2 a 80mmHg.



ESPECTRO XV : Espectro de Massa dos Produtos da Reação
provocada por 1 pulso de Descarga Elétrica de Alta Potência na mistura
1 NH_3 : 1 O_2 a 80mmHg.



ocorreu seguido do embaçamento das paredes da cela.

Os componentes da mistura após a descarga, detectaã dos pelos espectros de Infravermelho e de Massa foram:

Espectro de Infravermelho (Espectro XVI)

H_2O = Banda larga de 3700 a 3000 cm^{-1} e banda de 1800 a 1600 cm^{-1} .

NO_3^- = Banda entre 1460 a 1400 cm^{-1} .

Bandas largas de 2300 a 2000 cm^{-1} e de 1300 a 1200 cm^{-1} .

Espectro de Massa (Espectro XVII)

H_2O = massa 18 = 5,5%

N_2 = massa 28 = 100,0%

O_2 = massa 32 = 36,7%

N_2O = massa 44 = 4,1%

Reação - 4D:

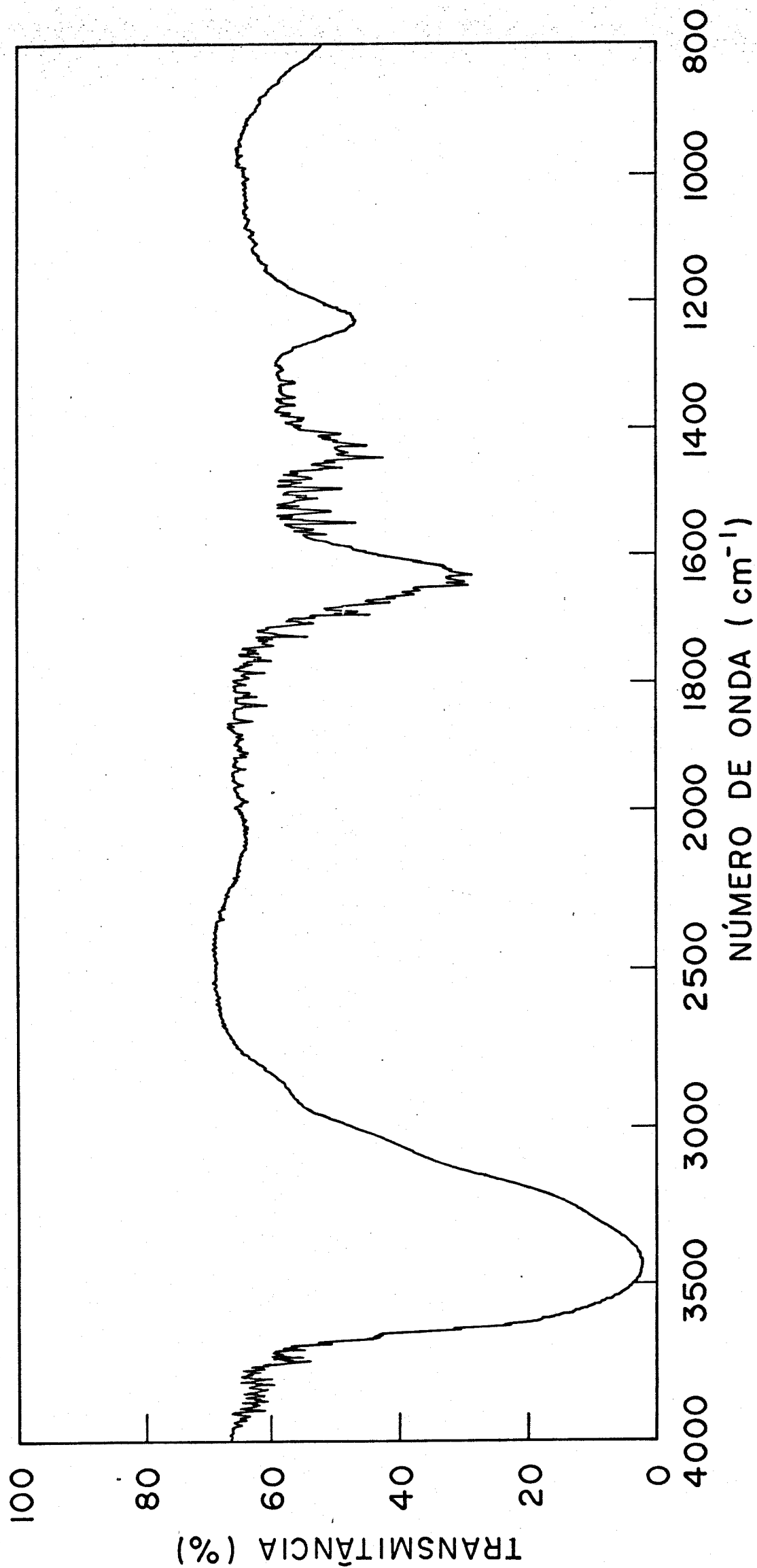
A mistura de Amônia e Oxigênio na proporção de 1:1, à pressão de 20 mmHg foi submetida a um pulso de descarga de alta potência com duração inferior a 1 segundo.

Não ocorreu o flash e o espectro Infravermelho não mostrou diferenças quando comparado com o da amostra antes da descarga.

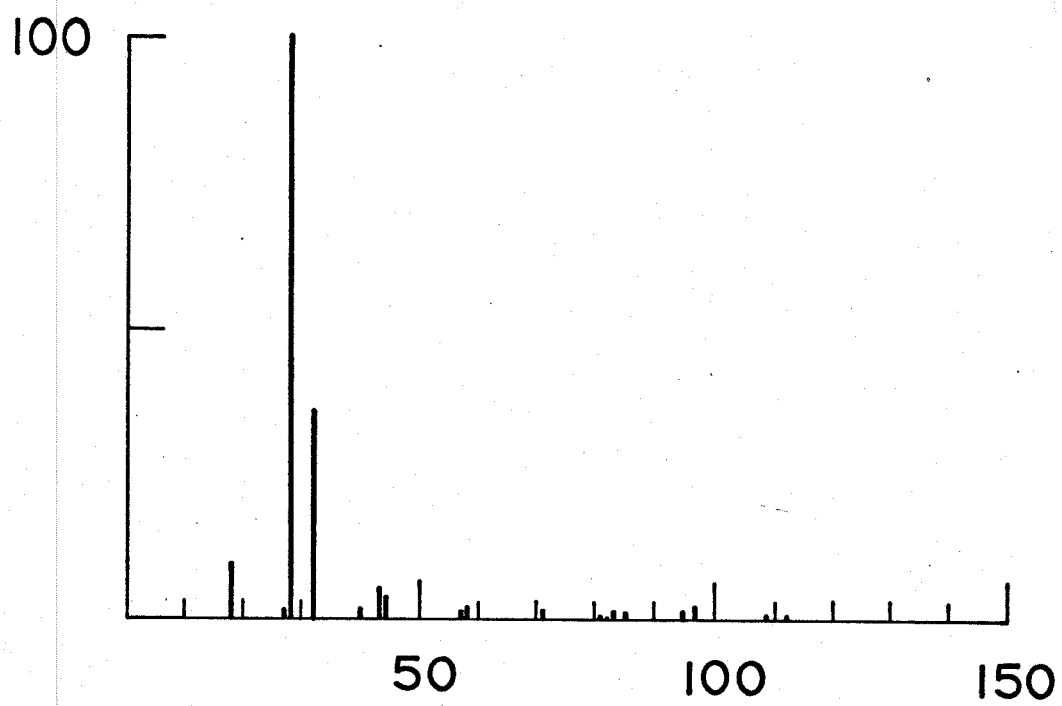
A mistura foi então submetida a uma série de 10 pulsos com duração inferior a 1 segundo.

O flash não ocorreu e o espectro de Infravermelho mostrou uma pequena diferença quando comparado com o da amostra

ESPECTRO XVI : Espectro de Infravermelho dos produtos da reação provocada por 1 pulso de Descarga Elétrica de Alta Potência na mistura 1 NH_3 : 1 O_2 a 50mmHg.



ESPECTRO XVII : Espectro de Massa dos produtos da reação
provocada por 1 pulso de Descarga Elétrica de Alta Potência na mistura
1 NH_3 : 1 O_2 a 50mmHg.



antes da descarga (Espectros XVIII e XIX) onde notamos o aparecimento de uma pequena banda em 2200 cm^{-1} que pode ser atribuída provavelmente à presença de N_2O .

A amostra foi então submetida a uma grande quantidade de pulsos (aproximadamente durante 5 minutos a um pulso por segundo).

O espectro de Infravermelho (Espectro XX) mostrou apenas água no estado gasoso (bandas entre 3800 a 3500 cm^{-1} e bandas entre 1800 a 1400 cm^{-1}).

IV-5) Reação com Descargas Elétricas de Alta Potência em misturas de Amônia e Oxigênio na proporção de 2:1.

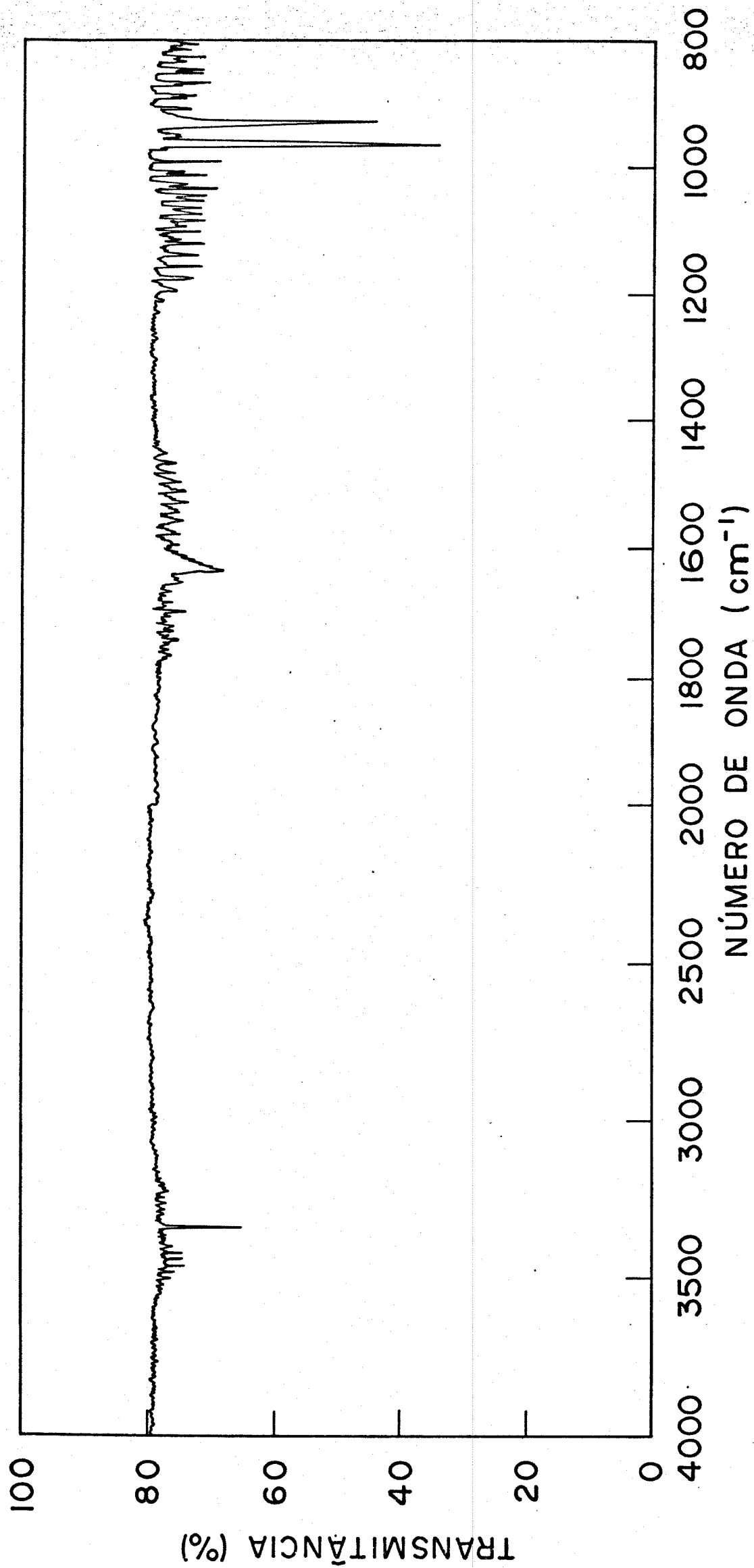
Reações 5A e 5B:

As misturas de Amônia e Oxigênio na proporção de 2 volumes de Amônia para 1 volume de Oxigênio, à pressão de 180 e 120 mmHg foram submetidas a um pulso de descarga de alta potência com duração inferior a 1 segundo.

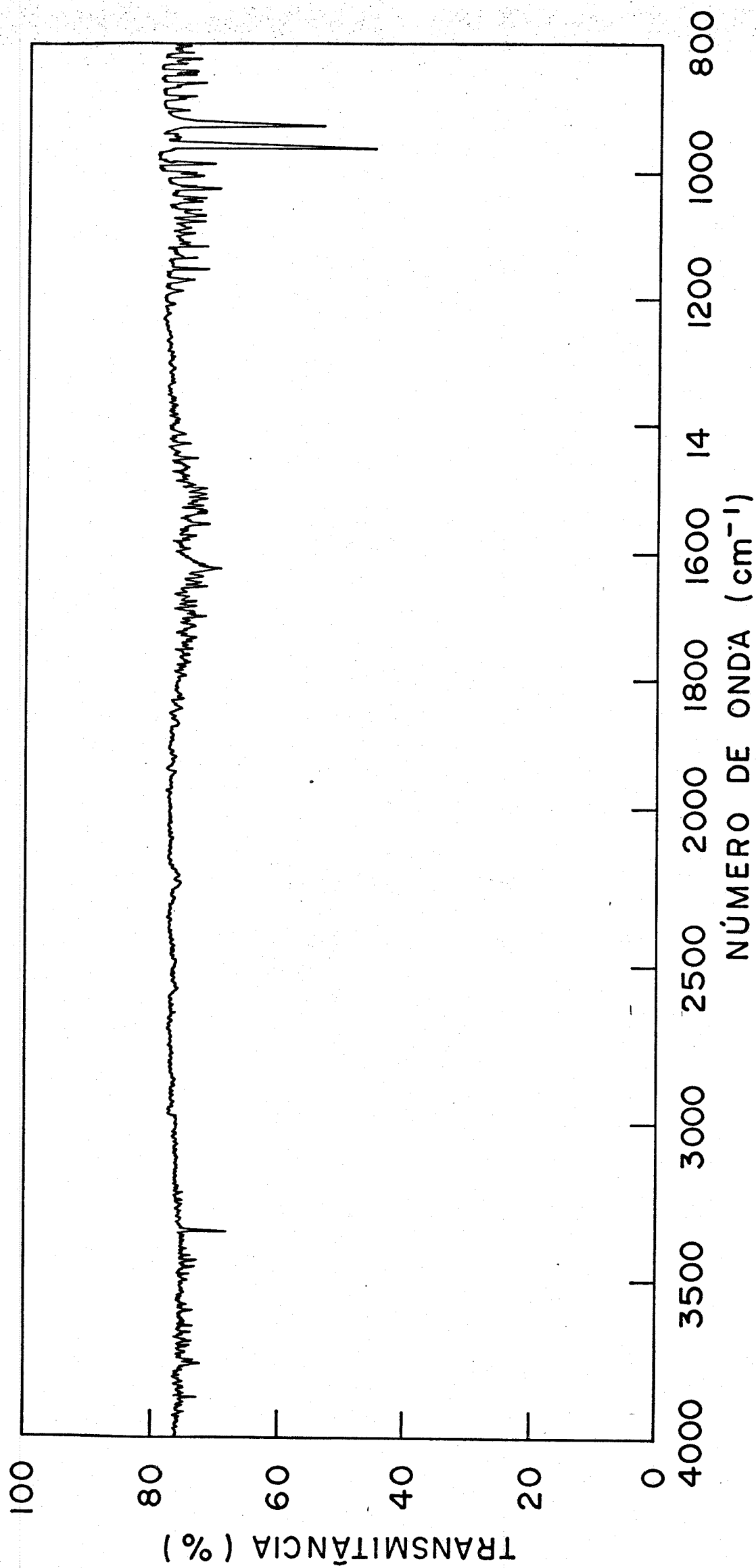
O flash amarelo foi imediato seguido do embaçamento das paredes da cela da reação.

Os espectros de Infravermelho (Espectro XXI e XXII) mostraram apenas Água além das bandas largas de 2300 a 2200 cm^{-1} e de 1300 a 1200 cm^{-1} , notando-se claramente o excesso de Amônia mostrado pelas suas bandas mais intensas em 960 e 930 cm^{-1} .

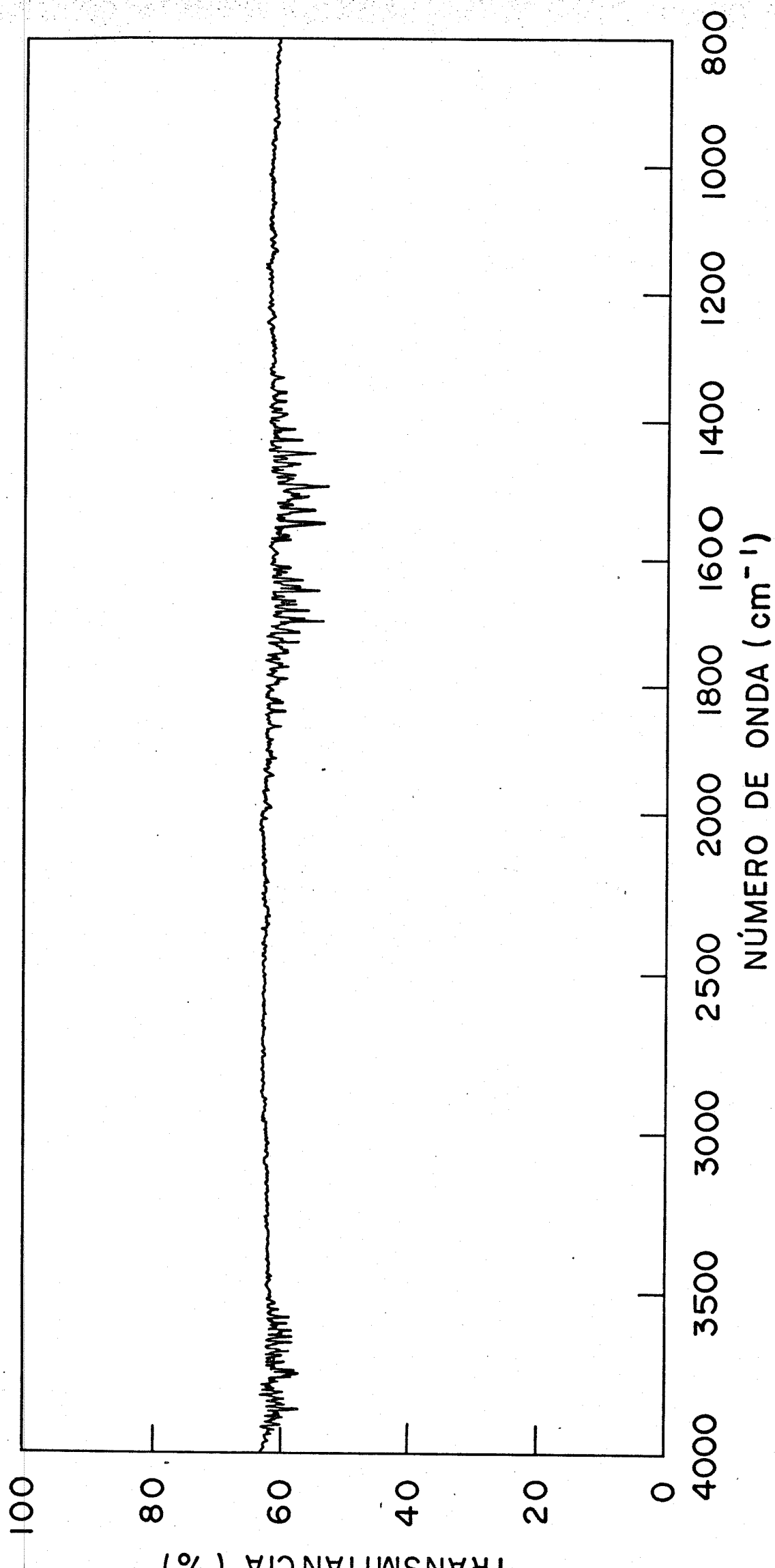
ESPECTRO XVIII : Espectro de Infravermelho da Mistura
1 O₂ : 1 NH₃ a 20mmHg após 1 pulso de
Descarga Elétrica de Alta Potência.



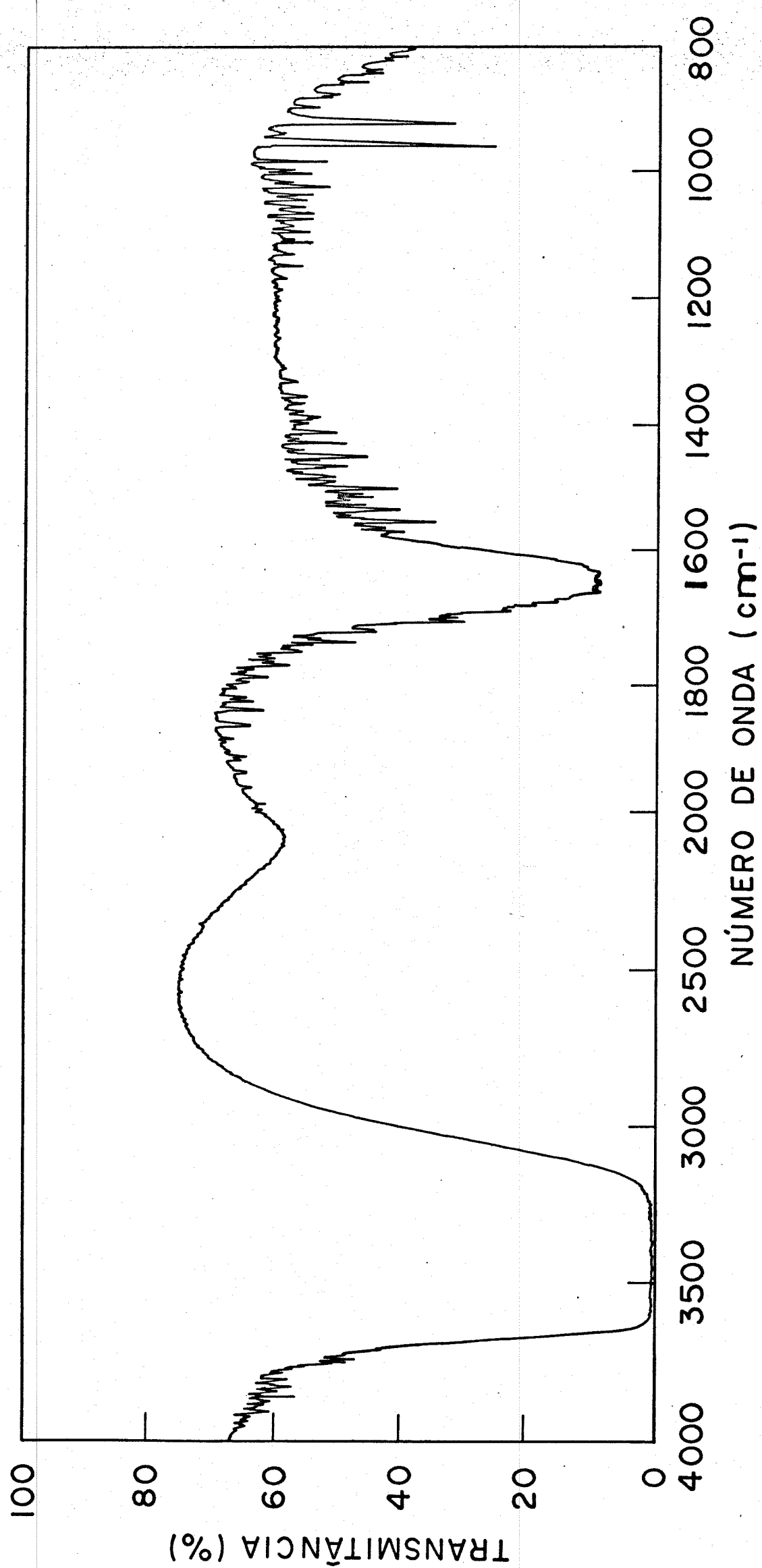
ESPECTRO XIX : Espectro de Infravermelho da mistura
1 NH_3 : 1 O_2 a 20mmHg após 10 pulsos
de Descarga Elétrica de Alta Potencia
a.



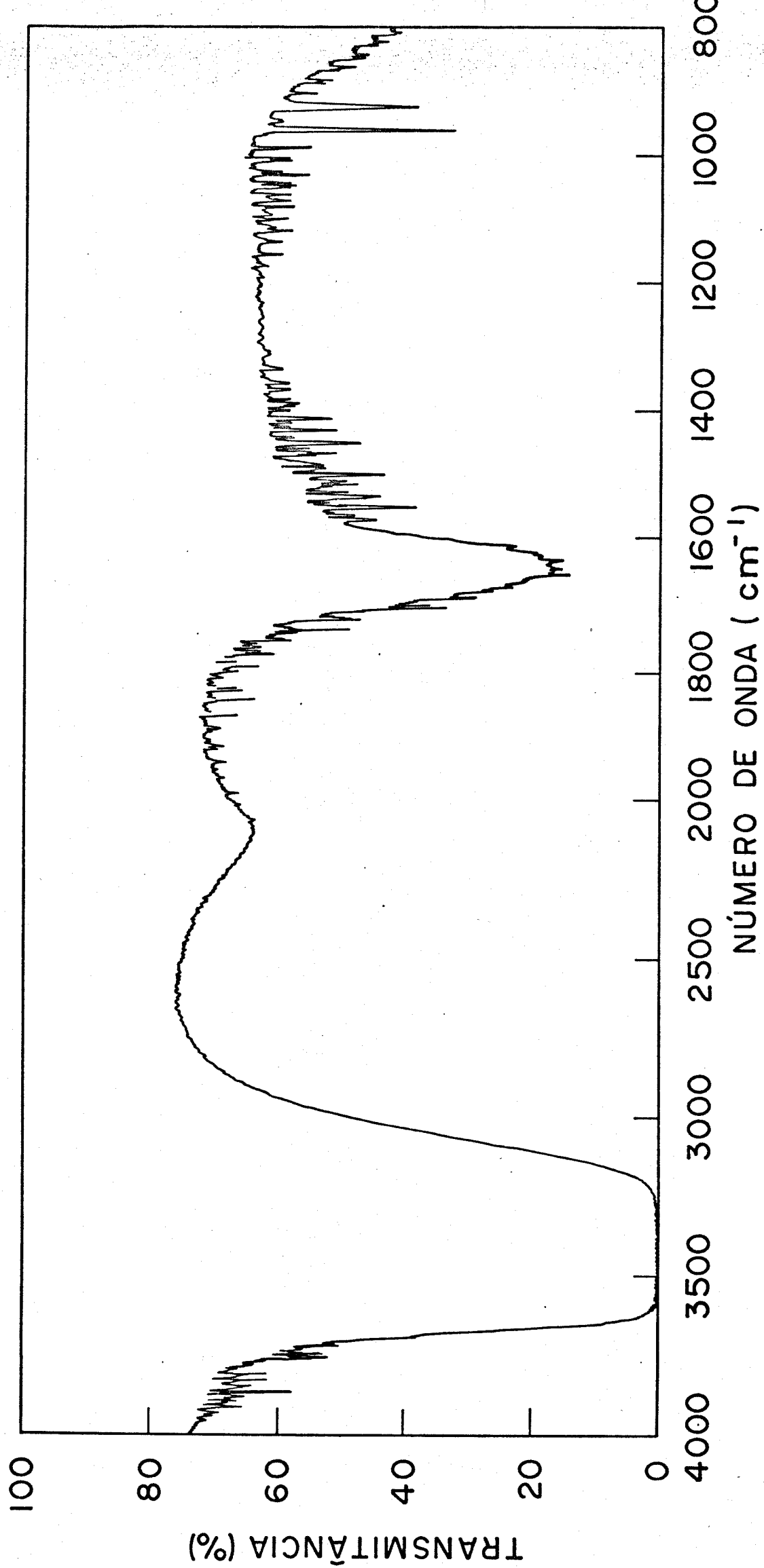
ESPECTRO XX : Espectro de Infravermelho da mistura
1 NH_3 : 1 O_2 a 20mmHg após submetida
a pulsos de Descarga Elétrica de Al-
ta Potência durante 5 minutos.



ESPECTRO XXI : Espectro de Infravermelho dos produtos da reação provocada por 1 pulso de Descarga Elétrica de Alta Potência na mistura 2 NH_3 : 1 O_2 a 180mmHg.



ESPECTRO XXII : Espectro de Infravermelho dos produtos da reação provocada por 1 pulso de Descarga Elétrica de Alta Potência na mistura $2 \text{ NH}_3 : 1 \text{ O}_2$ a 120mmHg.



Reação 5-C:

A mistura de Amônia e Oxigênio na proporção de 2 volumes de Amônia e 1 Volume de Oxigênio a pressão de 90mmHg foi submetida a um pulso de descarga de alta potência, com duração inferior a 1 segundo, o flash amarelo não ocorreu.

Após uma sequência de 10 pulsos foi feito o espectro de Infravermelho (Espectro XXIII) que registrou pequenas modificações em relação ao espectro anterior a descarga. A mistura foi então submetida a pulsos de descarga com duração inferior a 1 segundo durante 5 minutos.

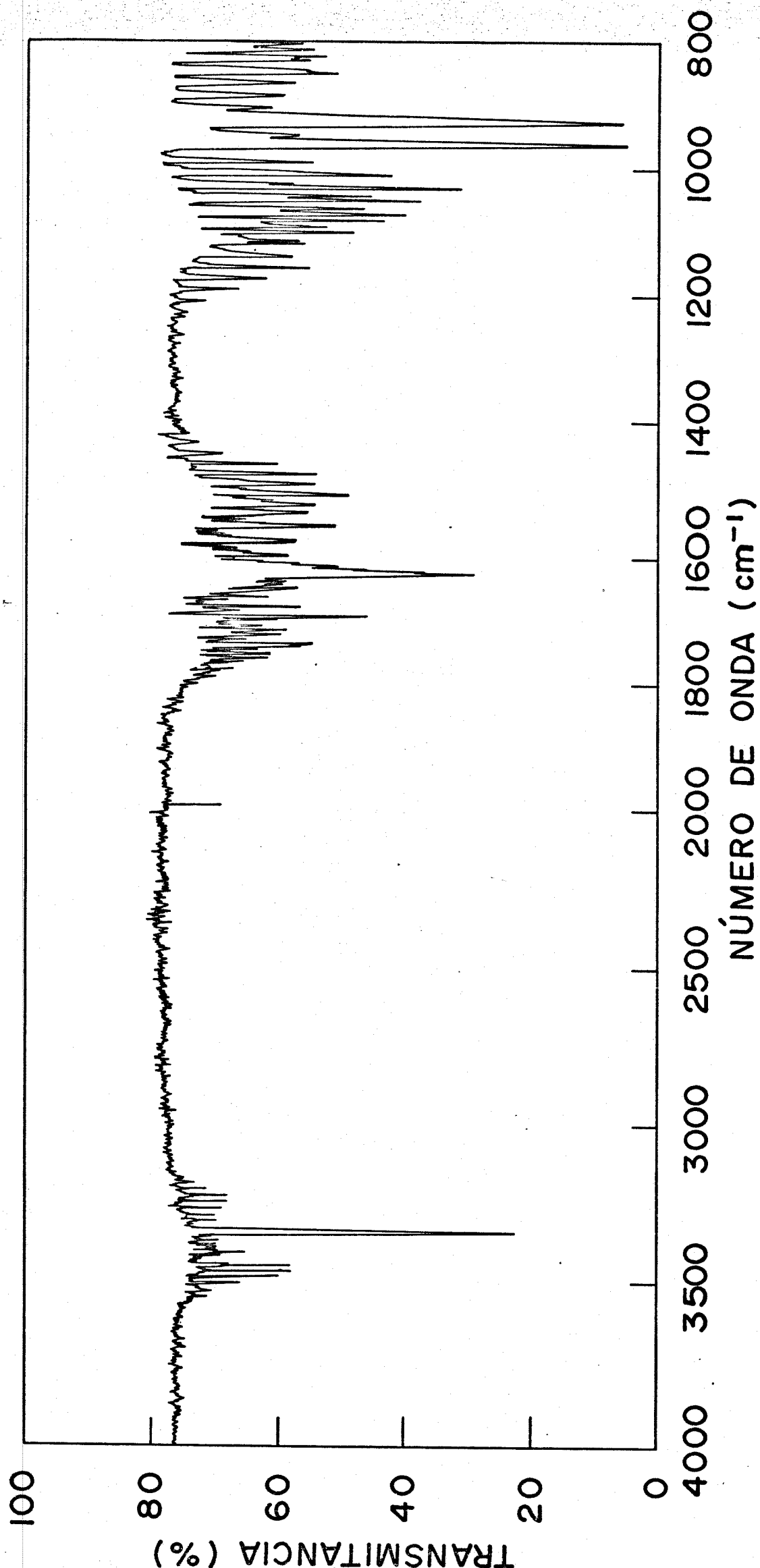
Durante estas descargas não ocorreu a produção do flash amarelo, apenas era observado a centelha azul entre os eletrodos de descargas.

O espectro de Infravermelho (Espectro XXIV) após estas descargas mostrou Água e Amônia em excesso e uma pequena banda em 2200 cm^{-1} que pode ser provavelmente atribuída a N_2O .

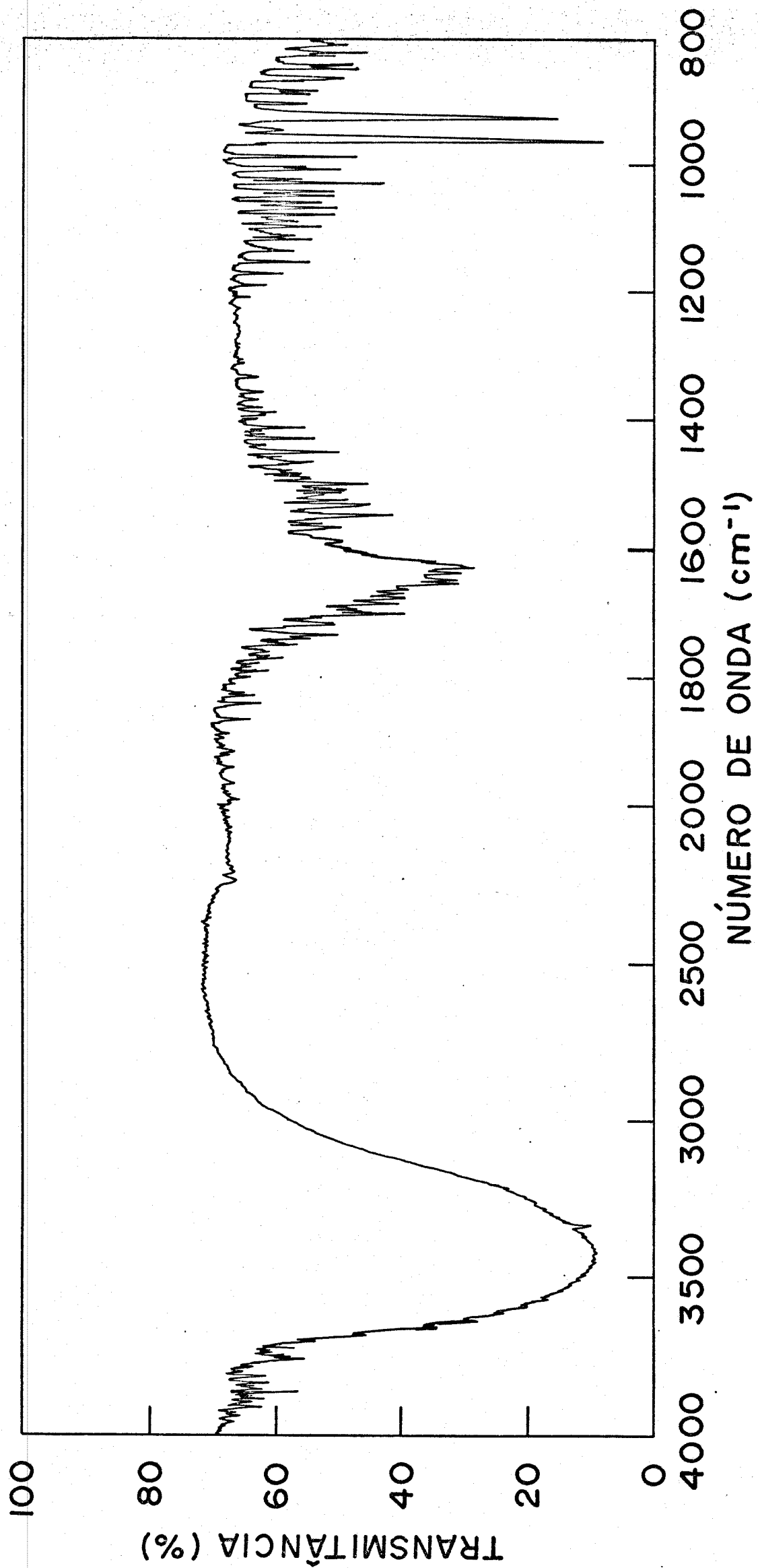
Complemento das reações com Descargas Elétricas

Os espectros de Infravermelho das reações onde a quantidade de água líquida depositada sobre as janelas da cela era muito grande, apresentavam na região de 2400 a 2000 cm^{-1} e de 1300 a 1200 cm^{-1} duas bandas muito largas.

ESPECTRO : XXIII : Espectro de Infravermelho da mistura
2 NH_3 : 1 O_2 a 90mmHg após 10 pulsos
de Descarga Elétrica de Alta Potênci
a.



ESPECTRO XXIV : Espectro de Infravermelho da mistura
2 NH_3 : 1 O_2 a 90mmHg após ser subme
tida a Pulsos de Descargas Elétricas
de Alta Potência durante 5 minutos.



Já alguns espectros de outras reações onde a quantidade de água não era muito elevada, apresentavam uma pequena banda dupla em 2200cm^{-1} .

Os espectros de Massa de varias destas reações apresentavam um pico relativamente intenso de Massa 44 que não era visível no Background do Espectrometro de Massa na sensibilidade usada.

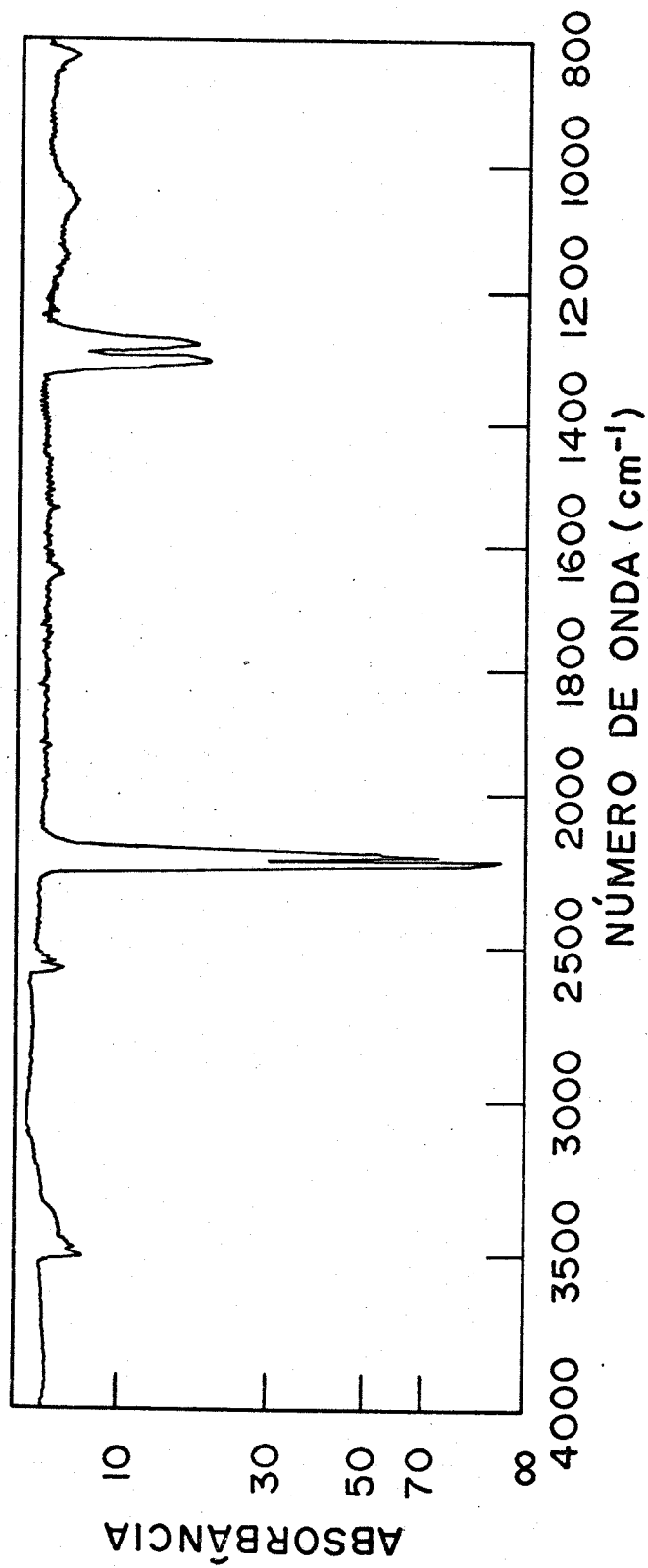
Ao compararmos os espectros dos produtos de nossas reações com um espectro padrão do N_2O gasoso (Espectro XXV) notamos que este composto apresenta uma banda dupla muito intensa na região de 2200 a 2300 cm^{-1} e uma banda de intensidade média na região de 1340 a 1240 cm^{-1} .

Tais bandas porém não são semelhantes na sua forma e estão um pouco deslocadas em relação as bandas observadas no espectro dos produtos de nossas reações, onde a produção de água foi grande.

Por outro lado nas reações onde esta formação de água foi menor, não havendo tanta água líquida sobre as janelas da cela da reação, a pequena banda observada a 2200 cm^{-1} tem praticamente a mesma forma e posição da banda correspondente no N_2O .

Tendo em vista ainda, o fato de observarmos no espectro de massa dos produtos de nossas reações, o pico de massa 44 que é a massa do N_2O , e que participaram de nossas reações apenas Amônia e Oxigênio, podemos provavelmente atribuir estas bandas a presença de N_2O na reação, sendo que a forma incomum

ESPECTRO XXV : Espectro de Infravermelho padrão do
 N_2O gasoso.

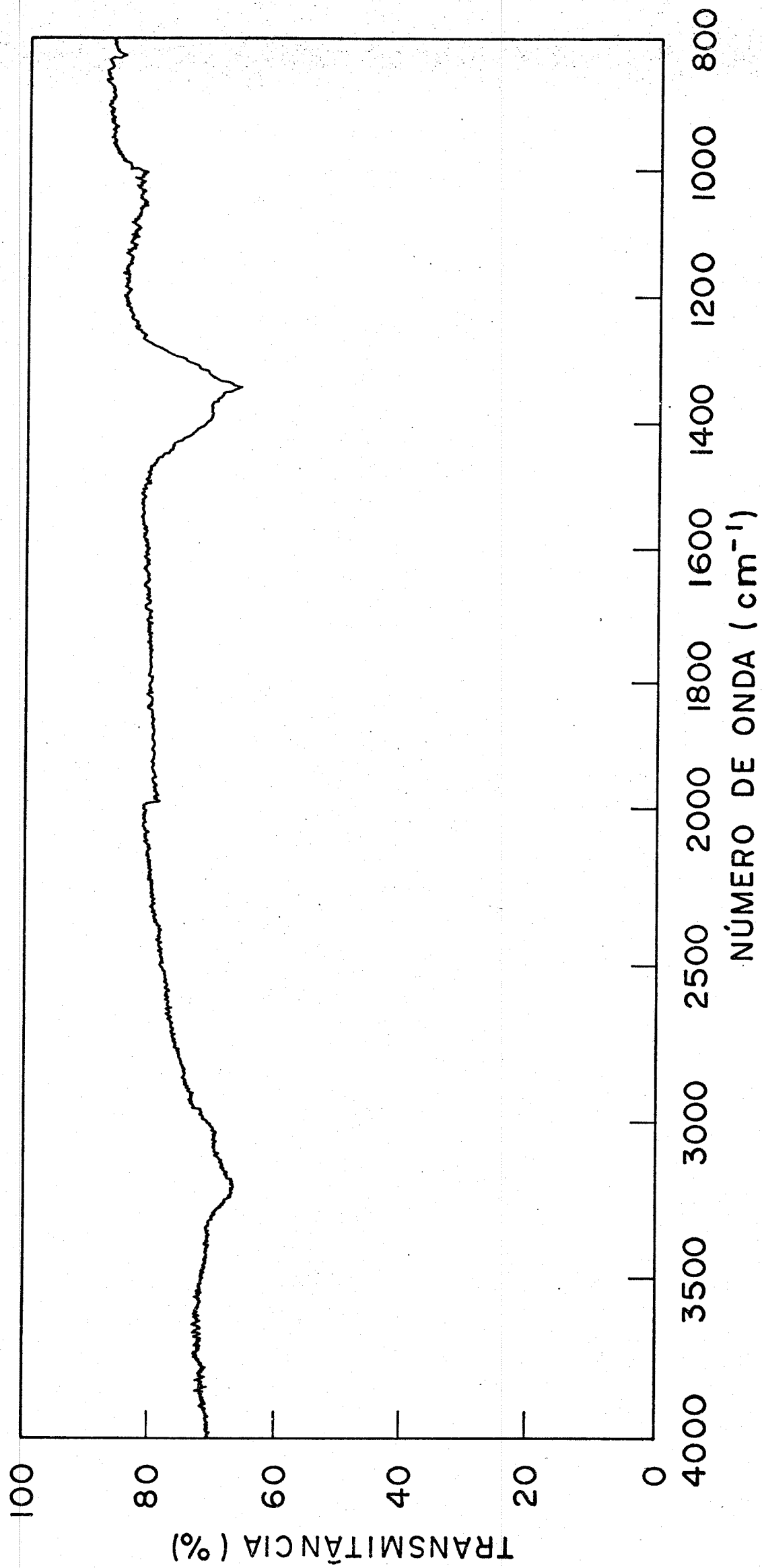


das bandas relacionadas deve-se a presença da grande quantidade de água sobre as janelas, que as danifica e forma soluções com o gás em contato com ela.

Para a comprovarmos a formação de nitratos, a cela após as reações foi evacuada e em seguida feito um espectro de infravermelho das janelas da cela, para verificarmos a existência de depósitos sólidos sobre elas.

O espectro XXVI ilustra o espectro típico obtido em varias reações e as duas bandas largas de 3300 a 3000 cm^{-1} de 1500 a 1250 cm^{-1} podem ser atribuídas a Nitrato de Amônia de acôrdo com Nakamoto⁽²⁵⁾ e o espectro padrão do sólido⁽²⁶⁾.

ESPECTRO XXVI : Espectro de Infravermelho do sólido
depositado sobre a janela da cela em
várias reações.



CAPÍTULO V

DISCUSSÕES E CONCLUSÕES:

Para que o leitor deste trabalho acompanhe facilmente as discussões e as conclusões que serão apresentadas, julgamos de grande utilidade reunir os nossos resultados experimentais numa rápida sinopse em forma de Tabelas (Tabelas III, IV e V).

Além destas tabelas mostramos na fig. 3-8 uma montagem gráfica onde as absorções da Amônia são comparadas com as linhas da transição $00^0_1 \rightarrow 10^0_0$ do LASER de Gás Carbonico que utilizamos.

Esta montagem permite ao leitor uma rápida avaliação das expressões "em ressonância", "quase ressonância" e "fora de ressonância", através de um simples confronto visual.

É interessante frizarmos que as linhas P(32), R(10) e P(16) que usamos, eram as que no LASER utilizado satisfaziam da melhor forma os requisitos simultâneos de ressonâncias, quase ressonância e fora de ressonância e de maior densidade de potencia.

Feito os esclarecimentos acima vamos às nossas discussões e conclusões.

TABELA III - Reações com LASER de Gás Carbônico

Mistura			Resultados:
Pressão Total (mmHg.)	Composição $\text{NH}_3:\text{O}_2$	Linha do LASER Operação	
110	1:1	P(32) sem focalização	Não foi observada reação ou luminescência.
110	1:1	P(32) com focalização	Flash Amarelo ao primeiro pulso. Produtos Principais: H_2O , N_2 , NO_3^- e provavelmente N_2O
110	1:1	P(10) com focalização	Flash Amarelo ao primeiro pulso. Produtos Principais: H_2O , N_2 , NO_3^-
110	1:1	P(16) com focalização	Flash Amarelo ao primeiro pulso. Produtos Principais: H_2O , N_2 , NO_3^-
110	9:1	P(32) com focalização	Não foi observado formação de Produtos. Luminescência Azul no ponto focal, no Instante do Pulso do LASER.
110	1:9	P(32) com focalização	Não foi observado formação de Produtos. Luminescência Azul no ponto focal, no Instante do Pulso do LASER.

TABELA IV - Reações com Descarga Elétrica

Mistura $\text{NH}_3 + \text{O}_2$		Composição 1 NH_3 : 1 O_2
Pressão (mmHg)	Tipo de Descar- carga	Resultados
120	Baixa Potência	Flash Amarelo ao primeiro pulso de Descarga. Produtos Principais: H_2O , N_2 , NO_3^- .
110	Baixa Potência	Flash Amarelo ao primeiro pulso de Descarga. Produtos Principais: H_2O , N_2 , NO_3^- .
100	Baixa Potência	Observa-se apenas a centelha azul entre os eletrodos. Não se detectou produtos após o pulso de Descarga.
100	Alta Potência	Flash Amarelo ao primeiro pulso de Descarga. Produtos Principais: H_2O , N_2 , NO_3^- .
80	Baixa Potência	Centelha azul entre os eletrodos. Não se detectou produtos após o pulso de Descarga.
80	Alta Potência	Flash Amarelo ao primeiro pulso de Descarga. Produtos Principais: H_2O , N_2 , NO_3^- .
50	Baixa Potência	Centelha azul entre os eletrodos. Não se detectou produtos após o pulso de Descarga.
50	Alta Potência	Flash Amarelo depois de muitos pulsos de aproximadamente 1seg de duração. Produtos Principais: N_2 , H_2O , NO_3^-
20	Baixa Potência	Luminescência azul entre os eletrodos. Não se detectou produtos após o pulso de Descarga.
20	Alta Potência	Não ha Flash Amarelo, mas a reação é completa após 5 minutos de pulsos de 1seg. Produtos Principais: N_2 , H_2O .

TABELA V - Reações com Descarga Elétrica

Mistura $\text{NH}_3 + \text{O}_2$		Composição 2 NH_3 : 1 O_2
Pressão (mmHg)	Tipo de Descarga	Resultados
180	Baixa Potência	Flash Amarelo apenas na região entre os eletrodos durante o tempo de pulso de Descarga. Não havia, propagação do Flash pelo gás da cela. Não se detectou produtos após 1 pulso de Descarga.
180	Alta Potência	Flash Amarelo ao primeiro pulso de Descarga. Produtos Principais H_2O , a amônia não reagiu completamente.
120	Baixa Potência	Não ocorre o Flash Amarelo, apenas a centelha azul entre os eletrodos. Não se detectou produtos após pulso de descarga.
120	Alta Potência	Flash Amarelo ao primeiro pulso de Descarga. Produtos Principais; H_2O , A amônia não reagiu completamente.
90	Baixa Potência	Centelha Azul entre os eletrodos. Não se detectou produtos após o Pulso de Descarga.
90	Alta Potência	Não há Flash Amarelo, mas a reação é completa após 5 minutos de pulsos de 1 seg. Produtos Principais H_2O .

No capítulo II deste trabalho mostramos que os diversos experimentos de irradiação da Amônia pura, com varias linhas do LASER de Gás Carbônico, resultaram na formação dos radicais NH_2 e NH no estado eletrônico fundamental e excitado dependendo, da pressão do gás, da densidade de potencia e da linha do LASER utilizado.

Porém em nossa revisão bibliográfica, não encontramos nenhuma referência sobre a excitação da mistura Amônia e Oxigênio e tal fato não permitia sabermos de ante mão quais seriam as influências do Oxigênio nos processos de excitação e relaxação da Amônia, quando ela fosse submetida a um pulso de LASER.

Para elucidarmos este problema é que resolvemos estudar o comportamento da mistura, a diversas pressões e composições, quando excitada pelo Ultra Violeta e por Descargas Elétricas.

Nestes dois tipos de excitação, sabíamos que a Amônia da mistura era dissociada em radicais, o que nos permitiria pela comparação dos resultados de nossas excitações com LASER com os resultados da literatura, concluirmos que no caso do LASER o mecanismo era analogo ou não.

No entanto os resultados de reações produzidas por Descargas Elétricas em Amônia pura e radiação Ultra Violeta na mistura, que encontramos na literatura, referiam-se a reações feitas a pressões inferiores aos 110 mmHg e composições de mistura diferentes da que utilizamos nas reações com LASER, assim restava-nos repetir estas reações em condições idênticas as usadas na excitação com LASER.

Usando o trabalho de Jayanty⁽²¹⁾ como referência, tentamos realizar a fotooxidação da mistura nestas condições a 2139Å.

Esta tentativa foi realizada utilizando-se uma lâmpada de Xe/Hg de 150W de potência total acoplada a um monocromador que selecionava aquela radiação.

Após uma irradiação por trinta minutos, não conseguimos detectar a formação de produtos o que justificamos pela baixa intensidade da radiação que emergia do monocromador.

Apesar desta dificuldade experimental observamos que os produtos formados nas reações realizadas por Gesser⁽²⁰⁾, Jayanty e os previstos na simulação de Fotooxidação de Levine e Calvert foram os mesmos que obtivemos na reações com LASER.

Esta observação aliada ao fato de que o trabalho de Levine e Calvert⁽²²⁾ era muito abrangente quanto as reações possíveis no sistema Amônia Oxigênio, levou-nos a considerar como validas as suas conclusões nas nossas condições de Pressão e Composição, o que reforçou a idéia de que a reação com LASER também seria iniciada por radicais.

Porém as Fotooxidações estudadas não ocorreram na forma de reações explosivas, isto é, com a produção do flash Amarelo que observamos.

Este fato foi esclarecido pela sequência de reações feitas com Descargas Elétricas de Alta e Baixa Potência, em misturas de varias composições e pressões.

Estas reações que originaram os mesmos produtos observados anteriormente. (Veja Tabelas IV e V) mostraram que o flash, e portanto a reação explosiva, ocorria ou não dependendo da composição, pressão da mistura e da potência da descarga.

Os experimentos com Descargas Elétricas, mostraram também que a reação ocorria mesmo sem a produção do flash, sendo que neste caso ela era lenta e para que fossem detectados produtos era necessário um longo período de reação, comportamento este, analogo ao apresentado nas Fotooxidações realizadas a pressões baixas.

Tendo por base as semelhanças apresentadas acima entre as Fotooxidações, Reações com Descargas e as reações com LASER e acrescentando o fato de que o Oxigênio é transparente à radiação infravermelho, portanto apenas a Amônia da mistura absorve esta radiação, podemos afirmar que a reação produzida pelo LASER, é iniciada por radicais provenientes da dissociação desta molécula.

Esta dissociação segundo o nosso ponto de vista é uma consequência de dois processos independentes e consecutivos.

Primeiro a Amônia sob a influência da intensa radiação LASER sofre um processo de absorção multifotônica, seguido de um processo colisional que resulta em sua dissociação.

Esta conclusão tem por base vários resultados documentados na literatura, os quais passamos a enumerar.

Murkamel e Jortner⁽²⁷⁾ propuseram um modelo de processo de absorção multifotônica para a dissociação molecular num processo sem colisão.

De acordo com este modelo a molécula de Amônia para atingir o seu estado dissociativo com energia de 35800cm^{-1} necessita absorver cerca de 40 fótons de energia aproximada de 970cm^{-1} .

Para que a absorção de tal número de fótons ocorra num processo sem colisão a Amônia tem que ser submetida a uma radiação com densidade de potência da ordem de 10GW/cm^2 como demonstraram os trabalhos de Campbell e Welge^(3,4) que relatamos no capítulo II.

O nosso trabalho foi realizado em condições completamente distintas, com uma densidade de potência muito menor (da ordem de 1GW/cm^2) e pressão muito maior (Pressão parcial da Amônia da ordem de 50 mmHg), nestas condições a dissociação é explicada por nós pelo seguinte mecanismo.

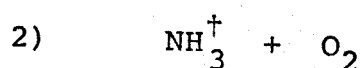
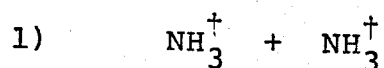
A Amônia sob a influência da radiação com densidade de potência de 1GW/cm^2 , absorve um determinado número de fótons menor que 40.

A densidade de potência da ordem de 1GW/cm^2 foi obtida apenas na região focal da lente utilizada na focalização do LASER e durante o pulso de 250nseg.

O tempo de duração do pulso é muito maior que o tempo de relaxação vibracional da molécula que é da ordem de 10^{-10} a 10^{-11} seg, portanto podemos considerar que durante o pulso ocorre uma inversão de população, isto é, a maioria

das moléculas da Amônia passa para um estado vibracional excitado e permanece nele enquanto dura o pulso.

Nesta situação tornam-se muito prováveis os dois tipos de choques abaixo:



Em trabalho recente Floyd Hovis e Bradley Moore (28) mediram as constantes de velocidade da relaxação vibracional da Amônia em presença de Argônio e da mistura Amônia/Oxigênio.

Os valores obtidos para estas constantes foram:

$$k_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_3} = 1,3 \mu\text{seg}^{-1} \text{ mmHg}^{-1} \text{ e } k_{\text{NH}_3^+/\text{O}_2} = 1,4 \cdot 10^{-2} \mu\text{seg}^{-1} \text{ mmHg}^{-1}.$$

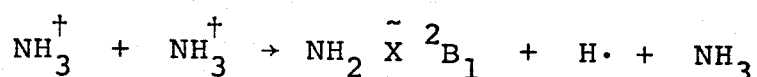
Podemos considerar que a constante de velocidade para o processo de relação de duas moléculas de Amônia vibracionalmente excitados, isto é, $k_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_3^+}$ resultando produtos, tem valor da mesma ordem de grandeza de $k_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_3}$.

Tal consideração pode ser feita tendo em vista que a excitação vibracional da Amônia, não altera significativamente a sua simetria e secção de choque.

Assumindo esta consideração temos que $k_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_3^+} \approx 100 \cdot k_{\text{NH}_3^+/\text{O}_2}$, logo podemos considerar em nosso processo co

lisional, apenas os choques entre as moléculas de Amônia exci-
tadas, desprezando o efeito da relaxação causada pelo Oxigênio.

As considerações acima permitem-nos equacionar o pro-
cesso dissociativo da Amônia resultante dos processos absorção
multifotônica e colisão como:



Porém os trabalhos de Letokhov⁽¹⁾, Campbell e Welge^(3,4)
relatados no capítulo II, mostraram que dependendo das condi-
ções de pressão e densidade de potência da radiação, observou-
se a formação de radicais $\text{NH}_2 \tilde{\text{A}}^2\text{A}_1$ e radicais NH.

Letokhov observou a formação de radicais $\text{NH}_2 \tilde{\text{A}}^2\text{A}_1$ a
partir da pressão de 90 mmHg e densidade de potência da ordem
de $1\text{GW}/\text{cm}^2$ enquanto que Campbell e Welge a partir de 1 mmHg a
 $10\text{GW}/\text{cm}^2$.

Além destes fatos estes pesquisadores notaram que a
formação deste radical ocorria a pressões cada vez mais altas
quanto mais baixa era a densidade de potência da radiação.

Estes resultados sugeriram-nos que a formação do ra-
dical $\text{NH}_2 \tilde{\text{A}}^2\text{A}_1$ também é consequência de dois tipos de processos
colisionais.

No caso de pressão elevada e densidade de potência
baixa, condições semelhantes às dos nossos experimentos, de-
vemos ter inicialmente a formação do radical $\text{NH}_2 \tilde{\text{X}}^2\text{B}_1$ a par-
tir da dissociação da Amônia conforme o mecanismo anterior.

Estes radicais tem uma meia vida de $13,9 \pm 0,5 \mu\text{seg}$ ⁽³¹⁾ que é bastante longa para permitir o seu choque com outra molécula de Amônia excitada.

Em consequência deste choque há a transferência de energia da Amônia para o radical que é excitado ao primeiro estado eletrônico.



No caso de pressão baixa e densidade de potência alta, a molécula de Amônia absoveu um número maior de ftons do que no caso da densidade baixa, assim a colisão de duas moléculas nestas condições levará a formação imediata do $\text{NH}_2 \tilde{\text{A}}^2\text{A}_1$.



NOTA: As indicações NH_3^+ e NH_3^{++} indicam a molécula de Amônia a excitada a um nível vibracional baixo e alto respectivamente.

Estes mecanismos de formação do radical $\text{NH}_2 \tilde{\text{A}}^2\text{A}_1$, tem a seu favor o fato da transição $(\text{O-O})\text{NH}_2 \tilde{\text{A}}^2\text{A}_1 \rightarrow \text{NH}_2 \tilde{\text{X}}^2\text{B}_1$ ter uma energia aproximada de 1000cm^{-1} (Veja fig. 2.2) que é praticamente da mesma magnitude da energia da radiação infravermelha usada.

Tal fato traz como consequência que basta a transferência da energia correspondente a poucos ftons durante o choque para o radical $\text{NH}_2 \tilde{\text{X}}^2\text{B}_1$ passar para o estado eletrônico excitado.

De acôrdo com o mecanismo proposto para a formação

dos radicais $\text{NH}_2 \tilde{\text{X}}^2\text{B}_1$ e $\text{NH}_2 \tilde{\text{A}}^2\text{A}_1$, notamos que as nossas condições experimentais de pressão e densidade de potencia, possibilitam a formação de ambos durante o pulso do LASER.

Esta afirmação é comprovada pelo tipo de reação observada.

No capítulo II relatamos que as reações do radical $\text{NH}_2 \tilde{\text{X}}^2\text{B}_1$ com o Oxigênio são lentas e não produzem o flash amarelo.

A rapidez da reação e o flash amarelo podem ser explicados se considerarmos que o radical $\text{NH}_2 \tilde{\text{A}}^2\text{A}_1$ pode reagir rapidamente com o Oxigênio, pois a diferença de energia entre o $\text{NH}_2 \tilde{\text{X}}^2\text{B}_1$ e $\text{NH}_2 \tilde{\text{A}}^2\text{A}_1$ é da ordem de 1000 cm^{-1} , muito maior que a Energia de Ativação da reação $\text{NH}_2 \tilde{\text{X}}^2\text{B}_1$ com o Oxigênio.

A energia de ativação para esta reação é da ordem de 550 cm^{-1} , valor obtido a partir das constantes de velocidade para esta reação a 290K e 500K determinadas por Lesclaux e Demissy ⁽³⁰⁾.

Porém esta consideração isolada não é suficiente para justificar o flash amarelo intenso e a reação quase total dos gases.

O flash amarelo, produzido pela reação provavelmente é devido ao decaimento radiativo $\text{NH}_2 \tilde{\text{A}}^2\text{A}_1 \rightarrow \text{NH}_2 \tilde{\text{X}}^2\text{B}_1$ conforme Isenor e Richardson ⁽²⁾.

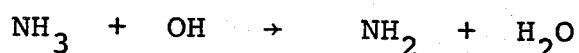
Esta suposição seria confirmada pelo espectro de emissão da reação, mas devido a falta de um espectrometro de emissão não foi possível obtê-lo.

A intensidade do flash e o fato de ele ser produzido por toda a massa reagente nos leva a crer que a reação não ocorra apenas na região focal do LASER, mas que ela ali inicie e se propague pela cela em uma reação em cadeia.

Os nossos experimentos não permitem comprovarmos um mecanismo de reação, porém a literatura nos fornece dados que possibilitam algumas considerações.

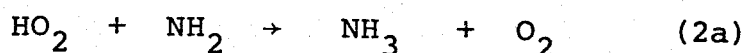
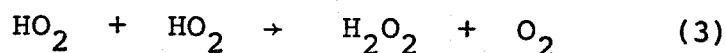
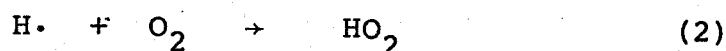
Friswell e Gowanlock⁽³²⁾ revisaram as reações de formação do radical NH_2 .

Desta revisão obtivemos que nas nossas condições, além da dissociação da Amônia este radical poderia ser formado pela reação.



Mas de acôrdo com Cheskis e Sarkisov⁽²⁹⁾ e Jayanty⁽²¹⁾ o radical OH não participa da fotooxidação da Amônia, e isto elimina esta possibilidade.

O radical $\text{H}\cdot$ gerado na dissociação da Amônia reage com o O_2 , conforme relatamos no capítulo II, de acôrdo com as reações:



Considerando agora as nossa observações experimentais, o mecanismo proposto para a formação do radical $\text{NH}_2 \tilde{\text{A}}^2\text{A}_1$ e o valor da energia de ativação da reação do radical $\text{NH}_2 \tilde{\text{X}}^2\text{B}_1$ em conjunto com as considerações acima podemos concluir que:

- I) A reação em cadeia deve ser iniciada pelos radicais $\text{NH}_2 \tilde{\text{A}}^2\text{A}_1$ formados durante o pulso do LASER.
- II) Os produtos desta reação inicial devem reagir rapidamente com a Amônia restante, formando uma grande quantidade de radicais $\text{NH}_2 \tilde{\text{A}}^2\text{A}_1$ que em parte decai e em parte mantem a reação até o seu final.

CAPÍTULO VI

SEPARAÇÃO ISOTÓPICA E ESTUDOS FUTUROS

Neste capítulo discutiremos a possível aplicação da Fotooxidação da Amônia excitada por LASER à separação isotópica do Deutério a partir da Amônia Natural.

A Amônia natural é uma mistura contendo $^{14}\text{NH}_3$ como principal componente e $^{14}\text{NH}_2\text{D}$ como o componente deuterado de maior ocorrência ($\sim 0,05\%$).

O princípio básico da separação isotópica via reações fotoquímicas é, realizar uma excitação seletiva da molécula que contém a espécie isotópica desejada e através desta excitação, promover uma reação na qual a espécie não excitada não participe.

Em resumo numa separação isotópica deste tipo temos que contar com dois requisitos: a excitação seletiva e a manutenção desta seletividade durante a reação.

Assim no caso específico da separação do Deutério devemos excitar com o uso de radiação de frequência adequada, apenas a espécie NH_2D , mantendo a NH_3 no seu estado fundamental, permitindo em seguida que apenas esta espécie participe de uma reação.

Vamos analisar o nosso experimental conforme os requisitos necessários à separação isotópica.

Como já frisamos, o primeiro requisito é a excitação seletiva de uma determinada espécie.

Nas nossas condições experimentais, não obtivemos excitação seletiva para a Amônia, visto que a reação no sistema Amônia Oxigênio foi promovida pelas linhas P(32), R(10) e P(18) do LASER de

Gas Carbônico que estão respectivamente em ressonância, quase ressonância e fora de ressonância com as absorções da NH_3 .

O segundo requisito para a separação isotópica é a manutenção da seletividade.

Nas condições de nosso experimental, não obtivemos a manutenção da seletividade, pois uma vez iniciada a reação no ponto focal do LASER, ela se propaga por toda a cela fazendo reagir moléculas que inicialmente não foram excitadas.

Portanto as nossas condições experimentais não possibilitam em hipótese alguma a separação isotópica.

Resta-nos agora mudar estas condições de forma a obtermos a separação, sendo este o objetivo a ser alcançado em nossos estudos futuros.

Podemos porém desde já delinear quais serão em primeiro plano os passos a serem seguidos.

A excitação seletiva da Amônia não foi obtida por dois motivos principais: a densidade de potência e a pressão relativamente alta.

Estes fatores agem conjuntamente no sentido de alargar as bandas de absorção de uma espécie no infravermelho e foi este alargamento que permitiu a excitação da Amônia pelas três linhas do LASER, pois elas estavam em ressonância com as "bandas de absorção alargadas" da molécula.

No caso da excitação da NH_2D poderemos usar a linha $P(20) = 944,21 \text{ cm}^{-1}$, da transição $00^0_1 - 10^0_0$ do LASER de Gás Carbônico, que é quase ressonante com a absorção em $944,12 \text{ cm}^{-1}$ (33) desta molécula.

A linha P(20) é muito interessante, para esta excitação, pois além de ser uma linha intensa do LASER, ela praticamente não é absorvida pela NH_3 estando fora de ressonância com as absorções desta molécula (Veja fig. 3-8).

Deveremos fazer um estudo sobre o alargamento de banda produzido na NH_3 em função da densidade potência desta linha, que nos permitirá saber em quais limites de densidade de potência, estaremos excitando apenas NH_2D .

O efeito de alargamento de banda produzido pela pressão, pode ser desprezado nas nossas condições experimentais, em função do seu pequeno valor $32,5\text{MHz/mmHg}^{(34)}$.

Neste ponto do nosso estudo futuro poderemos nos deparar com um problema.

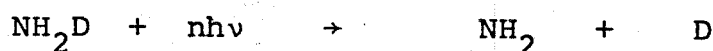
Pode ser que a densidade de potência do LASER que permita uma excitação seletiva da NH_2D , não seja suficiente para produzir uma absorção multifotônica necessária a dissociação molecular, conforme o mecanismo proposto por nós.

Tal possibilidade é justificada pelo resultado negativo que obtivemos quando tentamos realizar a reação Amônia Oxigênio com o LASER sem focalização (densidade de potência $\sim 1\text{MW/cm}^2$), se esta suspeita for confirmada poderemos resolvê-la usando a técnica da excitação por dois fótons, acoplado ou não ao efeito Stark, conforme foi descrito por Johnston⁽³⁴⁾, Lin⁽³⁵⁾ e Ambartsumyan⁽³⁶⁾.

Pelas observações acima torna-se claro que a excitação seletiva da NH_2D é um processo viável.

Temos que nos concentrar agora no segundo problema que é a manutenção da seletividade.

O processo que desejamos obter pela excitação da NH_2D é a sua dissociação que segundo o modelo desenvolvido por Leary e colaboradores⁽³⁷⁾ para SF_5Cl , podemos esperar que ocorra da seguinte forma:



A perda de seletividade após a excitação da molécula de NH_2D pode ocorrer em duas situações distintas antes da dissociação e após a dissociação. A perda de seletividade antes da dissociação, pode ocorrer por processos colisionais entre as moléculas de NH_2D excitadas com as moléculas de NH_3 .

Este choque poderá possibilitar a transferência de energia entre elas, que permitirá a reação da NH_3 .

Esta dificuldade poderá ser solucionada ao realizarmos o nosso experimental numa faixa de pressões adequadas, que torne o choque molecular desta natureza pouco provável.

A perda da seletividade após a dissociação pode ocorrer pela reação dos radicais nela originados com moléculas que não foram excitadas, formando produtos que continuem a reação na forma de cadeia.

A resolução deste problema é o cerne dos nossos estudos futuros sendo ele o mais desafiador.

Teremos que usar substâncias que reajam rapidamente com os radicais NH_2 e D , formando produtos estáveis que possam ser rapidamente separados da mistura reacional.

Esta separação rápida é necessária para evitarmos a troca isotópica que poria a perder o processo seletivo.

Podemos sugerir como reagentes o próprio O_2 que reage rapidamente com o radical D dando origem a D_2O_2 que pode vir a formar rapidamente Água Pesada e Oxigênio como mostramos no capítulo II enquanto que o radical NH_2 só realiza esta reação lentamente. Além do O_2 iremos estudar os Alcenos que adicionam rapidamente os radicais D e NH_2 formando Aminas Deuteradas que seriam facilmente separadas da mistura de reação.

Convém ressaltar aqui o fato que mesmo não obtendo com os processos sugeridos um enriquecimento isotópico total em uma única etapa do processo seletivo, temos grandes chances de obter um porcentual razoável em cada etapa que o tomaria interessante frente aos demais processos de obtenção de Deutério.

Resta nos pois tentar otimizar as condições experimentais e os reagentes que tornem o processo viável.

RESUMO

As reações Fotoquímicas produzidas pela excitação multifotônica de várias moléculas com LASER foram estudadas para muitos sistemas.

Estes estudos indicaram que este tipo de excitação apresenta a vantagem de ser muito seletivo e ter alto rendimento.

No nosso trabalho realizamos a excitação multifotônica da Amônia na mistura Amônia e Oxigênio, utilizando um LASER de Gás Carbônico que opera no Infravermelho na faixa de 900 a 1100cm^{-1} .

Além da excitação com LASER a mesma mistura foi submetida a Descargas Elétricas de Baixa e Alta Potência e as reações obtidas nestes três casos foram comparadas entre si.

Esta comparação levou-nos a sugerir um mecanismo de Dissociação da Amônia, que é o resultado de um processo de Absorção multifotônica acompanhada de um proceso colisional. Este mecanismo justifica a sua dissociação em condições de baixa densidade de potência do LASER e pressão relativamente alta.

A reação em cadeia acompanhada de "flash" amarelo permitiu-nos também considerações sobre o mecanismo de reação dos radicais NH_2 X $^2\text{B}_1$ e NH_2 $\tilde{\text{A}}^2\text{A}_1$ com o Oxigênio.

A excitação com o LASER foi realizada a três frequências distintas correspondentes as linhas P(32), R(10) e P(16), que estão respectivamente em ressonância, quasi ressonância e fora de ressonância com as absorções da Amônia.

As reações obtidas nos três casos permitiram que avaliássemos o alargamento de banda produzido pela densidade de Potência da radiação, que originou como consequência a perda da seletividade de excitação.

Finalmente fizemos um estudo sobre a possível aplicação da excitação com LASER à separação isotópica do Deutério partindo da NH_2D , presente na Amônia Natural.

Estes resultados mostraram que a separação do Deutério usando o LASER é um processo realizável.

ABSTRACTS

LASER photochemical reactions initiated by the multiphoton processs, were studied for various molecular systems.

These studies indicated that the multiphoton excitation presents advantage of high selectivity and reaction yields.

In our work we examined, the multiphoton excitation of Ammonia, in mixtures containing this gas and oxygen, using a pulse CO_2 LASER which operates in the infrared region of 900 to 1100cm^{-1} .

The same mixtures were also subjected to the low and high power eletric discharges.

The result is of the reactions obtained for the LASER and eletric discharges were compared.

This comparision led us to suggest a dissociation mecanism for ammonia, which is the result of a multiphotonic absorption process accompanied by a collisional mechanism, justifies the dissociation in condition of the low LASER power density and relative high pressure in the gás mixture.

The observed chain reaction was accompanied by a yellow flash permitted us some considerations of the reaction mechanism for the $\text{NH}_2 \text{X}^2 \text{B}_1$ and $\text{NH}_2 \tilde{\text{A}}^2 \text{A}_1$ radicals with oxygen.

The LASER excitation was carried out using three distinct frequencies of P(32); R(10) and P(16) lines, which are respectively in resonance, quasi resonance and out of resonance with the absorptions of the Ammonia molecule.

The obtained reactions for the three case allowed us to evaluate the band broadening produced by the power density of radiation, originating a loss in the selectivity of excitation.

Finally we studied the possible use of a LASER excitation to the isotop separation of Deuterium, in the NH_2D present in natural Ammonia.

These results showed that the LASER Separation of Deuterium is feasible.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - V.S. Letokhov, E.A. Rijalov, and O.A. Tumanov, Soviet Physics J.E.T.P. 36(6): 1069-73, 1973.
- 2 - N.R. Isenor and M.C. Richardson, Appl. Phys. Lett. 18 (6), 224, 1971.
- 3 - J.D. Campbell, G. Hancock, J.B. Halpern. and K.H. Welge, Optics communications 17(1): 38-42, 1976.
- 4 - J.D. Campbell, G. Hancock, J.B. Halpern and K.H. Welge, Chemical Physics Letters 44(3): 404-410, 1976.
- 5 - C.T. Lin and S.P.S. Porto, Convênio CNEN-CTA, 103092/74, Brasil, Aug. 1975.
- 6 - John C. Devins and Milton Burton, Journal of the American Chemical Society 76(3): 2618-2626, 1954.
- 7 - J.D. Thornton, W.D. Charlton, and P.L. Spedding Advances in Chemistry Séries 80; 165-175, 1969.
- 8 - B.A. Brown, C.R. Howarth, J.D. Thornton, Journal of Physics D. 3(11):L67-L69, 1970.
- 9 - J.E. Drake and N.P.C. Westwood, J. Chem. Soc. (A): 2587-2589, 1971.
- 10 - T.S. Rao and A.V. Kaulgud, Z. Phys. Chemie, Leipzig 254 (1973) 5/6, S 318-322.
- 11 - V.L. Syaduk and E.N. Eremin, Russian Journal of Physical Chemistry, 49(3):396-398, 1975.

- 12 - I.D. Zimina, A.I. Maksimov, and V.I. Svetstson, Russian Journal of Physical Chemistry 50(5):729-731, 1976.
- 13 - H. Bubert and F.W. Froben, The Journal of Physical Chemistry 75(6):769-771, 1971.
- 14 - A.D. Walsh and P.A. Warsop, Trans. Faraday Soc. 57:345-358, 1961.
- 15 - H. Okale and M. Lenzi, J. Chem. Phys. 47(12)_5241-5246, 1967.
- 16 - A.E. Douglas and J.M. Hollas, Can. J. Phys. 39:479, 1961.
- 17 - G. Herzberg, Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules (D.Van Nostrand Co., Inc, N.J., 1966) p. 465.
- 18 - C.C. Mc Donald., A. Kahn and H.E. Gunning, J. Chem. Phys. 22(2):908-916, 1954.
- 19 - Von F. Stuhl and K.H. Welge, Z. Naturforsch 18a: 900-906, 1963.
- 20 - H. Gesser, J. Am. Chem. Soc. 77(2):2626-2629, 1955.
- 21 - R.K.M. Jayanty, R. Simonaltis and Julian Heicklen, J. Phys. Chem 80(5):433-437, 1976.
- 22 - Stuart Z. Levine and Jack G. Calvert, Chem. Phys. Lett. 46(1):81-84; 1977.
- 23 - F.W. Dalby, Can. J. Phys. 36:1336, 1958.
- 24 - R. Lesclaux P. Van. Khe, J.C. Soullignac and J. Jousot Dubien, Flash Photolytic Studies of NH_2 Reactions Kinetics presented at the VIII International Conference on Photochemistry, Edmonton, Canada, August, 1975.

- 25 - Kazuo Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* - Wiley Interscience, a division of John Wiley & Sons. New York.
- 26 - Richard A. Nyquist and Ronald O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, pag. 125, *Espectro* 154, Academic Press, New York and London.
- 27 - Shaul Mukamel and Joshua Jortner. *The Journal of Chemical Physics* 65(12)-5204-5225 (1976).
- 28 - Floyd E. Hovis and C. Bradley Moore. *J. Chem. Phys* 69(11) 4947-4950 (1978).
- 29 - S.G. Cheskis and O.M. Sarkisov. *Chemical Physics Letters*, 62(1)72-76 (1979).
- 30 - R. Lesclaux; M. Denissy. *Nouv. J. Chim.* 1(6) 443-444 (1977).
- 31 - P.B. Pagsberg, J. Eriksen and H.C. Chistensen. *The Journal of Physical Chemistry*, 83(5) 582-590 (1979).
- 32 - N.J. Friswell and B.G. Gowenlock. *Advances in Free-Radical Chemistry*, Vol. II; pag. 4 - 1967 - Edited by G.H. Williams. Logos Press - Academic Press.
- 33 - Richard G. Brewer and J.D. Swalen, *J. Chem. Phys.* 52(5)2774-2775 (1970).
- 34 - A.R. Johnston and R.D.S. Melville, Jr. *Appl. Phys. Lett.* 19 (12) 503-506 (1971).
- 35 - C.T. Lin - *Spectroscopy Lett* 9(9), 615-631 (1976).
- 36 - R.V. Ambartsumyan, V.S. Lethokov, G.N. Makarov and A.A. Puretskii *Z.h. ETF Phis. Red.*, 17, 91 (1973).
- 37 - K.M. Leary, J.L. Lyman, L.B. Asprey and S.M. Freund. *J. Chem. Phys.* 68(4) 1671-1676 (1978).