

" EXCITAÇÃO MULTIFOTON DA MOLÉCULA  
 $CF_2Cl_2$  COM LASER"

por

Francisco Elias Jorge

ORIENTADOR. Prof. Dr. Yoshikazo Ernesto Nagai

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin"  
da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do  
Título de Mestre em Ciências.

Campinas - março de 1980

Em memória de meu pai.

À minha mãe

e tio Miguel.

## A G R A D E C I M E N T O S

Ao Prof. Dr. Yoshikazo Ernesto Nagai, pela orientação e pelo apoio na realização deste trabalho.

A meus pais e irmã, pela firmeza de seus ensinamentos, dedicação, incentivo e confiança que em mim depositaram.

Ao tio Miguel, pela sua bondade e desprendimento; meus agradecimentos.

Aos meus amigos, pela cooperação e amizade; e em particular, a Glaucia e Carlos Lenz.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pela bolsa de estudos concedida para a realização deste trabalho.

Muito obrigado ao professor Paulo R.P. Silva e a professora Elza Vasconcellos pelas valiosas críticas e sugestões.

## ABSTRACT

The isotopically selective dissociation of the  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  molecule, under excitation by infrared laser pulses, has been studied theoretically.

The molecule is considered as an unharmonic oscillator interacting with a strong laser electric field. The calculated unharmonic defect of  $16 \text{ cm}^{-1}$  roughly agrees with the value  $12 \text{ cm}^{-1}$  obtained experimentally. The optimum excitation is reached when the laser is tuned to a slightly less than the absorption peak by an amount equal to the Rabi frequency.

It has been known that weak fields can dissociate molecules. This case has been studied by developing a formalism of coupled algebraic equations for transition amplitudes. These equations are solved for simple cases and the results are applied to discuss the excitation mechanism of the  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  molecule.

The question of the dissociation channels of  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  is treated in the framework of the RRK theory of unimolecular reactions. The results are only qualitative and a more elaborate theory is felt necessary.

## RESUMO

A dissociação isotopicamente seletiva da molécula do  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , através da excitação por pulsos de laser na região do infra-vermelho, tem sido estudada teoricamente.

A molécula é considerada como um oscilador anarmônico interagindo com um forte campo elétrico do laser. O defeito anarmônico calculado vale  $16\text{cm}^{-1}$  e concorda aproximadamente com o valor de  $12\text{cm}^{-1}$  obtido experimentalmente. A ótima excitação é atingida quando o laser é sintonizado um pouco abaixo do pico de absorção, de uma quantidade igual a frequência de Rabi.

Sabe-se que campos fracos, podem dissociar moléculas. Este caso tem sido estudado através do desenvolvimento de um formalismo de equações algébricas acopladas para as amplitudes de transição. Essas equações são resolvidas para casos simples e os resultados são aplicados na discussão do mecanismo de excitação da molécula do  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ .

A questão dos canais de dissociação do  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  é tratada pela teoria de reações unimoleculares RRK. Os resultados são somente qualitativos e uma teoria mais elaborada faz-se necessária.

## INDICE

### CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

- I - 1 - Definição Qualitativa de Isótopos 1
- I - 2 - Métodos Tradicionais para Separação de Isótopos Estáveis 5
- I - 3 - Esquemas de Separação 10
- I - 4 - Excitação de Moléculas Poli-Atômicas com Laser de  $\text{CO}_2$ , no Contexto da Separação de Isótopos 12

### CAPÍTULO II - CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES PRINCIPAIS DO $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ .

- II - 1 - Interesse da Molécula do  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  20
- II - 2 - Espectro de Absorção 22
- II - 3 - Divisão dos Níveis de Energia Vibracional de uma Molécula Poli-Atômica 26

### CAPÍTULO III - TRATAMENTO SEMI-QUANTITATIVO DA DISSOCIAÇÃO DO $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ 29

### CAPÍTULO IV - TRATAMENTO SEMI-QUANTITATIVO DA DISSOCIAÇÃO DO $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ POR CAMPOS FRACOS 51

### CAPÍTULO V - TRATAMENTO ESTATÍSTICO DA DISSOCIAÇÃO SEM COLISÃO DO $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ 72

### APÊNDICE A - Demonstração da Equação do Elemento de Matriz para a Transição do Estado Vibracional $v_k$ para $v_k + 1$ 82

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES 86

### REFERÊNCIAS 89

## I- INTRODUÇÃO

### I-1- Definição Qualitativa dos Isótopos

Isótopos são espécies do mesmo elemento químico com diferentes pesos atômicos. A maioria dos elementos químicos encontrados na Terra e na atmosfera, é na verdade uma mistura de vários isótopos.

O termo "isótopo" foi criado por F. Soddy em 1913, fazendo uso do grego "isos", igual, e "topos", lugar. Os isótopos ocupam assim um mesmo lugar na tabela periódica.

Os isótopos de um elemento diferem em algumas propriedades que dependem da massa atômica, e desde que as constituições nucleares não são iguais, apresentam especificamente, diferenças em todas as propriedades nucleares, como por exemplo, no modo de decaimento radiativo.

Exemplos de isótopos são os do átomo de carbono, quando este faz parte da constituição molecular do freon-12, isto é,  $^{12}\text{C Cl}_2 \text{F}_2$  e  $^{13}\text{C Cl}_2 \text{F}_2$ . Devido à diferença entre os pesos atômicos das moléculas, observa-se um deslocamento isotópico no espectro de absorção. A proporção de moléculas de freon-12 com o isótopo de  $^{12}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$  é a mesma em que se encontram o  $^{12}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$  na natureza.

Os isótopos podem ser classificados como isótopos estáveis e isótopos radiativos. Os isótopos estáveis ocorrem naturalmente ou podem ser produzidos por transformações nucleares. Quanto aos radiativos, existem na natureza mas muitos são preparados artificialmente, e seus nú-

cleos se desintegram espontaneamente. Como exemplo de isótopo estável tem-se o  $^{13}\text{C}$  e de radiativo  $^{14}\text{C}$ . Tanto os isótopos estáveis quanto aos radiativos tem inúmeras aplicações, e uma delas é como traçador.

Uma das utilizações do  $^{14}\text{C}$  radiativo é na determinação da idade das peças arqueológicas. Sabe-se que a meia vida do  $^{14}\text{C}$  é de 5.600 anos, mas a medida que ele decai espontaneamente, ele é repostado provavelmente devido aos raios cósmicos que transformam o  $^{14}\text{N}$  em  $^{14}\text{C}$ . Assim a sua pequena abundância é mantida constante na natureza. As plantas absorvem o carbono quando efetuam a fotossíntese, e os animais também, porque estes se alimentam das plantas. Quando a planta ou o animal morre, ele não mais absorve  $^{14}\text{C}$ ; logo o  $^{14}\text{C}$  em um cadáver se desintegra sem haver reposição. Devido a este fato a madeira dos antigos túmulos egípcios tem uma quantidade de  $^{14}\text{C}$  menor do que a madeira nova. Portanto a abundância relativa do  $^{14}\text{C}$  serve para indicar a idade de materiais orgânicos mortos a milhares de anos atrás.

Os isótopos radiativos tem um número bem maior de aplicações que os estáveis, devido ao fato de se poder detectar quantidades bem pequenas de isótopos radiativos, através de um contador Geiger.

Os isótopos estáveis mais usados como traçadores são os chamados isótopos raros:  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  e  $^{18}\text{O}$ . Um exemplo típico deste emprego é o acompanhamento da distribuição no corpo, de um certo composto que contenha nitrogênio. Este composto é preparado com uma certa quantidade de isótopo raro  $^{15}\text{N}$ , e dado para um camundongo comer. Passado algum

tempo, o animal é sacrificado, extrai-se o nitrogênio de vários órgãos, que é analisado através de um espectrógrafo de massa. Quando um determinado órgão apresenta uma quantidade elevada de  $^{15}\text{N}$ , afirma-se que este órgão é um grande consumidor de nitrogênio.

Urey utilizou a predominância de um dos isótopos do oxigênio para medir a temperatura em que algumas rochas foram formadas, há milhares de anos atrás. Como sabe-se, a água contém tanto o  $^{16}\text{O}$  como o  $^{18}\text{O}$ , cuja abundância é propriamente inalterada. Suponha que essa abundância relativa fosse também inalterada durante os períodos geológicos. Na precipitação dos carbonatos sabe-se que há uma predominância do isótopo do  $^{18}\text{O}$ , em virtude do seu peso atômico ser superior ao do  $^{16}\text{O}$ . Experimentalmente, mostra-se que esta predominância é mais acentuada a baixas temperaturas. Então, o que Urey fez, foi medir a abundância relativa dos dois isótopos do oxigênio dos carbonatos depositados nas rochas. E com a medida dessa abundância ele pode determinar a temperatura de formação das rochas com boa precisão.

O que deve ficar bem claro é que quando se utiliza um isótopo estável como traçador, se torna imprescindível para se efetuar algum experimento, o uso do espectrógrafo de massa.

Os isótopos raros são também utilizados no método de diluição de isótopos, possibilitando a determinação de pequenas quantidades de impurezas nos compostos.

Uma das vantagens dos isótopos estáveis é e-

les não serem nocivos ao homem e ao animal. Isto permite a absorção desse em quantidades elevadas, não ocorrendo o mesmo com os isótopos radiativos, que se tornam maléficos. Para se trabalhar com isótopos instáveis é necessário proteções especiais contra as constantes radiações emitidas por estes.

A meia vida dos isótopos estáveis é bem longa, possibilitando a realização de experimentos que necessitam de uma duração de tempo grande, sem se correr o risco de um decaimento e formação de novos elementos. Alguns isótopos instáveis possuem uma meia vida curta, de maneira que os experimentos com esses elementos não podem levar muito tempo, pois do contrário tem-se o risco de não estar trabalhando com o isótopo de interesse.

Os elementos químicos pesados, normalmente possuem isótopos instáveis, enquanto que os mais leves são na maioria estáveis. Sabe-se que o deslocamento isotópico de moléculas com o mesmo elemento químico mas com diferentes número de massa, devido ao número de neutrons, depende da massa reduzida da molécula. Portanto, se pretendemos separar isótopos usando um laser, isto será mais fácil quanto menor for o peso molecular; pois maior é o deslocamento isotópico, o que implica num maior enriquecimento. Então, baseado nesta idéia, é mais fácil efetuar o enriquecimento de isótopo estáveis que tem menor massa, do que dos instáveis que normalmente são muito pesados.

## I-2- Métodos Tradicionais para Separação de Isótopos Estáveis

Alguns dos métodos empregados na separação de isótopos, muitas vezes em escala industrial, são:

### a- Espectrometria de massa

A espectrometria de massa é feita por aparelhos que recebem o nome de espectrômetro de massa, e consiste basicamente do seguinte processo: ioniza-se moléculas ou átomos permitindo assim que a energia translacional (que é dependente da massa) dos ions semelhantes, (que diferem somente devido a diferença de massa dos isótopos), seja detectada através da interação com um campo eletro-magnético ou eletrostático.

### b- Difusão Térmica

Tem-se uma mistura gasosa composta de duas espécies de isótopos, sendo que parte desta está a uma temperatura diferente da outra.

A quantidade de calor transportada por uma espécie molecular depende da sua velocidade e da sua capacidade calorífica. Como a energia cinética é dada por  $E_c = \frac{1}{2} m v^2$ , tem-se que para duas espécies de isótopos com a mesma energia cinética, a de menor massa terá uma velocidade maior do que a mais pesada.

O aumento da energia cinética de uma espécie é proporcional ao tempo em que ela gasta na vizinhança da região de maior temperatura e ao acréscimo de energia absorvido essa região. Por outro lado, sabe-se que quando molé-

culas de diferentes espécies colidem, o tempo de interação é curto. Isto é, este tempo não é o suficiente para deixar as duas moléculas com a mesma energia após a colisão, ou seja, que uma espécie isotópica transfira energia da região mais quente para a fria e se concentre nesta última. Desse modo observa-se então, uma transferência de calor da região de maior temperatura para a de menor, feita através das duas espécies de isótopos.

#### c- Destilação

Moléculas constituídas por espécies isotópicas diferentes exercem pressões de vapor diferentes. Isto decorre do fato de que, espécies diferentes com a mesma energia cinética e à mesma temperatura, possuem velocidades diferentes; as de menor massa tem maior velocidade que as mais pesadas. Com base nisso pode-se fazer separação de isótopos pelo método de destilação.

#### d- Eletrólise

Este método é bastante usado na separação do isótopo de hidrogênio (deutério), e para este caso tem-se conseguido um fator de separação grande. O interesse apresentado pela eletrólise é devido ao aumento contínuo no uso de água eletrolisada em processos industriais.

#### e- Difusão Gasosa

As velocidades de difusão relativas de espécies isotópicas diferentes através de um orifício podem ser previstas pela lei de Graham

$$S = \left( \frac{M_h}{M_l} \right)^{1/2}$$

onde  $M_h$  e  $M_l$  são os pesos moleculares da espécie mais pesada e mais leve, respectivamente. O fator de separação  $S$ , varia de 1,41 para o átomo de hidrogênio e deutério, até 1,0043 para os isótopos do  $UF_6$ .

A separação de isótopos leves por esse processo é relativamente fácil, não acontecendo o mesmo para espécies pesadas. Para a separação completa do  $UF_6$  é necessário que se efetue o processo em vários passos. A porcentagem de  $^{235}U$  encontrada na natureza é de 0,7%, e para conseguir-se um enriquecimento de dez vezes essa quantidade deve-se efetuar  $n$  passos, onde  $n$  é dado por  $(1,0043)^n = 1,07$  ou seja,  $n = 16,1$ .

Para obter-se a máxima separação em cada estágio, deve-se tomar o orifício da barreira de difusão menor que o livre caminho médio do gás, à pressão usada, de modo tal que o fluxo de Knudsen seja mantido. Por esse processo tem-se conseguido separar um ml de  $^{235}UF_6$  durante o período de um dia, onde as condições de laboratório são boas.

#### f- Centrifugação

O campo gravitacional age de maneira desigual sobre espécies isotópicas diferentes, fazendo por exemplo, com que a espécie mais pesada de uma mistura, assente mais

rapidamente no fundo do recipiente que as contêm, do que a mais leve. O campo gravitacional não é forte o suficiente para obter-se com ele, uma separação isotópica significativa. Mas ao invés de usá-lo, utiliza-se um campo centrífugo.

A diferença de energia entre espécies isotópicas diferentes com velocidade  $\vec{V}$  é

$$\frac{1}{2} M_h \vec{V}^2 - \frac{1}{2} M_l \vec{V}^2 = \frac{1}{2} \Delta M \vec{V}^2 \quad (I-2-1)$$

Quando a diferença de energia cinética entre as espécies é pequena, pode-se igualar esta diferença à troca de energia livre padrão ( $\Delta G^0$ ), obtida quando a concentração inicial  $C^0$  da espécie mais pesada é aumentada para o valor  $C'$ ; de maneira que a concentração da espécie mais leve muda de  $1 - C^0$  para  $1 - C'$ , isto é,

$$\Delta G^0 = - RT \ln \left[ \frac{C^0}{(1 - C^0)} \frac{(1 - C')}{C'} \right]$$

$$\text{Como } \Delta G^0 = \frac{1}{2} \Delta M \vec{V}^2$$

$$\frac{1}{2} \Delta M \vec{V}^2 = RT \ln \left[ \frac{(1 - C^0)}{C^0} \frac{C'}{(1 - C')} \right]$$

$$\frac{C'}{(1 - C')} = \frac{C^0}{(1 - C^0)} e^{\left( \frac{1}{2} \Delta M \vec{V}^2 / RT \right)} \quad (I-2-2)$$

O que se pode ver da equação (I-2-2) é que os valores  $C'$  e  $C^0$  não dependem das massas das espécies e sim da diferença de suas massas,  $\Delta M$ .

Verifica-se que este método é de grande apli-

cação para separar isótopos pesados, diferindo dos anteriores, onde o grau de separação decrescia com o aumento do peso molecular, para uma dada diferença de massas. E na prática comprova-se que o grau de separação do  $^{235}\text{UF}_6$  e  $^{238}\text{UF}_6$  é maior que do  $^1\text{HH}$  e  $^2\text{HH}$ , nas mesmas condições.

#### g- Laser

As técnicas de separação de isótopos mencionadas acima são caríssimas para serem efetuadas. Depois de vários cálculos financeiros mostrou-se que, usando laser consegue-se separar os isótopos de U e D, por exemplo, a um preço 100 vezes menor que as demais técnicas. Esta foi a razão mais relevante de iniciar-se os estudos de separação isotópica com laser. Antes da descoberta do laser, fontes de luz convencionais foram utilizadas para separar isótopos, mas esta técnica não foi bem sucedida. O problema mais sério que surgiu, não permitindo grande desenvolvimento desta, era que a luz de uma determinada banda emitida por estas fontes era de baixa intensidade.

Com a descoberta do laser, um grande passo foi dado para separar isótopos com luz, pois mesmo o laser sendo uma fonte de luz pouco eficiente, a luz proveniente deste é de grande intensidade e está distribuída em uma estreita largura de banda espectral. Essa propriedade do laser possibilita a seletividade isotópica.

Do mencionado acima, concluiu-se que uma das fortes razões de se usar laser na separação isotópica é devi-

do a seletividade, pois a largura de banda do seu feixe é menor que a distância entre as linhas de absorção de diferentes espécies isotópicas, e esta propriedade permite excitar uma espécie sem alterar a outra. A outra razão, é a grande intensidade da luz do laser, pois os primeiros níveis vibracionais da molécula possuem uma barreira anarmônica que para ser vencida, necessita de grande intensidade de luz.

Devido a estas propriedades do laser verifica-se que, quando a luz deste é focada sobre determinados reagentes (átomos ou moléculas), um processo foto-físico ou foto-químico seletivo ocorre, onde alguns átomos absorvem energia suficiente para ionizá-los, ou determinadas moléculas da mistura gasosa absorvem energia suficiente para quebrar uma ou algumas ligações químicas. Quando estes radicais formados da dissociação se ligam com outras moléculas da mistura, o proceso é dito ser irreversível. Para este processo ocorrer, é necessário que a seletividade seja retida por um tempo suficiente para a separação ser obtida.

### I-3 - Esquemas de Separação

Em 1.969 Letokhov e colaboradores sugeriram o primeiro esquema de separação de isótopos. Este esquema é efetuado com dois lasers, o primeiro serve para excitar determinadas moléculas da mistura gasosa para um determinado estado excitado e um outro para efetuar a foto-dissociação.

O primeiro experimento efetuado em dois-passos foi feito no Instituto de Espectroscopia da URSS, com a molécula de amônia, separando os isótopos de nitrogênio.

Além desse método de separação de isótopos, outros foram desenvolvidos, como pode-se ver pela figura 1.

Nas figuras (a,b) as moléculas estão em um estado eletrônico excitado, enquanto nas figuras (c,d), as moléculas estão no estado eletrônico fundamental.

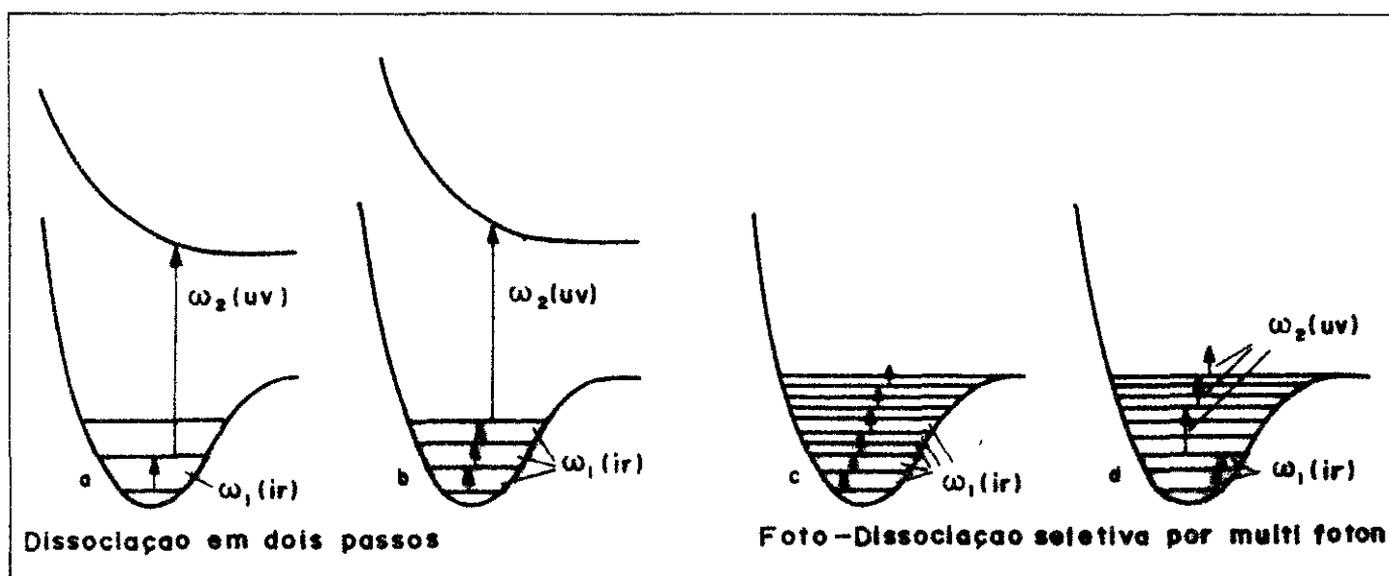


Figura 1 - Esquemas de excitação seletiva de isótopos.

A figura (1a) consiste da foto-dissociação em dois passos. Primeiro um laser de frequência  $\omega_1$  no infra-vermelho, excita determinada espécie isotópica seletivamente para o primeiro estado excitado, e em seguida um laser de frequência  $\omega_2$  no ultra-violeta, faz com que as moléculas do primeiro estado excitado se dissociem.

Na figura (1b), com um laser de frequência  $\omega_1$  na região do infra-vermelho, excita-se determinada espécie isotópica seletivamente para um alto nível vibracional, esta

excitação se dá através de múltiplos-passos. Em seguida, com um laser de frequência  $\omega_2$  na região do ultra-violeta, consegue-se a foto-dissociação das moléculas que já estavam em um nível vibracional excitado.

As figuras (c,d) mostram a possibilidade de foto-dissociação seletiva através de um processo de multi-fotons. Isto veio a ser descoberto através de investigações em separação de isótopos com laser.

A figura (1c) é a foto-dissociação de moléculas através de uma única frequência  $\omega_1$  de um laser na região do infra-vermelho, onde a única exigência para este processo ocorrer é que a luz do laser seja de grande intensidade. Esta frequência  $\omega_1$  é determinada de modo que o processo seja seletivo.

Na figura (1d) tem-se também, a possibilidade de dissociação de moléculas poli-atômicas com duas frequências diferentes do laser, na região do infra-vermelho. A primeira,  $\omega_1$ , é para haver uma excitação seletiva da espécie isotópica e a segunda,  $\omega_2$ , que não é ressonante, é para dissociar as moléculas.

I-4 - Excitação de moléculas poli-atômicas com laser de  $\text{CO}_2$  no contexto da separação de isótopos.

Com a descoberta dos isótopos, Merton e Hartley no início deste século, já viam a possibilidade de separar isótopos por métodos foto-químicos. Em 1.922 houve a primeira tentativa de separar os isótopos de cloro com este método, sendo esta de total insucesso. Após este experimento, vários gru

pos conseguiram separar o isótopo de mercúrio com reações foto-químicas ( a fonte usada não era o laser). Com a descoberta do laser, Robieux e Auclair em 1.963 reconheceram a potencialidade econômica do uso do laser para a separação de isótopos.

O laser inicialmente foi utilizado para enriquecer determinados isótopos, os quais pertenciam a moléculas cujas energias de ligação entre os átomos eram pequenas. Assim a absorção de um simples fóton era o suficiente para quebrar a ligação molecular. Este é o processo de um único fóton. Este foi o processo muito usado por volta de 1.967, para enriquecer os isótopos de: D,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{81}\text{Br}$ ,  $^{14}\text{N}$  e  $^{15}\text{N}$ . Neste processo de separação de isótopos, normalmente usava-se um laser pulsado de ruby, ou um D Y E pulsado, ou um C W D Y E.

Além deste processo, outros foram propostos com o objetivo de dissociar moléculas cujas ligações químicas são grandes e portanto, necessita-se mais do que um fóton para quebrá-la.

Um desses métodos foi utilizado por Letoklov e colaboradores em 1.969. Este método compõe-se de dois passos. No primeiro passo, usa-se um laser de  $\text{CO}_2$  na região do infra-vermelho para excitar a molécula e no segundo, usa-se um laser na região do ultra-violeta para dissociar a molécula. Então, foi nesta época que começou-se a utilizar o laser de  $\text{CO}_2$  para separação de isótopos.

Um outro método usando-se o laser de  $\text{CO}_2$  e que começou a ser utilizado nesta mesma época para separação de isótopos, era o de multi-fótons, que já foi explicado anterior

mente.

Agora será mostrado a eficiência na separação de isótopos, quando se utiliza um laser de  $\text{CO}_2$ .

Experimentos com as moléculas do  $\text{SF}_6$  e  $\text{BCl}_3$  no estado gasoso [ 3 ], quando irradiadas com um laser de  $\text{CO}_2$  de intensidade da ordem de  $10^8$  a  $10^9$   $\text{W/cm}^2$  na região do infra-vermelho, comprovaram o enriquecimento de determinada espécie isotópica.

Quando uma célula contendo as moléculas de  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$  é irradiada com um laser de  $\text{CO}_2$ , sintonizado na banda de absorção  $\nu_3$  do  $^{10}\text{B Cl}_3$  ou  $^{11}\text{B Cl}_3$ , cuja proporção natural entre  $^{10}\text{B}$  e o  $^{11}\text{B}$  é de 1 para 4,32 respectivamente; o produto final da reação é a molécula de  $\text{BO}$ . Desse modo as moléculas de  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$ , como muitas outras, são usadas como radicais aceptores. Dos dados obtidos experimentalmente tem-se que o coeficiente de enriquecimento, quando o  $^{10}\text{B Cl}_3$  é excitado pela linha R (24) do laser, é de

$$\beta = \frac{(^{10}\text{BO})}{(^{11}\text{BO})} \frac{(^{11}\text{B Cl}_3)}{(^{10}\text{B Cl}_3)} \approx 10$$

onde  $(^{10}\text{BO})$ ,  $(^{10}\text{B Cl}_3)$  são concentrações ap $\bar{o}$ s e antes a irradiação, respectivamente.

O coeficiente de enriquecimento,  $\beta$ , é calculado através do espectro de absorção, antes e ap $\bar{o}$ s a mistura ser irradiada pelo laser. Estes espectros são mostrados na figura 2.

Desta figura tem-se da esquerda para a direita: o primeiro espectro de absorção é da mistura de isótopos cuja abundância é natural; o segundo é da mistura após ter-se excitado o  $^{10}\text{BCl}_3$ , e o terceiro é da mistura após ter-se excitado o  $^{11}\text{BCl}_3$ .

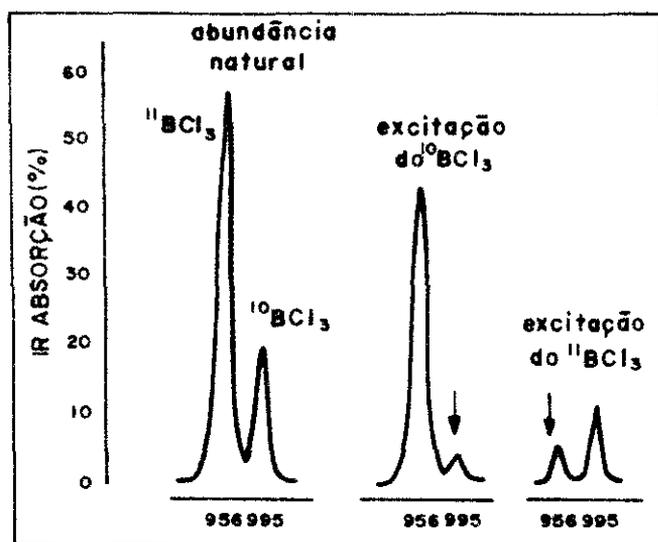


Figura 2 - Espectros de absorção do  $\text{BCl}_3$  antes e após a irradiação do laser de  $\text{CO}_2$ .

O experimento com a molécula do  $\text{SF}_6$  [3], consiste em irradiar uma célula contendo estas moléculas com um laser pulsado de  $\text{CO}_2$ , e tomar o espectro de massa antes e após a irradiação. A banda excitada do  $\text{SF}_6$  é a  $\nu_3$ .

Se o laser é sintonizado próximo ao pico de absorção da molécula de  $^{32}\text{SF}_6$  que é  $947\text{ cm}^{-1}$ , as moléculas do  $^{32}\text{SF}_6$  desaparecerão quase por completo da mistura após a irradiação. Isto pode ser visto na figura 3.

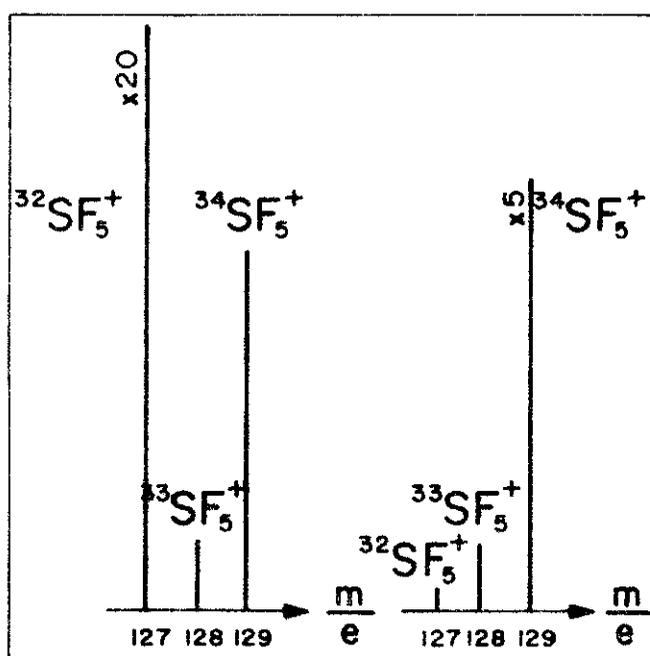


Figura 3 - Espectro de massa do radical  $SF_5^+$  mostrando a esquerda, a abundância isotópica natural do  $SF_6$  e a direita, a abundância isotópica após a irradiação do laser de  $CO_2$ .

Na figura 3, a esquerda tem-se o espectro de massa do radical  $SF_5^+$  e mostra a abundância natural dos isótopos da molécula do  $SF_6$ . A direita tem-se a abundância isotópica depois da célula ter sido irradiada com 2.000 pulsos de um laser de  $CO_2$ , sintonizado na banda de absorção do  $^{32}SF_6$ . Da figura 3 pode-se tirar o fator de enriquecimento do  $^{34}S$  com respeito ao  $^{32}S$ . Este, é a razão entre as amplitudes das linhas do espectro de massa, antes e após a irradiação.

$$B = \frac{(^{34}S F_6)_f ( ^{32}S F_6)_i}{(^{32}S F_6)_f ( ^{34}S F_6)_i} \approx 2.800$$

onde o índice  $i$  refere-se a concentração da mistura antes -

da irradiação, e  $f$  após a irradiação.

Para enriquecer um dos isótopos do carbono, Lyman e Rockwood [1], utilizaram uma célula contendo uma mistura de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (freon-12) e  $\text{N}_2$  ou  $\text{H}_2$ , e irradiaram esta com um laser de  $\text{CO}_2$  na linha P(20), cuja banda é  $10,6 \mu$ . A linha P(20) excita de preferência as moléculas de freon-12 contendo o  $^{12}\text{C}$ , pois do espectro de absorção observa-se que, o deslocamento isotópico para moléculas que possuem o  $^{13}\text{C}$  é de aproximadamente  $30 \text{ cm}^{-1}$ .

Eles observaram que os produtos principais produzidos pela irradiação sobre a mistura foram  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4$  e  $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$ . Verificaram também a formação de  $\text{CF}_2\text{Cl}$ , cujos íons foram utilizados na análise do fator de enriquecimento isotópico.

De outros resultados experimentais efetuados com a mistura de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  e  $\text{N}_2$  a pressão de 2 torr, concluíram que o fator de enriquecimento,  $\beta$ , aumenta linearmente com o aumento do número de pulsos; e que a seletividade,  $\alpha$ , decresce com o aumento da pressão.  $\beta$  varia de 1,0 a 1,5 quando o número de pulsos varia de zero a 7.500.

Desses experimentos fica claro a eficiência do uso de laser na separação de isótopos, e portanto um desenvolvimento teórico será útil na compreensão dos mecanismos envolvidos na foto-dissociação de moléculas poli-atômicas.

Como o nosso objetivo é o estudo teórico do enriquecimento do  $^{13}\text{C}$  ou do  $^{12}\text{C}$ , no capítulo II serão dadas as

características e propriedades principais do  $CF_2Cl_2$  para estudar a sua foto-dissociação.

Recentemente a dissociação sem colisão de moléculas poli-atômicas, devido a absorção de multi-fótons de um laser de  $CO_2$  operando na região do infra-vermelho, mostrou ser um processo isotopicamente seletivo, e sem dúvida eficiente.

Uma molécula poli-atômica tem estados discretos para energia baixas, mas a densidade de estados aumenta rapidamente com o aumento da energia, formando um quase-contínuo. Acredita-se que campos de radiação do laser relativamente fortes, possam excitar seletivamente as moléculas nos seus estados discretos, através de transições multi-fotônicas próximas da ressonância e então, através do quase-contínuo, onde as transições são ressonantes, atingir o limiar de dissociação.

O trabalho desenvolvido em capítulos posteriores será dividido basicamente em três partes. Na primeira parte, capítulo III, quando se faz a hipótese que as vibrações moleculares são anarmônicas, espera-se que moléculas do freon-12 se dissociem quando irradiadas por intensa radiação. Isto é possível, devido ao equilíbrio entre o defeito anarmônico dos primeiros níveis discretos e da frequência de precessão de Rabi. Então a anarmonicidade dos primeiros estados discretos é superada, e a região do quase contínuo de estados é atingida.

Alguns autores tem observado dissociação sem colisão do  $SF_6$  com campos "fracos", isto é, com intensidades

do pulso da ordem de  $10^7$  W/cm<sup>2</sup>. No capítulo IV é desenvolvido um tratamento teórico que mostra onde a frequência do laser deve ser sintonizada, de modo que se consiga superar a anarmonicidade dos primeiros estados, e se consiga uma excitação seletiva do CF<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>.

Deve-se ficar claro que neste dois capítulos, é de suma importância a frequência de precessão de Rabi e a constante anarmônica. E para calcular estas duas grandezas físicas para o CF<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>, algumas aproximações são feitas, podendo ser verificadas no transcorrer do desenvolvimento do trabalho.

Na terceira parte, capítulo V, devido a algumas evidências experimentais, mostra-se que no processo de dissociação do CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> não existe uma seletividade do modo, isto é, quando excita-se um determinado modo da molécula, esta energia de excitação será rapidamente e aleatoriamente distribuída entre todos os graus de liberdades vibracionais internos do reagente. Portanto, o tratamento estatístico de reações uni-moleculares de Kassel pode ser utilizado para estudar o mecanismo da dissociação. Através desta teoria determina-se a velocidade de dissociação,  $k_2$ , do freon-12 e compara-se com resultados experimentais. Este tratamento dá ênfase na distribuição estatística de energia entre os modos normais de vibração da molécula, pois ele pressupõe que a energia pode fluir livremente entre os modos.

## II- CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES PRINCIPAIS DO $\text{CF}_2\text{Cl}_2$

### II-1- Interesse da Molécula do $\text{CF}_2\text{Cl}_2$

Como o nosso interesse é separar os isótopos de carbono, isto é, o  $^{12}\text{C}$  do  $^{13}\text{C}$ , então necessitamos de uma molécula que na temperatura ambiente ( $\sim 27^\circ\text{C}$ ), se encontre no estado gasoso e que tenha no mínimo uma banda de absorção próxima a  $10\mu\text{m}$ . O  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  é uma molécula que além de satisfazer estas condições na forma natural, não é tóxico, não é inflamável e tem pouco efeito sobre outros materiais. Portanto, todas estas propriedades fazem com que se aumentem o interesse por essa molécula.

A molécula do  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  possui duas bandas de absorção na região do infra-vermelho, que podem ser excitadas por um laser de  $\text{CO}_2$ . A frequência de pico do modo vibracional  $\nu_8$  é  $929\text{cm}^{-1}$ , e do modo  $\nu_1$  é  $1.082\text{cm}^{-1}$ . O peso molecular do freon-12 é 120,91 e a porcentagem de moléculas com  $^{13}\text{CF}_2\text{Cl}_2$  e  $^{12}\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , é igual a de  $^{13}\text{C}$  e  $^{12}\text{C}$  na natureza, e vale 1,1%, 98,8%, respectivamente. A energia de ligação C-Cl é menor que a C-F nesta molécula.

A disposição espacial dos átomos que constituem a molécula do freon-12 é mostrada na Figura 4, onde d e D representam a distância entre os núcleos C-F e C-Cl, respectivamente. Experimentalmente estima-se que  $d \approx 1,320 \pm 0,005 \text{ \AA}$  e  $D \approx 1,766 \pm 0,005 \text{ \AA}$ .

O ângulo  $\text{Cl} - \text{C} - \text{Cl}$  vale  $108,5^\circ \pm 2^\circ$  e  $\text{F} - \text{C} - \text{F}$   $109,5^\circ \pm 3^\circ$ .

Como se vê esta não é uma molécula linear, portanto ela possui  $3N-6 = 9$  graus de liberdade, onde  $N$  é o número de átomos que a molécula possui.

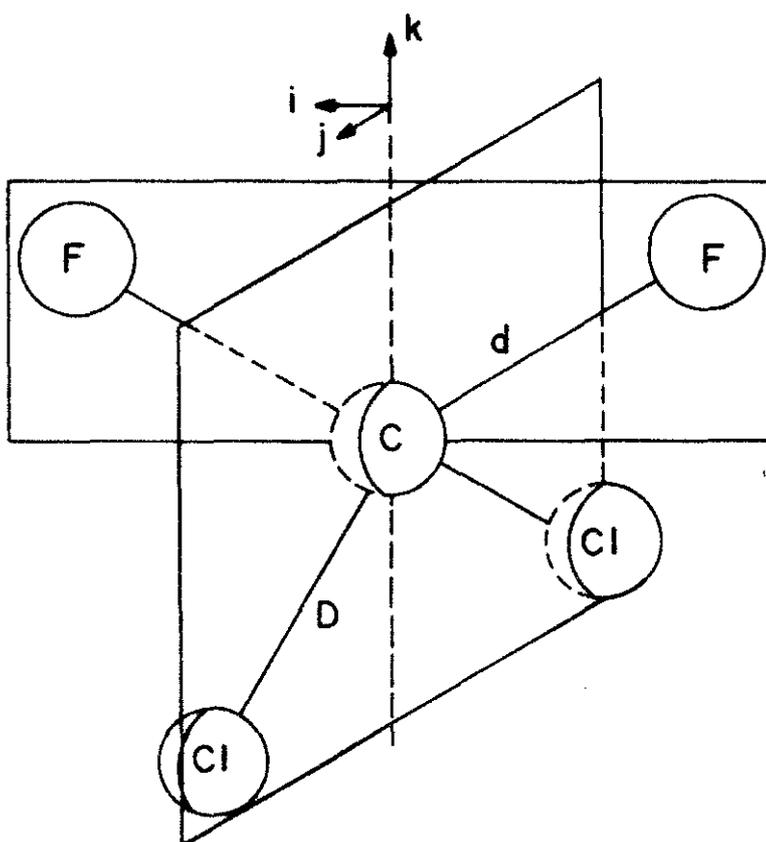


Figura 4 - Disposição dos átomos da molécula do  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  no espaço.

Desta figura ve-se que o freon-12 possui um eixo próprio na direção  $\hat{k}$ . Um eixo próprio genérico é simbo-

lizado por  $C_n$ , onde  $n$  denota a ordem do eixo. Por ordem do eixo, entende-se o maior valor de  $n$  tal que uma rotação de  $\frac{2\pi}{n}$  resulta numa configuração equivalente a inicial. Pela figura 4 pode-se observar que o valor de  $n$  neste caso é 2, pois uma rotação de  $\pi$  em torno do eixo  $\bar{k}$  leva a uma configuração equivalente a inicial. Qualquer rotação em torno desse eixo, de um múltiplo de  $\pi$ , também leva a uma configuração equivalente.

Da figura 4 pode-se observar que a molécula possui dois planos de simetria. Esses planos são simbolizados pela letra  $\sigma$ . Uma operação de reflexão através de um destes planos leva a mesma configuração inicial. Como os dois planos de simetria da molécula do  $C Cl_2 F_2$  são verticais, é costume representar planos desta espécie por  $\sigma_v$ .

Dos dois últimos parágrafos conclui-se que a molécula do fréon - 12 pertence a simetria de ponto de grupo  $C_{2v}$ .

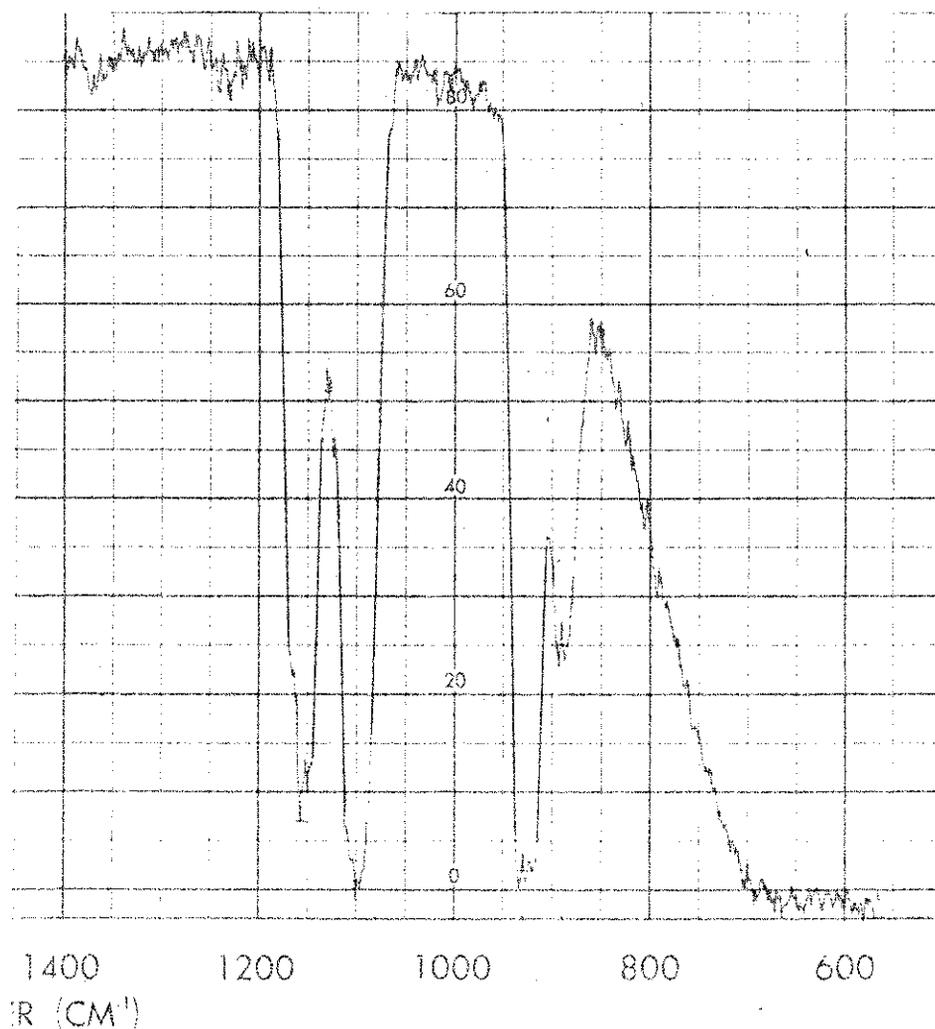
## II-2- Espectro de Absorção

Do espectro de absorção tirado para o  $C Cl_2 F_2$  na região do infra-vermelho em uma célula a pressão de 5 torr, observa-se que o pico de absorção para o  $^{13}C F_2 Cl_2$  é bem menor que o do  $^{12}C F_2 Cl_2$ , e que estes picos estão nas posições  $895 \text{ cm}^{-1}$  e  $928 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Portanto, o deslocamento isotópico vale:  $\hbar\omega_8(^{12}C) - \hbar\omega_8(^{13}C) \approx 30 \text{ cm}^{-1}$ .

Do espectro de absorção na região do infra-vermelho tira-se outros dados importantes que são: a largura de linha do

$^{13}\text{C F}_2 \text{Cl}_2$  é da ordem de  $42 \text{ cm}^{-1}$  e a do  $^{12}\text{C F}_2 \text{Cl}_2$  vale aproximadamente  $38 \text{ cm}^{-1}$ . Na região entre  $1.000 \text{ cm}^{-1}$  e  $1.200 \text{ cm}^{-1}$  vê-se dois picos de absorção, um em  $1.159 \text{ cm}^{-1}$  devido ao modo vibracional  $\nu_6$  do  $\text{CF}_2 \text{Cl}_2$ , e outro pico em  $1.090 \text{ cm}^{-1}$ , é o modo vibracional  $\nu_7$  apresentando espécie de simetria  $A_1$  da molécula do  $\text{CF}_2 \text{Cl}_2$ .

Este espectro é do gás antes de ser irradiado por pulsos de laser. O fator de enriquecimento,  $\beta$ , é determinado comparando-se este espectro com o espectro após a irradiação do laser.



Espectro de absorção mostrando a abundância isotópica natural do  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ .

Para se verificar se houve ou não dissociação, e de quanto foi, necessita-se introduzir alguns parâmetros para interpretar os experimentos. Os dois parâmetros básicos para a interpretação dos resultados experimentais são o fator de enriquecimento ( $\beta$ ) e o fator de seletividade do processo ( $\alpha$ ).

O fator de enriquecimento ( $\beta$ ) é definido como

$$\beta = \frac{R}{R_0} \quad (\text{II-2-1})$$

onde  $R_0$  é a razão entre a mistura natural ( $^{13}\text{C}$  e  $^{12}\text{C}$ ), e  $R$  a razão entre os íons após a irradiação.

O fator de seletividade ( $\alpha$ ) é definido como:

$$\frac{dn_1}{dn_2} = \alpha \frac{n_1}{n_2} \quad (\text{II-2-2})$$

onde  $n_1$  e  $n_2$  são as concentrações das duas espécies isotópicas. Na equação (II-2-2) tomando  $\alpha$  como constante e integrando, obtêm-se:

$$\int_{n_1(0)}^{n_1} \frac{dn'_1}{n_1} = \alpha \int_{n_2(0)}^{n_2} \frac{dn'_2}{n_2}$$

$$\ln \frac{n_1}{n_1(0)} = \alpha \ln \frac{n_2}{n_2(0)} \quad (\text{II-2-3})$$

onde os  $n_i$ 's ( $i = 1,2$ ) representam as concentrações finais, e os  $n_i(0)$ 's as iniciais.

Define-se a fração dos reagentes ( $f$ ) que permanece após a irradiação por:

$$f = \frac{(n_1 + n_2)}{n_1(o) + n_2(o)}$$

se  $n_1 \gg n_2$ ,  $f \approx \frac{n_1}{n_1(o)}$

De (II-2-3) tem-se

$$\alpha = \frac{\ln [n_1/n_1(o)]}{\ln [n_2/n_2(o)]} \quad (\text{II-2-4})$$

De (II-2-1)

$$\beta = \frac{R}{R_o} = \frac{n_2/n_1}{n_2(o)/n_1(o)}$$

logo,

$$\beta = \frac{n_2 \cdot n_1(o)}{n_1 \cdot n_2(o)}$$

Multiplicando-se  $f \approx \frac{n_1}{n_1(o)}$  por  $\beta$  obtem-se

$$f \cdot \beta = \frac{n_2}{n_2(o)} \quad (\text{II-2-5})$$

Substituindo (II-2-5) e  $f \approx \frac{n_1}{n_1(o)}$  em (II-2-4) tem-se

$$\alpha = \frac{\ln f}{\ln (f \cdot \beta)} \quad (\text{II-2-6})$$

Portanto, pode-se discutir o processo de enriquecimento através dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ .  $\alpha$  mede o grau de seletividade do processo, enquanto  $\beta$  indica a quantidade enriquecida até um determinado momento. Como pode-se observar de (II-2-6), se o processo for repetido várias vezes consegue-se um fator de enriquecimento grande desde que  $\alpha$  seja pequeno. Para exemplificar os parâmetros definidos, vamos discutir alguns resultados experimentais [ 1 ] para o carbono.

A irradiação do laser foi sobre uma mistura contendo 20% do  $C Cl_2 F_2$  em  $N_2$ , a pressão de 10 torr, com 9.000 pulsos de laser. Da análise do espectro de absorção antes e após a irradiação, foi obtido os seguintes valores:

$$f = 0,30 \pm 0,05 \text{ e } \beta = 1,25 \pm 0,07, \text{ com } R_0 = \frac{{}^{13}CF_2 \text{ } Cl_2}{{}^{12}CF_2 \text{ } Cl_2}$$

$$\text{e } R = \frac{{}^{13}CF_2 \text{ } {}^{35}Cl_2}{{}^{12}CF_2 \text{ } {}^{35}Cl_2}$$

onde os fragmentos dos íons utilizados na análise isotópica foram os do  $CF_2 \text{ } Cl^+$ :

Substituindo estes valores de  $\beta$  e  $f$  na equação tem-se

$$\alpha = \frac{\ln f}{\ln (f.\beta)} = \frac{\ln (0,30)}{\ln (0,30.1,25)} = 1,23$$

### II-3- Divisão dos Níveis de Energia Vibracional de uma Molécula Poli-Atômica.

Na figura 5 é mostrado um esquema da estrutura dos níveis quânticos do  $CF_2 Cl_2$ . Este esquema é usado para explicar absorção, pela molécula de  $CF_2 Cl_2$ , de cerca de 26 fótons, que é o número mínimo de fotons necessário para a dissociação de uma molécula iso

lada. Os níveis de energia da figura estão divididos em três grupos, indicados por algarismos romanos.

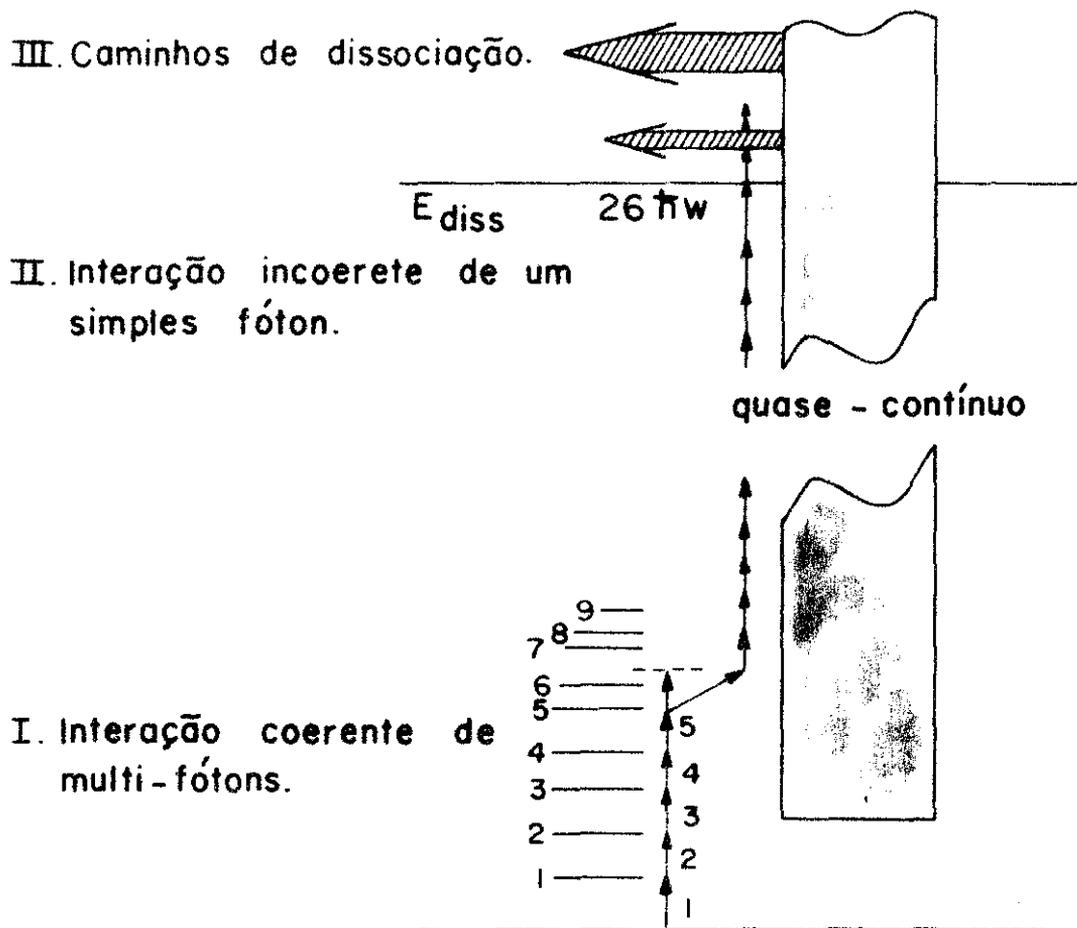


Figura 5 - Diagrama dos níveis de energia para dissociação multi-fotônica do  $C F_2 Cl_2$ .

As características principais de cada grupo são:

Região I: é caracterizada por interação coerente, níveis de energia discretos, aproximação de onda girante, seletividade isotópica, e absorção de multi-fótons ressonantes. Na região I, a potência do pico, a qual determina a frequência de precessão de Rabi, é mais importante que a energia do laser.

Região II: É caracterizada por interação incoerente, quase contínuo de níveis, Regra de Ouro de Fermi, equações de razão, e a regra da soma do oscilador-strength. Nesta região tem-se sucessivas absorções e reemissões de um único foton. Neste regime a evolução molecular depende somente da energia fluente do laser.

Região III: É caracterizada por ser o verdadeiro contínuo de níveis, e está acima do limiar da dissociação  $E_{diss}$ .

### III- TRATAMENTO SEMI-QUANTITATIVO DA DISSOCIAÇÃO DO $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ .

Neste capítulo, mostra-se inicialmente, a impossibilidade das vibrações moleculares serem harmônicas, com seus níveis de energia sendo discretos e igualmente espaçados. Posteriormente evidencia-se a possibilidade de dissociar a molécula  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  quando é acrescentado o termo anarmônico na energia potencial vibracional.

No tratamento teórico desenvolvido para as vibrações anarmônicas, a frequência de precessão de Rabi e o defeito anarmônico são de grande utilidade para se determinar a ótima excitação [ 19].

Algumas das aproximações que serão feitas são: o elemento de matriz da transição do dipolo elétrico é muito maior que o tempo de amortecimento ( $h\tau \approx 10^{-3} \text{cm}^{-1}$ ), logo, este termo será omitido da equação de movimento. A outra é que, o elemento de matriz do dipolo elétrico é bem maior que a largura das bandas rotacionais; portanto as características rotacionais também serão desprezadas.

Se a amplitude do campo elétrico incidente é da ordem de  $(1-3) \cdot 10^6 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$  veremos que é possível dissociar moléculas de freon-12 sem haver colisão, pois a colisão com moléculas não excitadas acarretará numa perda de energia de excitação e portanto, numa menor velocidade de dissociação. Assim, a velocidade de dissociação das moléculas é maior a baixas pressões.

Teoricamente, a dissociação de moléculas poli-atômicas isoladas é possível. Se as vibrações moleculares são

harmônicas de níveis de energia igualmente espaçados, a molécula quando interage com a radiação adquirirá uma energia bem maior que a necessária para se dissociar. O acoplamento do oscilador harmônico mecânico (molécula), com o oscilador harmônico coerentemente excitado do campo da radiação, leva a uma excitação mecânica coerente.

Se o oscilador da molécula no tempo  $t = 0$  se encontra no estado fundamental, em um tempo  $t$  posterior ele se encontrará em um estado altamente excitado devido a ação do campo elétrico forte  $E(t)$ , dado por  $E(t) = E_0 \cos t$  onde  $\omega$  é a frequência do campo e  $E_0$  é sua amplitude.

O Hamiltoniano  $H$  de um oscilador harmônico forçado, pode ser escrito como

$$H = H_0 + V_0 \quad (\text{III-1})$$

onde  $H_0$  é o Hamiltoniano do oscilador harmônico e  $V_0$  a perturbação devido a interação do campo elétrico com a molécula.

A forma geral da função de onda do oscilador é

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_k C_k(t) u_k(\vec{r}) e^{-i\omega_k t} \quad (\text{III-2})$$

sendo os  $u_k(\vec{r})$  auto-funções de  $H_0$  e os  $C_k$ 's funções dependentes do tempo. Dado o valor inicial de  $C_k$  e usando a equação de Schrodinger, pode-se determinar seu valor em um tempo posterior  $t$

$$i \hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = H \psi(\vec{r}, t) \quad (\text{III-3})$$

Substituindo (III-1) e (III-2) em (III-3), mul

tiplicando ambos os lados da equação por  $u_n^*(\vec{r})$  e integrando sobre todo o espaço, obtém-se

$$\dot{c}_n(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_k c_k(t) \langle u_n | V_0 | u_k \rangle e^{-i(\omega_k - \omega_n)t} \quad (\text{III-4})$$

$$\text{com } \langle u_n | V_0 | u_k \rangle = -|\mu| |E_0| \cos \omega t = \frac{|\mu| |E_0|}{2} (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t})$$

Por simplicidade o elemento de matriz da transição do dipolo elétrico será representado por  $|\mu|$  em vez de  $\langle u_n | \mu | u_k \rangle$ , e  $|E_0|$  é a amplitude do campo elétrico.

A suposição inicial, é que o sistema no instante  $t = 0$  se encontra no estado fundamental  $|i\rangle$  e num tempo  $t$  posterior, ele estará em um estado  $|n\rangle$ .

Substituindo o valor de  $\langle u_n | V_0 | u_k \rangle$  na equação (III-4) obtém-se

$$\dot{c}_i(t) = \frac{1}{2} i \frac{|\mu| |E_0|}{\hbar} \left[ e^{-i(\omega_n - \omega_i)t} e^{-i\omega t} + e^{-i(\omega_n - \omega_i)t} e^{i\omega t} \right] c_n(t)$$

$$\dot{c}_n(t) = \frac{1}{2} i \frac{|\mu| |E_0|}{\hbar} \left[ e^{-i(\omega_i - \omega_n)t} e^{-i\omega t} + e^{-i(\omega_i - \omega_n)t} e^{i\omega t} \right] c_i(t)$$

Fazendo  $\omega_B = \omega_n - \omega_i$  tem-se

$$\dot{c}_i = \frac{1}{2} i \frac{|\mu| |E_0|}{\hbar} \left[ e^{-i(\omega_B - \omega)t} + e^{-i(\omega_B + \omega)t} \right] c_n(t) \quad (\text{III-5})$$

$$\dot{c}_n = \frac{1}{2} i \frac{|\mu| |E_0|}{\hbar} \left[ e^{i(\omega_B - \omega)t} + e^{i(\omega_B + \omega)t} \right] c_i(t) \quad (\text{III-6})$$

Com as condições iniciais  $c_i(0) = 1$  e  $c_n(0) = 0$ ,

as equações (III-5) e (III-6) tornam-se:

$$\dot{C}_i \approx 0$$

$$\dot{C}_n \approx \frac{1}{2} i \frac{|\mu| |E_0|}{\hbar} \left[ e^{i(\omega_8 - \omega)t} + e^{i(\omega_8 + \omega)t} \right]$$

Integrando tem-se:

$$C_i \approx 1$$

$$C_n \approx \frac{1}{2} \frac{|\mu| |E_0|}{\hbar} \left[ \frac{e^{i(\omega_8 - \omega)t-1}}{(\omega_8 - \omega)} + \frac{e^{i(\omega_8 + \omega)t-1}}{(\omega_8 + \omega)} \right]$$

Na aproximação de onda girante, isto é para  $\omega_8 \approx \omega$  o denominador  $\omega_8 - \omega$  é bem pequeno, enquanto que  $\omega_8 + \omega$  é grande para frequências ópticas.

$$C_n(t) \approx \frac{1}{2} \frac{|\mu| |E_0|}{\hbar} \left[ \frac{e^{i(\omega_8 - \omega)t-1}}{(\omega_8 - \omega)} \right] \quad (\text{III-7})$$

A frequência com que o sistema fica oscilando entre o estado  $i$  e o estado  $n$  (na representação vetorial da matriz densidade, esta chama-se frequência de precessão de Rabi) na ressonância vale [4]

$$\omega_R = \frac{|\mu| |E_0|}{\hbar}$$

Da relação trigonométrica  $e^{ix} - 1 = 2i e^{ix/2} \text{sen } \frac{x}{2}$  a equação (III-7) ficará

$$C_n(t) = \frac{i \omega_R}{(\omega_8 - \omega)} e^{i(\omega_8 - \omega)t/2} \text{sen} \left[ \frac{(\omega_8 - \omega)t}{2} \right] \quad (\text{III-8})$$

Esta é a amplitude do estado  $n$ , e como a fonte emissora da radiação (laser) é coerente, o acoplamento do campo com a molécula conduzirá o sistema para um estado

coerente, que  $\bar{E}$  é um estado do campo quando ele  $\bar{E}$  é quantizado.

Em mecânica quântica o campo  $E$  não é mais considerado um número mas sim, um operador no espaço dos estados que descrevem o campo.

O operador  $E$  pode ser dividido em uma parte de frequência positiva e outra negativa.

$$E = E^+ + E^-$$

A expansão do operador  $E^+$  para todos os modos é [5].

$$E^+(\vec{r}, t) = i \sum_{\kappa} \left( \frac{1}{2} \hbar \omega_{\kappa} \right)^{1/2} a_{\kappa} u_{\kappa}(\vec{r}) e^{-i\omega_{\kappa} t}$$

onde  $\omega_{\kappa}$  é a frequência do  $\kappa$ -ésimo modo e  $u_{\kappa}(\vec{r})$  são chamadas de funções modo. O operador  $a_{\kappa}$  que corresponde a algum modo, tem as mesmas propriedades algébricas dos operadores que eram utilizados para descrever um simples oscilador harmônico em mecânica quântica.

Para se determinar os auto-estados do operador  $E^+$  a seguinte condição deve ser satisfeita:

$$E^+(\vec{r}, t) |> = \epsilon(\vec{r}, t) |>$$

onde:

$$\epsilon(\vec{r}, t) = i \sum_{\kappa} \left( \frac{1}{2} \hbar \omega_{\kappa} \right)^{1/2} \alpha_{\kappa} u_{\kappa}(\vec{r}) e^{-i\omega_{\kappa} t}$$

os  $\alpha_{\kappa}$  formam um conjunto apropriado de números complexos. Como as funções modo formam um conjunto ortogonal, a condição de auto-estado acima exige que

$$a_k | \alpha \rangle = \alpha_k | \alpha \rangle$$

Para obter-se uma equação para estes estados, por simplicidade e sem perda de generalidade, considera-se um simples modo. Para encontrar os estados  $|\alpha\rangle$  do oscilador harmônico que satisfazem a condição

$$a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle \quad (\text{III} - 9)$$

deve-se expandir estes estados em termos dos estados quânticos  $n$ . Pela equação (III - 9) observa-se claramente que o estado  $|\alpha\rangle$  não tem um valor bem definido de  $n$ , pois o estado  $|\alpha\rangle$  não é alterado quando um quanta é removido.

Sabe-se que

$$a^+ | n \rangle = \sqrt{n+1} | n+1 \rangle$$

$$\langle n | a = \sqrt{n+1} \langle n+1 |$$

Da última relação acima e da equação (III-9) obtém-se

$$\alpha \langle n | \alpha \rangle = \sqrt{n+1} \langle n+1 | \alpha \rangle$$

Substituindo  $n$  por  $n-1$  tem-se,

$$\sqrt{\frac{\alpha}{n}} \langle n-1 | \alpha \rangle = \langle n | \alpha \rangle$$

$$\frac{\alpha^n}{n!} \langle 0 | \alpha \rangle = \langle n | \alpha \rangle$$

O estado  $\alpha$  pode ser expandido da seguinte ma-

neira:

$$\begin{aligned} |\alpha\rangle &= \sum_n \frac{\alpha^n}{n!} |n\rangle \langle n|\alpha\rangle \\ &= \langle 0|\alpha\rangle \sum_n \frac{\alpha^n}{n!} |n\rangle \end{aligned}$$

Fixando-se um fator arbitrário de modo que

$$\langle 0|\alpha\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2}$$

tem-se que o estado coerente de um simples modo é

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_n \frac{\alpha^n}{n!} |n\rangle \quad (\text{III - 10})$$

Quando um modo está em um estado coerente, a probabilidade de que este contenha  $n$  quanta é obtida, multiplicando-se ambos os lados de (III-10) por  $\langle n|$  e tomando o resultado ao quadrado.

$$|\langle n|\alpha\rangle|^2 = \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} e^{-|\alpha|^2}$$

que é a distribuição de Poisson. O número médio de quanta da distribuição quando o estado coerente é escrito com a dependência temporal  $|\alpha(t)\rangle$  é

$$\bar{n} = |\alpha(t)|^2$$

Substituindo o valor de  $\alpha(t)$ , dado pela equação (III - 8), obtem-se

$$\bar{n} = \frac{\omega_R^2}{(\omega_B - \omega)^2} \sin^2 \left[ \frac{(\omega_B - \omega)t}{2} \right]$$

Na ressonância ( $\omega \approx \omega_0$ ) o número de fótons absorvidos será

$$\bar{n} = \frac{\omega_R^2 t^2}{4}$$

Para obter-se um valor numérico para  $\omega_R$  é necessário conhecer o elemento de matriz, cuja equação está demonstrada no Apêndice - A, que para a transição de um estado vibracional  $v_K \rightarrow v_K + 1$  é [6]

$$(\mu_g)_{v_K + 1, v_K} = \mu_g^{(\kappa)} \left[ \frac{h}{8\pi^2 \nu_K} (v_K + 1) \right]^{1/2} \quad (\text{III-11})$$

$g = x, y$  ou  $z$

$\nu_K =$  frequência de vibração do  $\kappa$ -ésimo modo.

$\mu_g^{(\kappa)} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial Q_K} \right)_0$  é a derivada do momento de di-

polo em relação a coordenada  $Q$  do  $\kappa$ -ésimo modo normal, em torno da posição de equilíbrio.

$\mu_g^{(\kappa)}$  pode ser escrito [ 7 ] na seguinte forma:

$$\left( \frac{\partial \mu_g}{\partial Q_K} \right)_0 = \sigma_K a_K \hat{u}_K$$

onde  $\sigma_K = \pm 1$ ,  $a_K$  é o módulo,  $\hat{u}_K$  é o vetor unitário na direção da variação da componente do momento do dipolo quando se

excita o  $\kappa$ -ésimo modo normal da molécula.

O laser de  $\text{CO}_2$  excitará a banda  $\nu_8$  do  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , pois esta banda de absorção pode ser atingida pela linha P (20) do laser. Logo, o modo a ser excitado é o  $\kappa=8$ , o que implicará em uma variação da componente do momento de dipolo na direção [7]  $g = y$ .

Para a transição  $\nu_8=0$  para  $\nu_8 + 1 = 1$  a equação (III - 11) ficará:

$$(\mu_y)_{1,0} = \left( \frac{\partial \mu_y}{\partial Q_8} \right)_0 \left( \frac{h}{8\pi^2 \nu_8} \right)^{1/2} \quad (\text{III} - 12)$$

onde, [7 ],

$$\left( \frac{\partial \mu_y}{\partial Q_8} \right)_0 = 210 \frac{\text{e.s.u}}{\text{g}^{1/2}} \quad \text{e} \quad h\nu_8 = 929 \text{ cm}^{-1}$$

A frequência  $\nu_8$ , em hertz, vale

$$\nu_8 = 2,79 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$$

Substituindo estes valores numéricos em (III-12)

obtem-se

$$(\mu_y)_{1,0} = 210 \left[ \frac{6.63 \cdot 10^{-27}}{8 \cdot (3,14)^2 \cdot 2,79 \cdot 10^{13}} \right]^{1/2}$$

$$(\mu_y)_{1,0} = 3,65 \cdot 10^{-19} \text{ e.s.u. cm}$$

Como  $\omega_R = \frac{|E_0| |\mu|}{h}$ , fazendo-se a mudança de unidades de  $|E_0| = 2,72 \cdot 10^6 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$  para statvolt/cm e  $t_0$

mando  $\hbar$  no sistema C.G.S tem-se

$$\omega_R \approx 5 \cdot 10^{11} \text{ Hz}$$

Na ressonância, para um pulso de duração de  $t_p = 10^{-7} \text{ s}$ , o número médio de fótons absorvidos será dado pela equação

$$\bar{n} = \frac{\omega_R^2 t_p^2}{4} \quad (\text{III-13})$$

Substituindo os valores numéricos  $t_p$  e  $\omega_R$  em (III - 13) tem-se

$$\bar{n} = 25 \cdot 10^8$$

Este valor está bem acima do número de fótons necessários para dissociar a molécula do  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , o qual é da ordem 26 fótons.

Conclui-se que, um oscilador harmônico ideal na ressonância atingirá um estado altamente excitado em uma pequena fração do tempo de duração do pulso  $t_p$ ; mas na prática é evidentemente que a anarmonicidade do vibrador desempenha um papel importante.

Sabe-se que as vibrações moleculares são melhores representadas por um potencial anarmônico. O Hamiltoniano de um vibrador deste tipo pode ser escrito como

$$H = H_0 + H' = - \frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \alpha x^2 - \frac{1}{4} \beta x^4$$

Onde

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \alpha x^2$$

$$H' = -\frac{1}{4} dx^4$$

Na aproximação de primeira ordem em teoria de perturbação, os níveis de energia do vibrador são:

$$E_n = E_n^{(0)} + H'_{nn}$$

com  $E_n^{(0)}$  sendo os níveis de energia do oscilador harmônico, e  $H'_{nn}$  os níveis de energia da perturbação.

$$E_n^{(0)} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_B$$

$$H'_{nn} = -\frac{1}{4} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* x^4 \psi_n dx = -\frac{1}{4} \langle x^4 \rangle$$

Para determinar o  $\langle x^4 \rangle$  basta substituir

$x = \sqrt{\left(\frac{\hbar}{M \omega_B}\right)} \xi$ , e sabendo-se que

$$\xi \psi_n = \sqrt{\left(\frac{n}{2}\right)} \psi_{n-1} + \sqrt{\left(\frac{n+1}{2}\right)} \psi_{n+1}$$

obtem-se

$$\langle \xi^4 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* \xi^4 \psi_n d\xi = \frac{3}{4} (2n^2 + 2n + 1)$$

então,

$$\langle x^4 \rangle = \left(\frac{\hbar}{M \omega_B}\right)^2 \langle \xi^4 \rangle = \frac{3}{4} \left(\frac{\hbar}{M \omega_B}\right)^2 (2n^2 + 2n + 1)$$

portanto

$$H'_{nn} = -\frac{1}{4} d \langle x^4 \rangle = -\frac{3}{4} d \left( \frac{\hbar}{2M\omega_0} \right)^2 (2n^2 + 2n + 1)$$

A energia vibracional total  $\bar{E}$  é dada por

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0 - \frac{3}{4} d \left( \frac{\hbar}{2M\omega_0} \right)^2 (2v^2 + 2v + 1) \quad (\text{III-14})$$

Nesta equação os termos de mais alta ordem do potencial anarmônico foram desprezados.

Da equação (III-14) tira-se que a energia do estado fundamental ( $v = 0$ ) vale

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 - \frac{3}{4} d \left( \frac{\hbar}{2M\omega_0} \right)^2$$

Tomando uma série de potências até segunda ordem em  $v$ , de modo que, para  $v = 0$  tem-se  $E_0 = 0$ , [ 9 ]

$$E'_v = \hbar \omega_0'' v - \hbar \omega_0''' x_0'' v^2 \quad (\text{III-15})$$

Igualando os coeficientes de mesmas potências em  $v$ , de (III-14) e (III-15), ve-se que

$$\hbar \omega_0'' = \hbar \omega_0 - \frac{3}{2} d \left( \frac{\hbar}{2M\omega_0} \right)^2 \quad (\text{III-16})$$

$$\hbar \omega_0''' x_0'' = \frac{3}{2} d \left( \frac{\hbar}{2M\omega_0} \right)^2$$

De (III -14) tem-se que a separação entre dois níveis adjacentes  $\bar{e}$

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = \hbar \omega_0 - \frac{3}{2} \hbar \left( \frac{\hbar}{2M\omega_0} \right)^2 (2v + 2) \quad (\text{III-17})$$

A figura 6 mostra a curva da energia potencial em função da distância  $r$  da posição de equilíbrio de um dos modos de vibração do  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ; e duas energias de dissociação estão ilustradas. A energia  $D'_0$  é contada a partir do nível  $v = 0$ , e  $D_0$  a partir da posição de equilíbrio dos átomos da molécula, isto é,  $V(r_0) = 0$ ; onde  $r_0$  é a posição de equilíbrio.

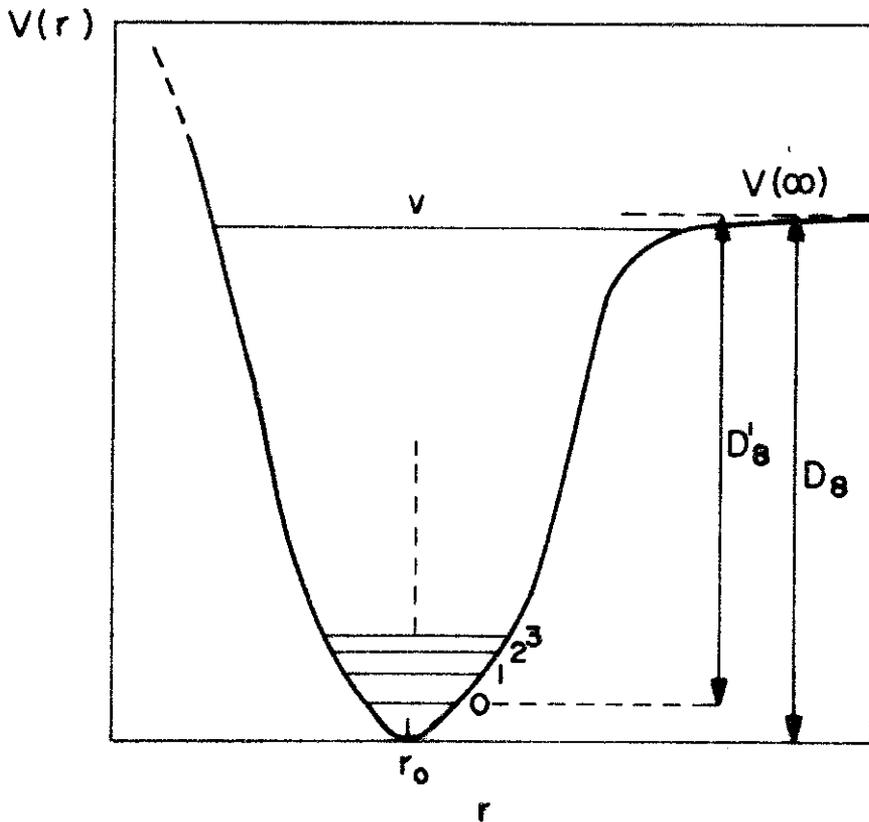


Figura 6 - Curva da energia potencial e níveis vibracionais para um dos modos do  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ .

Na figura,  $V(\infty)$  representa a energia mínima necessária para a molécula dissociar; acima deste limite existe um contínuo de níveis, os quais estão muito próximos um do outro, e para a molécula se dissociar ela precisa atingir este contínuo.

A medida que o número quântico  $v$  no poço potencial cresce, a separação entre dois níveis sucessivos de energia  $\Delta E$  vai diminuindo. Esta separação  $\Delta E$  entre os níveis será igual a zero, quando a energia  $\bar{E}$  é igual  $V(\infty)$ . Portanto, a energia de dissociação  $D'_g$  é igual a

$$D'_g = \sum_{v=0}^{v'} \Delta E$$

onde  $v'$  é o maior número quântico vibracional para o qual a separação entre os níveis é diferente de zero, pois a partir deste, o  $\Delta E$  entre  $v'+1$  e  $v'$  é igual a zero.

A relação entre  $D_g$  e  $D'_g$  é

$$D_g = D'_g + \frac{1}{2} \hbar \omega_8 - \frac{3}{4} d \left( \frac{\hbar}{2M\omega_8} \right)^2$$

onde

$$D'_g = E_{v_{\max.}} = E_{v'}$$

De (III-15) tem-se que, a separação entre dois níveis adjacentes vale

$$\Delta E' = E'_{v+1} - E'_v = \hbar \omega_8'' - \hbar \omega_8'' x_8'' (2v+1) \quad (\text{III-18})$$

Para  $v = v'$  tira-se que  $\Delta E' = 0$  e como  $v'$  é grande, pode-se aproximar  $2v'+1$  por  $2v'$ ; logo a equação (III-18) para  $v = v'$  torna-se

$$\hbar \omega_8'' - 2 \hbar \omega_8'' x_8'' v' = 0$$

então,

$$v' = \frac{\hbar \omega_8''}{2 \hbar \omega_8'' x_8''} \quad (\text{III-19})$$

Como  $E_{v'} = D'_8$ , das equações (III-15) e (III-19) verifica-se que

$$D'_8 \approx \frac{(\hbar \omega_8'')^2}{4 \hbar \omega_8'' x_8''}$$

Da equação que relaciona  $D_8$  com  $D'_8$  obtém-se

$$D_8 = \frac{(\hbar \omega_8'')^2}{4 \hbar \omega_8'' x_8''} + \frac{1}{2} \hbar \omega_8 - \frac{3}{4} d \left( \frac{\hbar}{2 M \omega_8} \right)^2 \quad (\text{III-20})$$

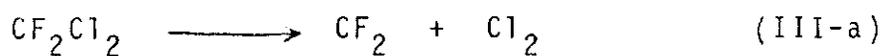
Substituindo-se os valores de  $\hbar \omega_8''$  e  $\hbar \omega_8'' x_8''$  dados por (III-16) em (III-20) e fazendo as devidas simplificações tem-se:

$$D_8 = \frac{(\hbar \omega_8)^2 - \left[ \frac{3}{2} d \left( \frac{\hbar}{2 M \omega_8} \right)^2 \right]^2}{4 \left[ \frac{3}{2} d \left( \frac{\hbar}{2 M \omega_8} \right)^2 \right]}$$

Nesta equação tomando-se  $y = \frac{3}{2} d \left( \frac{\hbar}{2 M \omega_8} \right)^2$  e resolvendo a equação de segundo grau em  $y$  resulta que

$$y = \frac{-4 D_8 \pm \sqrt{16 D_8^2 + 4 (\hbar \omega_8)^2}}{2} \quad (\text{III-21})$$

Quando excita-se o modo  $\nu_8$  da molécula do  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  cuja frequência vibracional  $\hbar \omega_8 = 929 \text{ cm}^{-1}$ , um dos caminhos da reação é



$$D_8 = 74 \text{ kcal} = 25,88 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

Substituindo na equação(III-21) os valores de  $\hbar \omega_8$  e  $D_8$  dado acima, tem-se que uma das raízes da equação vale

$$y_1 = 8,33 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{y_1}{2} = \frac{3}{4} d \left( \frac{\hbar}{2 M \omega_8} \right)^2 \approx 4,17 \text{ cm}^{-1}$$

Determinada a constante anarmônica, os níveis de energia vibracionais dado pela equação (III-14), podem ser escritos da seguinte forma:

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_8 - 4,17 (2 v^2 + 2v + 1)$$

Escrevendo os níveis de energia convenientemente, de modo que a transição do estado  $v = 0 \rightarrow 1$  ocorra a  $\omega_8$ , a equação acima fica

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_8 - 4,17 (2v^2 - 2v + 1) \quad (\text{III-22})$$

Da equação (III-22) observa-se que a frequência de ressonância de  $v=0 \rightarrow 1$  é  $\omega_8$ , de  $v=1 \rightarrow 2$  é  $\omega_8 - 16,68 \text{ cm}^{-1}$  e de  $v = 2 \rightarrow 3$  vale  $\omega_8 - 33,36 \text{ cm}^{-1}$ . Conforme  $v$  cresce, a frequência de ressonância entre dois níveis adjacentes diminui. Para a molécula atingir o nível excitado  $v=3$ , ela deve absorver a quantidade de energia  $E_3 - E_0 = 2.737 \text{ cm}^{-1}$ , pois  $\hbar \omega_8 = 929 \text{ cm}^{-1}$ .

De (III-11) calcula-se os elementos de matriz do dipolo elétrico da sequência de transições vibracionais  $v = 0 \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ . O elemento de matriz médio dessa sequência de transições vale  $\bar{\mu} = 5,04 \cdot 10^{-19}$  e.s.u. cm. Para  $|E_0| = 2 \cdot 10^6 \frac{V}{cm}$  e desde que  $\omega_R = \frac{|E_0| |\bar{\mu}|}{\hbar}$ , obtem-se  $\hbar \omega_R \approx 17 \text{ cm}^{-1}$ . Portanto esta é a magnitude da frequência na qual o sistema fica oscilando entre o estado fundamental e o estado  $v = 3$ . Assim, para se conseguir uma ótima excitação para um estado excitado após a absorção de alguns ftons, é necessário que a frequência inicial do laser seja sintonizada em  $\omega \approx \omega_B - \frac{|\bar{\mu}| |E_0|}{\hbar}$ . Isto porque, quando a molécula absorver três ftons com essa frequência ela atingirá o nível  $v=3$ , pois  $3 \hbar \omega = 3 \hbar \omega_B - 3 \hbar \omega_R$  é igual a  $2.736 \text{ cm}^{-1}$ , e como pode ser verificado, é igual a diferença de energia  $E_3 - E_0$ .

Para ocorrer cada transição na região de níveis discretos os passos na excitação multi-fotônica devem ser ressonantes ou aproximadamente ressonantes. Na figura 7 tem-se os espaçamentos entre os níveis de energia do  $CF_2Cl_2$ , e com o objetivo de verificar-se qual é a melhor frequência em que se deve sintonizar o laser para se obter uma ótima excitação, são apresentados dois exemplos. Para  $\omega = \omega_B$  o primeiro passo é ressonante, enquanto que os próximos vão ficando cada vez mais fora de ressonância; e para  $v = 4$  já se tem uma diferença entre a energia dos ftons absorvidos e a energia do nível vibracional molecular, de  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Por outro lado, para  $\omega \approx \omega_B - \omega_R$  os dois primeiros passos são próximos da ressonância e o terceiro é ressonante. Neste caso, para  $v = 4$  a diferença entre a energia de ftons absorvidos e a

energia do nível vibracional,  $\bar{\epsilon}$  é somente  $30 \text{ cm}^{-1}$ .

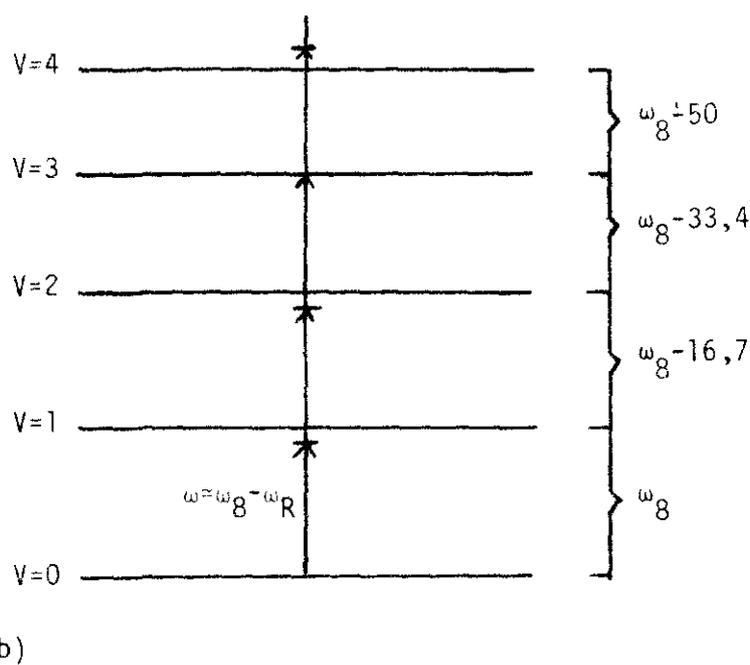
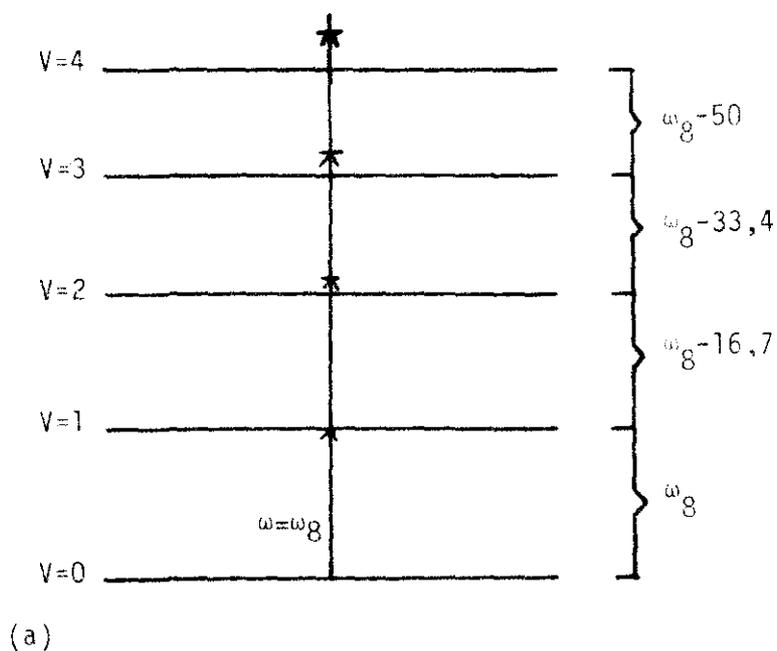


Figura 7 - Primeiros níveis de energia vibracional do  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  e transições ressonantes e aproximadamente ressonantes da molécula, devido a absorção de fótons :  
 (a) de frequência  $\omega = \omega_g$  (b) de frequência  $\omega \approx \omega_g - \omega_R$

Quando a frequência do laser é igual a  $\omega_s - \omega_R$ , a excitação para o nível  $v = 3$  se torna possível devido ao equilíbrio entre o defeito anarmônico e o elemento de matriz. Este é um verdadeiro processo de absorção de três fótons.

Concluindo, na região I (níveis discretos), é de suma importância para superar a anarmonicidade dos primeiros níveis, a intensidade do pulso; enquanto que no quase contínuo, onde as transições são ressonantes, é de maior importância para a taxa de dissociação, a densidade de energia do pulso. Yablouovitch et al [ 17 ] verificaram que para uma mesma energia, se a potência do pico de um laser de  $\text{CO}_2$  é 200 vezes mais alta que outro, a taxa de dissociação aumentará somente de 30%. Por outro lado, Billman et al [11] viram que, aumentando a densidade de energia do pulso de um laser de  $4,7 \text{ J/cm}^2$  para  $20 \text{ J/cm}^2$ , o fator de enriquecimento,  $\beta$ , do freon-12 aumenta de 100 vezes.

Quando uma molécula de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  absorve três fótons a sua energia de excitação vibracional não é suficiente para dissociá-la mas é o suficiente para fazê-la atingir a base do quase-contínuo, onde a densidade de estados nesta região é bem maior, o que implica em transições ressonantes. A energia absorvida pela molécula para excitá-la ao terceiro nível discreto da escada vibracional é da ordem de  $3 \nu_8 \approx 2.900 \text{ cm}^{-1}$ , mas a energia que esta necessita para dissociar é de  $D_8 \approx 25. 10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Assim o acréscimo de energia absorvido pela molécula para dissociá-la é devido a parte posterior do pulso do laser, enquanto que a energia absorvida da parte anterior é para conduzi-la ao qua-

se-contínuo.

Mesmo não sendo inteiramente correto, pode-se dividir o processo de dissociação molecular por laser em duas partes, uma para as transições dos primeiros níveis discretos da escada vibracional do modo  $\nu_8$ ; e uma para as absorções ressonantes no quase-contínuo de estados vibracionais, que requer uma densidade de energia finita para atingir o limite de dissociação [10].

$$\sigma = \frac{D_8}{E_\ell} \quad (\text{III} - 23)$$

onde  $D_8$  é a energia de dissociação,  $E_\ell$  é o limiar da densidade de energia para ocorrer dissociação e  $\sigma$  é a seção de choque de absorção no contínuo. A seção de choque  $\sigma$ , além de ser determinada pela expressão (III-23), pode ser obtida pela regra da soma das constantes de acoplamento (oscillator strength)

Como foi visto de cálculos anteriores, quando o caminho de dissociação do fréon-12 é o dado pela equação (III - a), a energia necessária para ocorrer esta reação é  $D_8 = 25,88 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Essa energia, em Joule, equivale a  $D_8 = 51,5 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ . O limiar da densidade de energia para dissociar o fréon-12 [11] é  $E_\ell = 4,7 \text{ J/cm}^2$ .

Substituindo estes valores numéricos de  $E_\ell$  e  $D_8$  na equação (III-23), tem-se que a seção de choque de absorção no contínuo vale

$$\sigma = 1,1 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$$

Quando não há transferências de energia vibracional devido a colisões, a temperatura vibracional da molécula elevar-se-a segundo a equação

$$T = \frac{\sigma \cdot I \cdot t_p}{9 \cdot k} \quad (\text{III - 24})$$

onde  $\sigma$  é a seção de choque,  $t_p$  é o tempo de duração do pulso,  $k$  a constante de Boltzman e a  $I$  a intensidade da radiação. No limiar da densidade de energia,  $E_\ell$ , para ocorrer a dissociação, tinha-se calculado que  $\sigma = 1,1 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$  e  $E_\ell = 4,7 \text{ J/cm}^2$ . Sabendo-se que  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/}^\circ\text{k}$  e substituindo estes valores na equação (III-24), tem-se que a temperatura vibracional da molécula no limiar da dissociação vale

$$T \approx 4200 \text{ }^\circ\text{k}$$

Concluindo, do tratamento desenvolvido aqui, é esperado que ocorra significativa dissociação sem colisão quando a amplitude do campo elétrico atinge um valor entre  $(1 - 3) \cdot 10^6 \text{ V/cm}$ ; pois com um campo desta ordem de magnitude tem-se um equilíbrio entre o elemento de matriz do dipolo elétrico e a anarmonicidade.

Mas não se pode deixar de mencionar que Letokhov et al [ 18 ] tem observado dissociação sem colisão da molécula do  $\text{SF}_6$  com campos mais fracos, implicando em intensidades da ordem de  $10^7 \text{ W/cm}^2$ .

No capítulo seguinte será desenvolvido um tratamento quântico que permite calcular a função de onda de-

pendente do tempo das vibrações moleculares. Mostra-se também, a possibilidade de moléculas de fréon-12 serem seletivamente dissociadas por campos menos intensos que os utilizados até o momento.

O desenvolvimento do próximo capítulo é mais completo que o efetuado aqui, pois além de determinar-se a parte da função de onda dependente do tempo; mostra-se através de um simples exemplo, como é feita a transição dos níveis discretos para o quase-contínuo.

#### IV - TRATAMENTO SEMI-QUANTITATIVO DA DISSOCIAÇÃO DO $CF_2Cl_2$ POR CAMPOS FRACOS:

Neste capítulo é apresentado um procedimento matemático para calcular a função de onda vibracional dependente do tempo de uma molécula poli-atômica em um campo monocromático. Conclui-se que moléculas do freon-12 podem ser seletivamente excitadas e dissociadas. O processo de excitação consiste em uma precessão de Rabi entre dois níveis discretos devido a absorção coerente de multi-fotons, seguido de uma transição para o quase-contínuo de estados vibracionais.

Os níveis de energia vibracional molecular serão divididos em duas classes: aqueles com energia menor que o  $(N + 1)$ -ésimo nível são discretos e bem separados e aqueles com energia maior ou igual ao  $(N + 1)$ -ésimo, formam um quase-contínuo (q.c.) de estados misturados. A excitação molecular será dividida em dois passos independentes. O primeiro deles é a excitação do estado vibracional fundamental para a base do quase-contínuo; e o segundo, é a transição do quase-contínuo para o contínuo. Neste capítulo, somente o primeiro passo é tratado em detalhes [12], o segundo será considerado no capítulo seguinte.

Seja a equação de Schrödinger

$$(H_0 + \vec{\mu} \cdot \vec{E} \cos \omega t) \psi = i \hbar \dot{\psi} \quad (IV-1)$$

onde  $H_0$  é o Hamiltoniano da vibração molecular,  $\vec{\mu}$  é o operador momento de dipolo da molécula, e  $\vec{E}$  é o vetor campo elétrico.

Escrevendo a função de onda da forma

$$\psi = \sum A_v(t) \phi_v \quad (\text{IV-2})$$

onde  $H_0 \phi_v = \hbar \omega_v \phi_v$  ( $v$  é o número quântico vibracional), e substituindo esta equação em (IV-1) obtém-se:

$$\omega_v A_v(t) + 2 \cos \omega t \sum_{v'} A_{v'}(t) \beta_{v;v'} = i \dot{A}_v(t) \quad (\text{IV-3})$$

onde

$$\beta_{v;v'} = \frac{\langle \phi_v | \vec{\mu} \cdot \vec{E} | \phi_{v'} \rangle}{2 \hbar} \quad (\text{IV-4})$$

O  $\beta_{v;v'}$  é o elemento de matriz da transição do dipolo elétrico do estado  $v$  para o estado  $v'$ . Sabendo-se que a frequência do laser é da ordem do espaçamento entre níveis de energia sucessivos, e que  $\omega$  é muito maior que qualquer elemento de matriz da transição de dipolo; pode-se fazer uso da aproximação de onda girante. Se a anarmocidade também não é grande, somente níveis de energia adjacentes serão acoplados por  $\vec{\mu}$ , de modo que a equação (IV-3) ficará após as considerações

$$2 \cos \omega t = e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}$$

e que os níveis  $v'$  acoplados por  $\vec{\mu}$  são  $v+1$  e  $v-1$ ,

$$\omega_v A_v(t) + e^{i\omega t} \beta_{v;v+1} A_{v+1}(t) + e^{-i\omega t} \beta_{v;v-1} A_{v-1}(t) = i \dot{A}_v(t) \quad (\text{IV-5})$$

esta equação é válida no intervalo  $0 \leq v < N$ .

Para  $v = N$ , isto é, quando  $v$  assume o maior valor dos níveis discretos, a equação (IV-3) fica

$$\begin{aligned} \omega_N A_N(t) + e^{-i\omega t} \beta_{N; N-1} A_{N-1}(t) + \\ + e^{i\omega t} \sum_q \beta_{N; q} A_q(t) = i \dot{A}_N(t) \end{aligned} \quad (\text{IV-6})$$

e para  $v = N + 1$  tem-se

$$\omega_q A_q(t) + e^{-i\omega t} \beta_{q; N} A_N(t) = i \dot{A}_q(t) \quad (\text{IV-7})$$

onde  $q$  representa um estado no quase-contínuo. Supõe-se - que estes estados sã podem interagir com o mais alto nível discreto ( $v = N$ ), da escada vibracional.

Da definição da transformada de Laplace

$$A_v(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} A_v(t) dt$$

a primeira derivada de  $A_v(t)$  é

$$\mathcal{L}\{\dot{A}_v(t)\} = \int_0^{\infty} e^{-st} \frac{dA_v(t)}{dt} dt \quad (\text{IV-8})$$

Fazendo  $u = e^{-st}$ ,  $dv = \frac{dA_v(t)}{dt}$  e integran-

do por partes a equação (IV - 8), obtem-se

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} e^{-st} \frac{dA_v(t)}{dt} dt &= e^{-st} A_v(t) \Big|_0^{\infty} + s \int_0^{\infty} e^{-st} A_v(t) dt \\ &= -A_v(0) + s A_v(s) \end{aligned} \quad (\text{IV-9})$$

É suposto, que inicialmente as moléculas se encontram no estado fundamental,  $v = 0$ . Dessa forma  $A_v(0) = \delta_{v,0}$ , e a equação (IV - 9) torna-se

$$\int_0^{\infty} e^{-st} \dot{A}_v(t) dt = -\delta_{v,0} + s \mathcal{R}_v(0) \quad (\text{IV-10})$$

Calculando a transformada de Laplace das equações (IV -5), (IV -6) e (IV -7) e deslocando  $s$  de  $-i v \omega$ ,  $-i N \omega$  e  $-i (N + 1)\omega$  nestas equações, respectivamente; e desde que

$$f(s - a) = \mathcal{L} \{ e^{at} f(t) \}$$

obtem-se:

$$\mathcal{L} \{ A_{v+1}(t) e^{i\omega t} \} = \mathcal{R}_{v+1}(s - i(v+1)\omega)$$

$$\mathcal{L} \{ A_{v-1}(t) e^{-i\omega t} \} = \mathcal{R}_{v-1}(s - i(v-1)\omega)$$

$$\mathcal{L} \{ A_v(t) \} = \mathcal{R}_v(s - i v \omega)$$

$$\mathcal{L} \{ i \dot{A}_v(t) \} = -i \delta_{v,0} + (i s + v \omega) \mathcal{R}_v(s - i v \omega)$$

Assim as equações (IV- 5) a (IV -7) se escrevem

$$\begin{aligned} (\omega_v - i s - v \omega) \mathcal{R}_v(s - i v \omega) + \beta_{v; v+1} \mathcal{R}_{v+1}[s - i(v+1)\omega] + \\ + \beta_{v; v-1} \mathcal{R}_{v-1}[s - i(v-1)\omega] = -i \delta_{v,0}, \quad 0 \leq v \leq N \end{aligned} \quad (\text{IV-11})$$

Quando  $v = N$ ,  $\delta_{N,0} = 0$  a equação (IV-6)

simplifica-se para

$$(\omega_N - N\omega - is) \mathcal{L}_V^{-1}(s - iN\omega) \beta_{N; N-1} \mathcal{L}_{N-1}[s - i(N-1)\omega] +$$

$$+ \sum_q \beta_{N;q} \mathcal{L}_q [s - i(N+1)\omega] = 0 \tag{IV-12}$$

A equação (IV -7) é válida quando  $v = N + 1$ , logo a transformada de Laplace vale

$$\mathcal{L}_q [s - i(N+1)\omega] = \frac{-\beta_{q;N} \mathcal{L}_N(s - iN\omega)}{[\omega_q - (N+1)\omega - is]}$$

pois  $\delta_{N+1,0}$  é igual a zero.

Substituindo o valor obtido para  $\mathcal{L}_q [s - i(N+1)\omega]$

em (IV-12), obtem-se

$$(\omega_N - N\omega - is - \Delta\omega - i\Gamma) \mathcal{L}_N(s - iN\omega) + \beta_{N;N-1} \mathcal{L}_{N-1}[s - i(N-1)\omega] = 0 \tag{IV-13}$$

onde

$$\Delta\omega + i\Gamma = \sum_q \frac{|\beta_{N;q}|^2}{[\omega_q - (N+1)\omega - is]}$$

$\Delta\omega$  e  $\Gamma$  são reais e são funções que variam vagarosamente com  $s$ .

Para obter  $A_V(t)$  basta calcular a transformada inversa de Laplace

$$A_V(t) = e^{-iv\omega t} \mathcal{L}^{-1} \mathcal{L}_V(s - iv\omega) = e^{-iv\omega t} \lim_{s \rightarrow r_j} (s - r_j) \mathcal{L}_V(s - iv\omega) e^{r_j t} \tag{IV-14}$$

com  $s = r_j$  sendo o  $j$ -ésimo polo de  $\mathcal{A}_V(s-i\omega)$

Uma maneira de determinar os  $\mathcal{A}_V(s-i\omega)$  das equações (IV-11) e (IV-13), é através da razão entre dois determinantes onde o denominador é o determinante da matriz dos coeficientes, e o numerador é o apropriado cofator vezes  $-i$ .

Assume-se que os  $\mathcal{A}_V$  possuem somente polos simples. Esses polos são determinados quando o determinante da matriz dos coeficientes de (IV-11) e (IV-13) é igual a zero.

Para melhor entendimento do tratamento desenvolvido acima, será considerado alguns casos simplificados, onde denota-se  $\beta_{V;V+1}$  simplesmente por  $\beta_{V+1}$ .

Exemplo - a) Oscilador de um único nível, excitado para o quase-contínuo, isto é,  $N = 0$  e  $\beta_{0;q}$  é pequeno.

Como neste caso particular  $N = 0$ , a equação (IV-12) não mais é igual a zero, pois  $\delta_{N,0} = 1$ , assim

$$(\omega_0 - is) \mathcal{A}_0(s) + \beta_{-1} \mathcal{A}_{-1}(s + i\omega) + \sum_q \beta_{0;q} \mathcal{A}_q(s - i\omega) = -i \quad (\text{IV-15})$$

Por outro lado, para  $N=0$   $\mathcal{A}_q[s - i(N+1)\omega]$  vale

$$\mathcal{A}_q(s - i\omega) = - \frac{\beta_{q;0} \mathcal{A}_0(s)}{[\omega_q - i s - \omega]} \quad (\text{IV-16})$$

Substituindo (IV-16) em (IV-15) obtém-se

$$(\omega_0 - is) \mathcal{A}_0(s) + \beta_{-1} \mathcal{A}_{-1}(s + i\omega) + \sum_q \frac{-|\beta_{0;q}|^2 \mathcal{A}_0(s)}{[\omega_q - \omega - is]} = -i$$

$$\text{Como } \Delta\omega + i\Gamma = \sum_q \frac{|\beta_{0;q}|^2}{[\omega_q - is - \omega]} \quad \text{tem-se}$$

$$(\omega_0 - is) \mathcal{A}_0(s) + \beta_{-1} \mathcal{A}_{-1}(s + i\omega) - (\Delta\omega + i\Gamma) \mathcal{A}_0(s) = -i$$

E desde que  $\beta_{-1} = 0$ , pois a transição do estado fundamental para um estado inferior não é possível

$$\mathcal{A}_0(s) = \frac{1}{(s - i(\Delta\omega + \Gamma + i\omega_0))} \quad (\text{IV-17})$$

A transformada inversa de Laplace de  $\mathcal{A}_0(s)$  fica

$$A_0(t) = \lim_{s \rightarrow r_1} (s - r_1) \mathcal{A}_0(s) e^{r_1 t} \quad (\text{IV-18})$$

$r_1$  é determinado fazendo o denominador da equação (IV-17) igual a zero,

$$r_1 = i\Delta\omega - i\omega_0 - \Gamma$$

Substituindo este valor de  $r_1$  em (IV-18) e tomando o limite, obtem-se.

$$A_0(t) = e^{i(\Delta\omega - \omega_0)t} e^{-\Gamma t}$$

onde o coeficiente de amortecimento,  $\Gamma$ , vale

$$\Gamma = \pi \rho_q |\beta_{0;q}|^2$$

Esta é a regra de ouro de Fermi para a transição de um único fóton.  $\rho_q$  é a densidade de estados no quase-contínuo e  $\beta_{0;q}$  o elemento de matriz do dipolo elétrico.

Exemplo - b) Oscilador de dois níveis

Como se trata de um oscilador de dois níveis,  $N=1$ . Uma outra condição deste problema é que o elemento de matriz da base do quase-contínuo para o q.c. é nulo, isto é,

$$\beta_{N;q} = 0.$$

A equação (IV-11) é válida no intervalo  $0 \leq v < N$ , e como  $N=1$ ,  $v$  só pode assumir o valor zero. Neste caso particular

$$(\omega_0 - is) \mathcal{A}_0(s) + \beta_1 \mathcal{A}_1(s - i\omega) = -i \quad (\text{IV-19})$$

onde o termo em que aparece  $\beta_{0,-1}$  foi eliminado por razões já mencionadas.

Para  $N = 1$  a equação (IV-13) escreve-se

$$(\omega_1 - \omega - is - \Delta\omega - i\Gamma) \mathcal{A}_1(s - i\omega) + \beta_1 \mathcal{A}_0(s) = 0 \quad (\text{IV-20})$$

onde  $\beta_1$  representa o elemento de matriz da transição do estado  $v=1 \rightarrow 0$ , que é igual ao elemento de matriz da transição  $v=0 \rightarrow 1$ , pois as probabilidades de ocorrer essas transições são iguais. Das condições inicial do problema -

$\beta_{N;q} = 0 = \beta_{1;q}$  a matriz dos coeficientes  $\mathcal{A}_v(s - iv\omega)$  das equações -

(IV-19) e (IV-20) fica

$$\begin{vmatrix} (\omega_0 - is) & \beta_1 \\ \beta_1 & (\omega_1 - \omega - is) \end{vmatrix}$$

Fazendo o determinante desta matriz igual a zero determina-se os dois polos

$$r_{1/2} = -\frac{i}{2} \left\{ (\omega_1 - \omega + \omega_0) \mp [(\omega_1 - \omega - \omega_0)^2 + 4\beta_1^2]^{1/2} \right\} \quad (\text{IV-21})$$

Para calcular  $A_0(s)$  e  $A_1(s - i\omega)$  utiliza-se o método tradicional de determinar  $n$  incógnitas em um problema de  $n$  equações. Das equações (IV -19) e (IV -20) obtém-se

$$A_0(s) = \frac{\begin{vmatrix} -i & \beta_1 \\ 0 & (\omega_1 - \omega - is) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} (\omega_0 - is) & \beta_1 \\ \beta_1 & (\omega_1 - \omega - is) \end{vmatrix}}$$

portanto,

$$A_0(s) = \frac{-i(\omega_1 - \omega - is)}{(s - r_1)(s - r_2)}$$

e

$$A_1(s - i\omega) = \frac{\begin{vmatrix} (\omega_0 - is) & -i \\ \beta_1 & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} (\omega_0 - is) & \beta_1 \\ \beta_1 & (\omega_1 - \omega - is) \end{vmatrix}}$$

logo,

$$A_1(s - i\omega) = \frac{i\beta_1}{(s - r_1)(s - r_2)}$$

onde  $r_1$  e  $r_2$  são dados por (IV -21).

De (IV -14) tem-se que a transformada inversa de Laplace de  $A_0(s)$  e  $A_1(s - i\omega)$  vale

$$A_0(t) = \frac{-i(\omega_1 - \omega - ir_1)}{(r_1 - r_2)} e^{r_1 t} - \frac{-i(\omega_1 - \omega - ir_2)}{(r_1 - r_2)} e^{r_2 t} \quad (\text{IV-22})$$

e

$$A_1(t) = \frac{i\beta_1 e^{-i\omega t}}{(r_1 - r_2)} [e^{r_1 t} - e^{r_2 t}] \quad (\text{IV-23})$$

Este é um típico problema de um sistema que fica oscilando entre dois estados com a frequência de Rabi. Na ressonância, isto é, quando a frequência do laser  $\omega$  é igual a  $(\omega_1 - \omega_0)$ , os polos  $r_1$  dados por (IV-21) reduzem-se a

$$r_1 = i(-\omega_0 \pm \beta_1) \quad (\text{IV-24})$$

Substituindo o valor de  $r_1$  e  $r_2$  encontrados em (IV-24) nas equações (IV-22) e (IV-23), obtem-se.

$$A_0(t) = \frac{-1}{2} e^{i(\beta_1 - \omega_0)t} - \frac{1}{2} e^{i(-\omega_0 - \beta_1)t} \quad (\text{IV-25a})$$

e

$$A_1(t) = \frac{e^{-i(\omega_1 - \omega_0)t}}{2} [e^{i(-\omega_0 + \beta_1)t} - e^{i(-\omega_0 - \beta_1)t}] \quad (\text{IV-25b})$$

Tomando o complexo conjugado dessas equações

$$A_0^*(t) = \frac{-1}{2} e^{-i(\beta_1 - \omega_0)t} - \frac{1}{2} e^{-i(-\omega_0 - \beta_1)t} \quad (\text{IV-25c})$$

e,

$$A_1^*(t) = \frac{e^{i(\omega_1 - \omega_0)t}}{2} [e^{-i(-\omega_0 + \beta_1)t} - e^{-i(-\omega_0 - \beta_1)t}] \quad (\text{IV-25d})$$

e desde que,  $|A_0(t)|^2 = A_0(t) A_0^*(t)$  e  $|A_1(t)|^2 = A_1(t) A_1^*(t)$ , das equações (IV -25a) a (IV -25d) obtem-se

$$|A_0(t)|^2 = \cos^2(\beta_1 t)$$

e

$$|A_1(t)|^2 = \sin^2(\beta_1 t)$$

Dessas equações verifica-se que na ressonância, transcorrido um tempo  $t = \frac{\pi}{2\beta_1}$ , o sistema se encontrará no primeiro estado excitado, pois neste caso  $|A_1(t)|^2 = 1$

Exemplo - c) Oscilador anarmônico de três níveis. Campo fraco dirigido.

Para um sistema de três níveis,  $N = 2$ . Uma simplificação feita no problema é supor  $\beta_{N;q} = 0$ , isto é, o elemento de matriz da transição do dipolo elétrico do último nível discreto para o quase-contínuo é nulo.

Como se trata de campo fraco, e desde que os elementos de matriz do dipolo elétrico são diretamente proporcionais a este, as seguintes condições tem que ser satisfeitas,

$$|\beta_1| \text{ e } |\beta_2| \ll |(\omega_2 - \omega_1) - (\omega_1 - \omega_0)| \ll \omega$$

ou seja, o defeito anarmônico é bem maior que  $\beta_1$  e  $\beta_2$ , e por outro lado bem menor que a frequência do laser.

O sistema será mais fortemente excitado quando  $\omega \approx \omega_1 - \omega_0$  ou  $2\omega \approx \omega_2 - \omega_0$ ; onde  $\omega_0$  é a frequência vibracio -

nal do estado fundamental,  $\omega_1$  e  $\omega_2$  são as frequências do primeiro e segundo estado excitado, respectivamente.

Quando  $\omega \approx \omega_1 - \omega_0$  as soluções dos  $\mathcal{H}_v(s)$  são bem semelhantes as do exemplo b), e neste caso o terceiro nível ( $v = 2$ ) atua como uma fraca perturbação.

De (IV -11) resultam duas equações, pois pela condição  $0 \leq v < N$ ,  $v$  pode possuir dois valores, 0 ou 1, que são:

$$(\omega_0 - is)\mathcal{H}_0(s) + \beta_{0,1} \mathcal{H}_1(s - i\omega) + \beta_{0,-1} \mathcal{H}_{-1}(s + i\omega) = -i \quad (\text{IV} - 26)$$

$$(\omega_1 - \omega - is)\mathcal{H}_1(s - i\omega) + \beta_2 \mathcal{H}_2(s - 2i\omega) + \beta_{1,0} \mathcal{H}_0(s) = 0 \quad (\text{IV} - 27)$$

e sabe-se que  $\beta_{0,-1} = 0$  e  $\beta_{0,1} = \beta_{1,0} = \beta_1$ .

Com  $N = 2$  de (IV -13) tira-se a terceira equação linearmente independente, não se esquecendo que  $\beta_{N;q} = \beta_{2;q} = 0$ , logo  $\Delta\omega + i\Gamma = 0$ ,

$$(\omega_2 - 2\omega - is)\mathcal{H}_2(s - 2i\omega) + \beta_2 \mathcal{H}_1(s - i\omega) = 0 \quad (\text{IV} - 28)$$

Das equações (IV -26), (IV- 27) e (IV- 28) tem-se a matriz dos coeficientes dos  $\mathcal{H}_v(s - iv\omega)$

$$[D(s)] = \begin{vmatrix} (\omega_0 - is) & \beta_1 & 0 \\ \beta_1 & (\omega_1 - \omega - is) & \beta_2 \\ 0 & \beta_2 & (\omega_2 - 2\omega - is) \end{vmatrix}$$

Utilizando (IV- 26), (IV- 27) e (IV-28) encontra-se as seguintes equações para  $\mathcal{A}_0(s)$ ,  $\mathcal{A}_1(s - i\omega)$  e  $\mathcal{A}_2(s-2i\omega)$

$$\mathcal{A}_0(s) = \frac{\begin{vmatrix} -i & \beta_1 & 0 \\ 0 & (\omega_1 - \omega - is) & \beta_2 \\ 0 & \beta_2 & (\omega_2 - 2\omega - is) \end{vmatrix}}{D(s)}$$

$$\text{logo, } \mathcal{A}_0(s) = \frac{-i [(\omega_1 - \omega - is)(\omega_2 - 2\omega - is) - \beta_2^2]}{D(s)} \quad (\text{IV - 29})$$

$$\mathcal{A}_1(s - i\omega) = \frac{\begin{vmatrix} (\omega_0 - is) & -i & 0 \\ \beta_1 & 0 & \beta_2 \\ 0 & 0 & (\omega_2 - 2\omega - is) \end{vmatrix}}{D(s)}$$

ou seja

$$\mathcal{A}_1(s - i\omega) = \frac{i \beta_1 (\omega_2 - 2\omega - is)}{D(s)} \quad (\text{IV - 30})$$

Da mesma forma,

$$\mathcal{A}_2(s - 2i\omega) = \frac{\begin{vmatrix} (\omega_0 - is) & \beta_1 & -i \\ \beta_1 & (\omega_1 - \omega - is) & 0 \\ 0 & \beta_2 & 0 \end{vmatrix}}{D(s)}$$

isto é,

$$r_2(s - 2i\omega) = \frac{-i\beta_1\beta_2}{D(s)} \quad (\text{IV} - 31)$$

onde  $D(s)$  é o determinante da matriz dos coeficientes.

Quando  $2\omega \approx \omega_2 - \omega_0$ , para o menor valor do campo elétrico  $E$ , diferente de zero, os zeros de  $D(s)$  são dados por [20]

$$r_1 = -\frac{1}{2} i \left\{ (\tilde{\omega}_2 - 2\omega + \tilde{\omega}_0) \pm \left[ (\tilde{\omega}_2 - 2\omega - \tilde{\omega}_0)^2 + 4\gamma_2^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (\text{IV} - 32)$$

$$r_3 = i(\omega - \tilde{\omega}_1)$$

onde as frequências perturbadas são

$$\tilde{\omega}_0 = \omega_0 - \frac{\beta_1^2}{(\omega_1 - \omega_0 - \omega)}$$

$$\tilde{\omega}_1 = \omega_1 + \frac{\beta_1^2}{(\omega_1 - \omega_0 - \omega)} - \frac{\beta_2^2}{(\omega_2 - \omega_1 - \omega)}$$

$$\tilde{\omega}_2 = \omega_2 - \frac{\beta_2^2}{(\omega_1 - \omega_0 - \omega)}$$

$$\gamma_2 = \frac{\beta_1\beta_2}{(\omega_1 - \omega_0 - \omega)}$$

Se a frequência do laser  $\omega$  vale aproximadamente  $\frac{(\tilde{\omega}_2 - \tilde{\omega}_0)}{2}$ , que é o caso de ressonância devido a absorção de dois fótons, somente os níveis vibracionais  $v = 0$  e  $v = 2$  tem uma probabilidade significativa de ocupação. Desse modo recai-se novamente a um sistema de dois níveis. Em analogia com o exemplo - b) os polos serão

$$r_{1/2} = -\frac{1}{2} i \left\{ (\tilde{\omega}_2 - 2\omega + \tilde{\omega}_0) \pm [(\tilde{\omega}_2 - 2\omega - \tilde{\omega}_0)^2 + 4\gamma_2^2]^{1/2} \right\}$$

e utilizando-se as equações (IV -14), (IV -29) e (IV -31) obtem-se

$$A_0(t) = \frac{i(\tilde{\omega}_2 - 2\omega - ir_1)}{(r_1 - r_2)} e^{r_1 t} - \frac{i(\tilde{\omega}_2 - 2\omega - ir_2)}{(r_1 - r_2)} e^{r_2 t} \quad (\text{IV-33})$$

$$A_2(t) = \frac{-i\gamma_2 e^{-2i\omega t}}{(r_1 - r_2)} \left[ e^{r_1 t} - e^{r_2 t} \right] \quad (\text{IV - 34})$$

Desprezou-se  $A_1(t)$  porque este  $\bar{e}$  da ordem do campo elétrico  $E$ , que  $\bar{e}$  considerado "pequeno".

Na ressonância, isto  $\bar{e}$ , para  $2\omega \approx \tilde{\omega}_2 - \tilde{\omega}_0$  os polos reduzem-se a

$$r_{1/2} = i \left( \tilde{\omega}_0 \pm \gamma_2 \right) \quad (\text{IV - 35})$$

Substituindo  $r_1$  dado por (IV -35) em (IV - 33) e (IV -34), e efetuando cálculos semelhantes aos do exemplo anterior obtem-se

$$|A_0(t)|^2 = \cos^2(\gamma_2 t) \quad \text{e} \quad |A_2(t)|^2 = \sin^2(\gamma_2 t)$$

Este  $\bar{e}$  um sistema de dois níveis de Rabi, cuja frequência de precessão  $\bar{e}$   $\gamma_2$ .

Generalizando o resultado acima para um oscilador anarmônico de  $(N + 1)$  níveis dirigido por um campo elétrico fraco, perto de uma de suas frequências de ressonância, -

$k\omega \approx \omega_k - \omega_0$ , o problema se reduz a um sistema de dois níveis, onde somente os níveis 0 e k tem probabilidade significativa de ocupação.

A frequência generalizada de Rabi  $\gamma_k$ , com  $1 < k \leq N$  e  $\gamma_1 = \beta_1$  vale

$$\gamma_k = \frac{\beta_1 \beta_2 \dots \beta_k}{(\omega_1 - \omega_0 - \omega) (\omega_2 - \omega_0 - 2\omega) \dots [(\omega_{k-1} - \omega_0 - (k-1)\omega)]} \quad (\text{IV-36})$$

De modo análogo ao exemplo - c) e dos resultados acima

$$|A_0(t)|^2 = \cos^2(\gamma_k t) \quad \text{e} \quad |A_k(t)|^2 = \sin^2(\gamma_k t)$$

Se o tempo de duração do pulso  $t_p$  é bem maior que  $\gamma_k^{-1}$  e  $\omega \approx \frac{\omega_k - \omega_0}{k}$ , o sistema ficará oscilando entre o estado fundamental e o estado  $|v = k\rangle$ . Estes dois estados são acoplados pela frequência do laser.

Este fenômeno descrito acima é justamente um processo de absorção de múltiplos fótons. A teoria de perturbação é válida porque a frequência de Rabi  $\gamma_1 = \beta_1$ , é pequena comparada ao defeito anarmônico  $\Delta$ , pois trata-se de campos fracos.

Da equação (III-14) tem-se que os níveis de energia vibracional relativos ao estado fundamental  $v = 0$  podem ser convenientemente escritos como

$$E_v - E_0 = v \hbar \omega_8 - \frac{3}{4} d \left( \frac{\hbar}{2M \omega_8} \right)^2 v (2v + 2) \quad (\text{IV - 37})$$

Para comparar a ordem de grandeza da frequên-

cia de Rabi  $\gamma_k$  com o defeito anarmônico, é necessário dividir o segundo termo do lado direito de (IV -37) por dois. Supondo que a frequência de transição de  $v = 0 \rightarrow 1$  é  $\omega_8$  tem-se

$$E_v - E_0 = v \hbar \omega_8 - \frac{3}{4} d \left( \frac{\hbar}{2M \omega_8} \right)^2 v (v - 1) \quad (\text{IV} - 38)$$

Como se trata de campo fraco, a energia do fóton para  $n$  transições do estado fundamental para o nível  $v = n$  é

$$\hbar \omega_n = \hbar \omega_8 - (n - 1) \frac{3}{4} d \left( \frac{\hbar}{2M \omega_8} \right)^2 \quad (\text{IV} - 39)$$

A validade desse tratamento baseia-se no fato de que  $\omega_R \ll \frac{3}{4} d \left( \frac{\hbar}{2M \omega_8} \right)^2$ .

Para  $v = 3$ , de (IV -39) tem-se

$$\hbar \omega_3 = \hbar \omega_8 - \frac{3}{2} d \left( \frac{\hbar}{2M \omega_8} \right)^2$$

onde  $\hbar \omega_8 = 929 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a frequência de pico do modo  $\nu_8$  da molécula do  $\text{CF}_2 \text{Cl}_2$ . A constante anarmônica foi determinada no capítulo III e vale

$$\frac{3}{4} d \left( \frac{\hbar}{2M \omega_8} \right)^2 \approx 4,17 \text{ cm}^{-1}$$

Portanto para atingir o nível  $v = 3$  com a absorção de três fótons, é necessário sintonizar a frequência do laser,  $\hbar \omega$ , em  $920,66 \text{ cm}^{-1}$ .

Substituindo  $v=3$  em (IV -38) obtem-se

$$E_3 - E_0 = 2.762 \text{ cm}^{-1}$$

que é igual a  $3 \hbar \omega$ .

A equação do elemento de matriz da transição do dipolo elétrico do nível vibracional  $v_k \rightarrow v_k + 1$ , [6],

$$(\mu_y)_{v_8 + 1, v_8} = \left( \frac{\partial \mu_y}{\partial Q_8} \right)_0 \left[ \frac{\hbar}{2 \pi^2 \nu_8} (v_8 + 1) \right]^{1/2}$$

tira-se

$$\beta_{1,2} = \beta_2 = \sqrt{2} \beta_1; \beta_{2,3} = \beta_3 = \sqrt{3} \beta_1 \dots \beta_{k-1,k} = \sqrt{k} \beta_1 = \beta_k$$

onde

$$\beta_{0,1} = \beta_1.$$

Como observa-se, (IV-36) pode ser expresso somente em termos de  $\beta_1$  e de  $\Delta = \frac{3}{4} d \left( \frac{\hbar}{2 M \omega_8} \right)^2$ , resultando em

$$\gamma_k = \frac{\sqrt{k!}}{[(k-1)!]^2} \frac{\beta_1^k}{\Delta^{k-1}} \quad (\text{IV} - 40)$$

O limiar da densidade de energia do laser [11] para dissociar o  $\text{CF}_2 \text{ Cl}_2$  é  $4,7 \text{ J/cm}^2$ . Se o tempo de duração do pulso é de  $2 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ , então a intensidade da radiação,  $I$ , vale  $2,35 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$ . A equação que relaciona  $I$  com o módulo do campo elétrico,  $|\vec{E}|$ , é [12]

$$I = \frac{\eta c \epsilon_0 |\vec{E}|^2}{2} \quad (\text{IV} - 41)$$

onde  $\eta$  é o índice de refração do meio,  $c$  a velocidade da luz e  $\epsilon_0$  a permissividade do vácuo. Como o gás que trabalhamos é ra refeito,  $\eta = 1$ , e transformando  $I$  para  $\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$ , obtem-se  $I = 2,35 \cdot 10^{11} \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$

Portanto de (IV - 41) tem-se:

$$|\vec{E}| = 1,3 \cdot 10^5 \frac{\text{V}}{\text{cm}} \quad (\text{IV} - 42)$$

Da equação (IV - 4) tem-se a relação entre o elemento de matriz para a transição  $v = 0 \rightarrow 1$  e a frequência de Rabi

$$\hbar\gamma_1 = \hbar\beta_1 = \frac{|E| (\mu_y)_{1,0}}{2} \quad (\text{IV - 43})$$

No capítulo III obteve-se o valor de  $(\mu_y)_{1,0}$  para a molécula do  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  igual a  $3,65 \cdot 10^{-19}$  e.s.u.cm. Transformando o campo elétrico em statv/cm encontra-se,  $|E| = 4,34 \cdot 10^2$   $\frac{\text{statv}}{\text{cm}}$ . Substituindo estes valores na equação (IV - 43) e expressando o resultado em  $\text{cm}^{-1}$ , tem-se

$$\hbar\gamma_1 = \hbar\beta_1 \approx 0,39 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{IV - 44})$$

Para determinar a frequência generalizada de Rabi  $\gamma_3$ , utiliza-se a equação (IV - 40), onde  $\Delta \approx 4,17 \text{ cm}^{-1}$ , e  $\beta_1$  é dado por (IV - 43). Assim

$$\hbar\gamma_3 = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

Para uma transição ao nível vibracional  $v = 3$  o defeito anarmônico assume o valor de aproximadamente  $8,34 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto que a frequência na qual o sistema fica oscilando entre o estado fundamental e o terceiro nível,  $\gamma_3$ , é pequena. Portanto a frequência do laser a ser sintonizada, inicialmente para conseguir uma transição para  $v = 3$ , é encontrada segundo a equação (IV-39) e não como no capítulo III,  $\omega \approx \omega_8 - \omega_R$ .

O tratamento aqui desenvolvido consiste basicamente de uma excitação coerente de Rabi para o  $k$ -ésimo nível vibracional discreto, seguido por  $N - k + 1$  transições para o quase-contínuo (q.c). Estes dois processos não são independentes, pois as oscilações de Rabi são amortecidas devido a transição para o q.c.. Intuitivamente pode-se ver, que as oscilações de Rabi são completamente amortecidas quando o sistema vai para o q.c., pois como a densidade de estados nesta região

é muito grande, a probabilidade de ressonância com um destes estados é alta. Portanto, o tempo de amortecimento total de  $\gamma_k$  é igual ao tempo que o sistema leva para ir do k-ésimo nível discreto para o q.c.. Assim, a máxima taxa de transferência para o q.c. ocorre quando a frequência de Rabi do estado k, é aproximadamente igual ao inverso do tempo de amortecimento associado com a transição daquele nível para o q.c.; isto é, quando k é o mais alto nível discreto. Este estado k não pode pertencer ao q.c. porque perderia-se a seletividade isotópica, que é determinada pelas transições dos primeiros níveis. Se k = 3 é o mais alto nível discreto, da condição de máxima taxa de transferência para o q.c.,  $\gamma_k \tau_k \approx 1$ , tem-se que  $\tau_3$  vale  $2,6 \cdot 10^9$  s, pois  $\gamma_3 = 3,9 \cdot 10^8$  Hz.

De cálculos anteriores tinha-se que para um laser de  $\text{CO}_2$  com  $t_p = 2 \cdot 10^{-7}$  s, o limiar da intensidade da radiação para ocorrer dissociação era de  $2,35 \cdot 10^7 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ . Um pulso com estas características pode excitar uma grande fração de moléculas do  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  para estados com  $3 \leq k \leq 4$  da banda  $\nu_8$ , e daí para o q.c.. Estes estados poderão ser atingidos porque  $\gamma_k t_p \gg 1$ . Esta condição evidencia o fato de que uma fração do tempo total do pulso é gasto nas transições dos primeiros níveis discretos, e a parte posterior dirige o sistema para o limite de dissociação. Para k = 3 e  $I = 2,35 \cdot 10^7 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  tem-se

$$\gamma_3 t_p \approx 79 \gg 1$$

Este resultado leva a imaginar que intensidades inferiores a  $2,35 \cdot 10^7 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  seriam suficientes para dissociar o  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ . Mas isto não é verdade, porque a condição acima é uma condição necessária, mas não suficiente; um contínuo e suficiente aqueci

mento vibracional deve existir para que a molécula se dissocie.

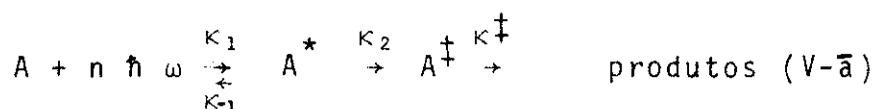
Até o momento foi estudado em detalhes as transições entre os níveis discretos. No próximo capítulo será desenvolvido um tratamento estatístico que é aceitável para as reações uni-moleculares. Este tratamento dá ênfase na distribuição estatística de energia entre os modos normais de vibração da molécula, pois supõe que a energia pode fluir livremente entre os modos. Portanto, uma molécula que tenha sido excitada seletivamente através de um de seus modos vibracionais e se encontre em um estado altamente excitado do quase-contínuo, distribuirá essa energia entre os outros modos, de maneira que seu movimento vibracional efetivo será uma combinação do movimento de todos os modos que foram excitados devido, ao livre fluxo de energia entre eles.

V - TRATAMENTO ESTATÍSTICO DA DISSOCIAÇÃO SEM COLISÃO DO  
 $CF_2Cl_2$ .

Nos dois últimos capítulos mostrou-se como moléculas do freon-12 podem através de transições quase ressonantes e ressonantes, superar a anarmonicidade dos primeiros níveis discretos e atingir um estado do quase-contínuo.

Neste capítulo será estudado como uma molécula que tenha absorvido energia suficiente para dissociar-se, distribui esta energia entre seus modos vibracionais na região do quase-contínuo e sua transição para o contínuo. A este processo será dado um tratamento estatístico, o qual dá ênfase na distribuição estatística de energia entre os modos normais de vibração da molécula, supondo que a energia pode fluir livremente entre os modos. A primeira teoria dessa espécie foi apresentada independentemente por O.K. Rice e C. Ramsperger, e por L.S. Kassel, e por isso atualmente conhecida como teoria do RRK.

A sequência dos processos que ocorrem é mostrado no esquema abaixo:



Neste esquema, A simboliza uma molécula no estado fundamental,  $A^\ddagger$  representa uma molécula ativada, e  $A^*$  representa uma molécula energizada. Uma molécula ativada  $A^\ddagger$  é aquela que está passando diretamente para o estado final. Uma molécula energizada possui energia suficiente para tor-

nar-se ativada sem a aquisição de energia adicional, mas sofre vibrações antes de tornar-se ativada.  $\kappa_1$ ,  $\kappa_{-1}$ ,  $\kappa_2$  e  $\kappa^\ddagger$  representam a velocidade de reação em cada estágio.

A teoria do RRK [ 14 ] está baseada na suposição que  $\kappa_2$  é uma função da energia possuída pela molécula energizada  $A^*$ . Nesta teoria uma molécula é assumida ser um sistema de osciladores fracamente acoplados, estes osciladores são convenientemente considerados equivalentes aos modos normais de vibração da molécula; ou eles podem ser considerados como ligações individuais que vibram. O postulado de que os osciladores são fracamente acoplados é introduzido de modo a permitir um fluxo de energia entre os modos normais. Os osciladores são considerados como todos tendo a mesma frequência de vibração.

A velocidade de dissociação,  $\kappa_2$ , é considerada aumentar com a energia possuída pela molécula em seus vários graus de liberdade. Quanto maior a energia possuída pela molécula excitada, maior é a chance desta energia passar para a ligação que será quebrada, e maior é a velocidade de decomposição.

O peso estatístico de um sistema de  $s$  graus de liberdade vibracional que contenha  $v$  quanta de energia vibracional, onde cada modo pode conter qualquer número de fótons; é igual a

$$g_v = \frac{(v + s - 1)!}{v! (s - 1)!} \quad (v - 1)$$

O peso estatístico para estados nos quais  $s$  os

osciladores tem  $v$  quanta distribuídos entre eles, e um particular oscilador tenha  $m$  quanta  $\bar{e}$ , semelhantemente,

$$g'_v = \frac{(v - m + s - 1)!}{(v - m)! (s - 1)!} \quad (v - 2)$$

A probabilidade,  $P_m^v$ , que um oscilador particular tenha  $m$  quanta e todos os  $s$  osciladores tenha  $v$  quanta  $\bar{e}$  a razão entre  $g'_v$  e  $g_v$

$$P_m^v = \frac{g'_v}{g_v} = \frac{v! (v - m + s - 1)!}{(v - m)! (v + s - 1)!} \quad (v - 3)$$

Do esquema de reação (v-a) tira-se a seguinte equação diferencial:

$$\frac{d[A^\ddagger]}{dt} = \kappa_2 [A^*] - \kappa_2^\ddagger [A^\ddagger] \quad (v - 4)$$

isto  $\bar{e}$ , a variação da concentração de moléculas ativadas  $[A^\ddagger]$ , no decorrer do tempo  $\bar{e}$  igual a velocidade de formação das moléculas ativadas,  $\kappa_2 [A^*]$ , menos a velocidade de formação dos produtos finais,  $\kappa_2^\ddagger [A^\ddagger]$ . A teoria de Kassel não prediz a magnitude de  $\kappa_2^\ddagger$ , mas estima-se ser da ordem da frequência vibracional (laser). Desde que  $\kappa_2^\ddagger \gg \kappa_2$ ,  $[A^\ddagger]$   $\bar{e}$  muito pequena, logo pode-se aplicar a aproximação do estado estacionário,  $\frac{d[A^\ddagger]}{dt} = 0$ , e da equação (v-4) obtem-se

$$\kappa_2 = \kappa_2^\ddagger \frac{[A^\ddagger]}{[A^*]} \quad (v - 5)$$

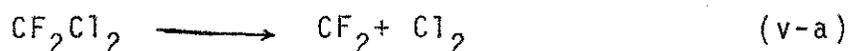
Se a energia absorvida pela molécula  $\bar{e}$  distri

buida rapidamente e aleatoriamente através dos modos vibra -  
 cionais, de modo que esta distribuição de energia possa ser  
 descrita estatisticamente, então  $P_m^v = \frac{[A^\ddagger]}{[A^*]}$ . Substituindo  
 (v-3) em (v-5) e sabendo-se que  $k^\ddagger = \omega$ , obtem-se  
 a velocidade de dissociação,  $\kappa_2$ , com que  $m$  quanta são acresci -  
 dos no modo crítico levando a reação

$$\kappa_2 = \omega \frac{(v-m+s-1)! v!}{(v-m)! (v+s-1)!} \quad (v-6)$$

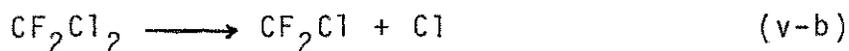
Lee et al [ 15 ] verificaram que a veloci -  
 da de de dissociação de três moléculas diferentes varia entre  
 $10^7$  a  $10^9 \text{ s}^{-1}$ . O inverso dos valores possíveis de  $\kappa_2$  é da  
 ordem do tempo de duração do pulso do laser de  $\text{CO}_2$ ,  $t_p = 2 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ .  
 Observaram ainda que para o  $\text{CF}_3\text{Br}$  e  $\text{CFCl}_3$ ,  $v$  excede  $m$   
 no máximo por cinco fôtons.

Existe dois caminhos para a dissociação do  
 $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ :



$$D_8 = 74 \text{ kcal} = 26 \text{ I R laser quanta}$$

e



$$D_8 = 78 \text{ kcal} = 27 \text{ I R laser quanta}$$

Quando (v-a) é o canal de dissociação tem-se  
 que  $m = 26$ ,  $s=9$  e para  $10^7 \leq \kappa_2 \leq 10^9$ , de (v-6)  
 tem-se que  $v$  pode valer  $26 \leq v \leq 28$ . Se (v-b) ocorre,  
 $m = 27$ ,  $s = 9$  e para  $10^7 \leq \kappa_2 \leq 10^9$  de (v-6) tira-se

$27 \leq v \leq 29$ . Nestes cálculos da obtenção dos valores possíveis de  $v$ , utilizou-se a frequência do laser igual a obtida no capítulo III,  $\omega \approx 1,73 \cdot 10^{14}$  Hz. Isto está de acordo com Lee, ele verificou que para moléculas pequenas  $v - m$  é no máximo igual a cinco fótons.

King and Stephenson [16] viram que a formação dos fragmentos de  $CF_2$  não é devido a fotólise secundária do  $CF_2Cl$ , pois o excesso de energia vibracional retida pelo  $CF_2Cl$  é no máximo dois fótons, o que não é suficiente para excitá-lo ao quase-contínuo; e através de transições ressonantes, devido a absorção de um pouco mais de energia do pulso, efetuar uma segunda dissociação.



$$D = 55 \text{ kcal} = 19 \text{ IR laser quanta}$$

Verificaram assim que o canal que conduz a formação do  $CF_2$  é o caminho termodinâmico de menor energia, ou seja, (V-a).

Em um processo sem colisão mais de 97% [2] das moléculas de  $CF_2Cl_2$  que se dissociam, seguem o caminho de reação indicado por (v-b), e menos de 3% das moléculas dissociadas é segundo (v-a).

Dos cálculos anteriores tem-se que o  $CF_2Cl_2$  pode absorver até dois fótons além do necessário para quebrar a(s) ligação(s) C - Cl. Portanto, se a energia total absorvida é retida somente no modo excitado, o excesso seria convertido em energia cinética dos fragmentos formados. Mas

King and Stephenson [16], utilizando um laser que opera na região do ultra-violeta, mediram a população vibracional do  $\text{CF}_2(\nu)$  inicialmente formada devido a dissociação do  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ . De suas medidas concluíram que a energia  $\bar{E}$  é distribuída estatisticamente segundo a relação

$$P(E_V) = \exp(-E_V/kT_V),$$

onde  $P(E_V)$  é a probabilidade que o fragmento  $\text{CF}_2$  formado tenha um conteúdo energético  $E_V$ ;  $k$  é a constante de Boltzmann, e  $T_V$  é a temperatura vibracional do fragmento. Na figura 9 tem-se o gráfico de  $P(E_V)$  versus  $E_V$ . Deste gráfico tira-se a energia vibracional média  $kT_V$ , com que é formado o  $\text{CF}_2$  quando excita-se o modo  $\nu_8$  do  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ . Tomando-se a energia média em  $\text{cm}^{-1}$ , tem-se  $\bar{E}_V = 729 \text{ cm}^{-1}$ . O fato dessa energia média com que é formado o  $\text{CF}_2$  ser pequena, concorda com nossos cálculos onde determinávamos através da teoria do RRK, que o excesso de energia absorvida pelo  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  é no máximo igual a  $1.858 \text{ cm}^{-1}$ .

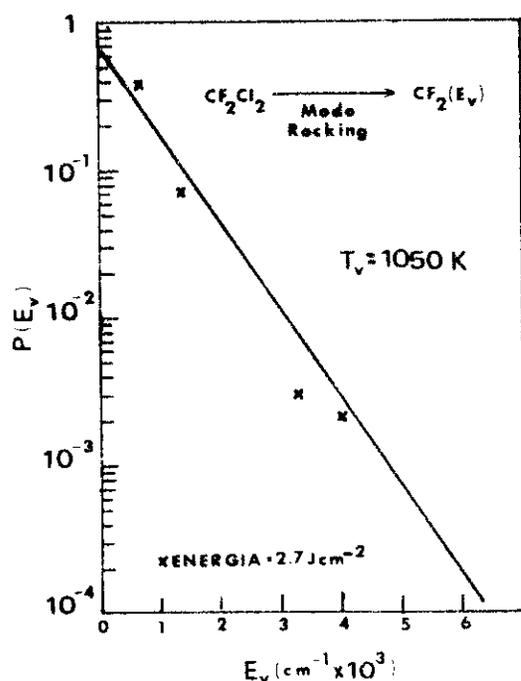


Figura 8 - A fração,  $P(E_V)$ , de fragmentos de  $\text{CF}_2$  que foram inicialmente formados com energia vibracional  $E_V$ , quando o  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  foi dissociado.

Eles verificaram ainda que a energia média do  $\text{CF}_2$  inicialmente formado quando excita-se o modo  $\nu_1$  do  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  ao invés do  $\nu_8$ , é igual, também, a  $729 \text{ cm}^{-1}$ .

Para uma melhor interpretação dos resultados experimentais acima, é necessário entender o que realmente significa excitar um determinado modo vibracional.

Uma molécula não linear de  $N$  átomos possui  $3N - 6$  graus de liberdade vibracionais. A descrição do movimento vibracional de uma molécula requer  $3N - 6$  coordenadas vibracionais,  $S_i$ , as quais caracterizam os deslocamentos dos núcleos de suas posições de equilíbrio. Essas coordenadas são zero para a configuração de equilíbrio.

As coordenadas vibracionais serão identificadas com quantidades que caracterizam a posição relativa dos átomos na molécula, isto é, trocas dos comprimentos e ângulos das ligações (em relação aos seus valores de equilíbrio), etc. Estas coordenadas são conhecidas como coordenadas internas. Duas das notações usadas para as coordenadas internas são

- Q aumento do comprimento da ligação X—Y
- $\gamma$  aumento do ângulo X Y Z.

O estudo do espectro vibracional das moléculas nos dá informação a respeito da flexibilidade das moléculas, isto é, a facilidade com que comprimentos e ângulos das ligações podem ser distorcidos dos seus valores na configuração de equilíbrio da molécula. Cada frequência natural

de vibração de uma molécula corresponde a uma maior ou menor flexibilidade da ligação excitada. Quanto menor é o comprimento de onda da banda de absorção, menor será a flexibilidade da ligação correspondente excitada.

Na tabela 1 [8] tem-se a interpretação do espectro vibracional do  $CF_2Cl_2$ . Determinada a frequência de absorção de cada modo e sabendo-se a espécie de simetria a que pertence, encontra-se a correspondente coordenada interna que varia de acordo com a flexibilidade da ligação, e das bandas de absorção vê-se que ângulos são mais facilmente deformados que ligações.

Número do modo	Simetrias	Coordenadas	Bandas (cm <sup>-1</sup> )
U <sub>6</sub>	B <sub>1</sub>	Q (C-F)	1.156
U <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	Q (C-F)	1.090
U <sub>8</sub>	B <sub>2</sub>	Q (C-Cl)	929
U <sub>3</sub>	A <sub>1</sub>	Q (C-Cl)	665
U <sub>7</sub>	B <sub>1</sub>	γ (FCF)	475
U <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	γ (FCCl)	442
U <sub>9</sub>	B <sub>2</sub>	γ (FCCl)	432
U <sub>5</sub>	A <sub>2</sub>	γ (FCCl)	
U <sub>4</sub>	A <sub>1</sub>	γ (ClCCl)	261

Tabela 1 - Interpretação do espectro vibracional do  $CF_2Cl_2$ .

Quando excita-se o modo U<sub>1</sub> do  $CF_2Cl_2$ , da tabela acima observa-se que há principalmente, um aumento do comprimento da ligação C-F, assim espera-se que a ligação a se

quebrar seja esta. Mas Hudgens [2] ao excitar o modo vibracional  $\nu_1$  não observou a produção de átomos de F. Isto está de acordo com a teoria estatística de Kassel que supõe a energia vibracional da molécula em um estado altamente excitado do q.c., distribuída entre os seus graus de liberdade, de modo que parte dessa energia flui para o modo crítico no qual ocorre a reação. As ligações C-Cl do freon-12 são mais flexíveis que as C-F, logo antes de C-F quebrar-se, parte da energia flui para os modos que excitam ligações C-Cl. Por isso o caminho de dissociação é o de menor energia. Mais uma vez dados experimentais vem confirmar a não seletividade do modo, pois a energia flui para outros modos.

Por outro lado, quando o modo  $\nu_8$  do  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  é excitado, a ligação mais fortemente excitada é C - Cl, portanto espera-se produção de grande quantidade de átomos de Cl. King and Stephenson [16] ao excitarem o modo  $\nu_1$  ou o  $\nu_8$  do  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  observaram a formação de  $\text{Cl}_2$ . Uma possível explicação para formação de moléculas de  $\text{Cl}_2$  é que ao excitar-se determinada ligação, a energia flui para outros modos e a molécula passa a ter um movimento vibracional que é a combinação desses modos excitados. Dessa maneira o movimento efetivo de somente 3% das moléculas de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  permitirá a dissociação segundo (v-a), pois a excitação da banda  $\nu_1$  sempre provocará maior aumento da ligação C-F e C - Cl; enquanto que a excitação da banda  $\nu_8$  implicará em trocas na amplitude C - Cl, e do ângulo F - C - Cl. Portanto esta é a justificativa pela qual 97% das moléculas se dissociam se-

gundo (v-b) quando estas bandas absorvem energia.

Concluindo, a teoria do RRK. permite-nos explicar qualitativamente os produtos formados da dissociação do  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  quando as bandas  $\nu_1$  ou  $\nu_8$  são excitadas; e entender o porque dos fragmentos de  $\text{CF}_2$  inicialmente formados, possuírem uma determinada quantidade de energia vibracional em um de seus modos.

Apêndice A: Demonstração da equação do elemento de matriz para a transição do estado vibracional  $v_k$  para  $v_k + 1$ .

O vetor momento dipolo elétrico  $\vec{\mu}$ , tem componentes  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  e  $\mu_z$  dadas pelas expressões

$$\mu_x = \sum_{\alpha} e_{\alpha} x_{\alpha}$$

$$\mu_y = \sum_{\alpha} e_{\alpha} y_{\alpha}$$

$$\mu_z = \sum_{\alpha} e_{\alpha} z_{\alpha}$$

onde  $e_{\alpha}$  é a carga,  $x_{\alpha}$ ,  $y_{\alpha}$  e  $z_{\alpha}$  são as coordenadas cartesianas (no espaço de eixos fixos) da partícula  $\alpha$ , e a soma é tomada sobre todas as partículas.

O momento elétrico pode ser expandido em série de potências das coordenadas dos átomos, neste caso as coordenadas convenientes são as normais  $Q_k$ . Estas coordenadas são definidas em termos dos deslocamentos das coordenadas cartesianas massa-peso  $q_i$  pela seguinte equação linear

$$Q_k = \sum_{i=1}^{3n} \lambda'_{ki} q_i, \quad k = 1, 2, \dots, 3N$$

onde os coeficientes  $\lambda'_{ki}$  são escolhidos de modo que em termos das novas coordenadas, a energia cinética e potencial tornam-se

$$2T = \sum_{k=1}^{3n} \dot{Q}_k^2 \quad \text{e} \quad 2V = \sum_{k=1}^{3n} \lambda'_k Q_k^2$$

Dessas igualdades conclui-se que a relação entre as coordenadas cartesianas e as normais é

$$Q_k \propto \sqrt{m'} x, \quad \text{pois} \quad q = \sqrt{m'} x$$

A expansão do momento elétrico em termos das novas coordenadas fica

$$\mu_x = \mu_x^0 + \sum_{k=1}^{3N-6} \mu_x^{(k)} Q_k + \text{termos de mais alta ordem (A-1)}$$

Para  $\mu_z$  e  $\mu_y$  tem-se equações semelhantes a  $\mu_x$ . O termo  $\mu_x^0$  é a componente do momento elétrico da molécula na posição de equilíbrio, e  $\mu_x^{(k)} = \left( -\frac{\partial \mu_x}{\partial Q_k} \right)_0$  é o coeficiente da coordenada normal em torno da posição de equilíbrio na expansão. A somatória é sobre todos os modos normais da molécula.

A função de onda de um determinado estado vibracional,  $\psi_v$ , pode ser escrita em termos das  $3N - 6$  coordenadas normais

$$\psi_v = \psi(Q_1) \psi(Q_2) \dots \psi(Q_{3N-6})$$

Desprezando os termos de mais alta ordem em (A-1) e multiplicando à esquerda por  $\psi_{v'}^*$ , e a direita por  $\psi_{v''}$ , e integrada sobre  $d\tau_v = dQ_1 \cdot dQ_2 \dots dQ_{3N-6}$ , o resultado é o elemento de matriz da transição do dipolo elétrico de um estado  $v'$  para outro  $v''$ .

$$\int \psi_{v'}^* \mu_x \psi_{v''} d\tau_v = \mu_x^0 \int \psi_{v'}^* \psi_{v''} d\tau_v + \sum_{k=1}^{3N-6} \mu_x^{(k)} \int \psi_{v'}^* Q_k \psi_{v''} d\tau_v$$

O primeiro termo do lado direito da equação acima vai a zero devido a ortogonalidade das funções  $\psi_v$ 's, pois  $v' \neq v''$ . Ve-se que o momento elétrico permanente  $\mu_x^0$ , não tem influência na intensidade das transições vibracionais, assim

$$\int \psi_{v'}^* \mu_x \psi_{v''} d\tau_v = \sum_{k=1}^{3N-6} \mu_x^{(k)} \int \psi_{v'}^* Q_k \psi_{v''} d\tau_v \quad (\text{A-2})$$

Escrevendo a integral do lado direito de uma forma mais explícita tem-se

$$\int \psi_{\nu}^* Q_k \psi_{\nu'} d\tau_{\nu} = \int \psi_{\nu_1'}(Q_1) \psi_{\nu_1'}(Q_1) dQ_1 \int \psi_{\nu_2'}(Q_2) \psi_{\nu_2'}(Q_2) dQ_2 \dots \int \psi_{\nu_k'}(Q_k) Q_k \psi_{\nu_k'}(Q_k) dQ_k \dots \quad (A-3)$$

Das regras de seleção para as transições vibracionais tem-se que  $\nu_k' = \nu_k + 1$  ou  $\nu_k' - 1$ , e da ortogonalidade das funções  $\psi_{\nu}(Q)$  a equação (A-3) é igual a zero, a menos que  $\nu_1' = \nu_1'$ ,  $\nu_2' = \nu_2'$ , etc, portanto

$$\int \psi_{\nu}^* Q_k \psi_{\nu'} d\tau_{\nu} = \int \psi_{\nu_k'}^*(Q_k) Q_k \psi_{\nu_k'}(Q_k) dQ_k$$

então,

$$\int \psi_{\nu_k'}^* Q_k \psi_{\nu_k'} dQ_k = \int \psi_{\nu_k}^* Q_k \psi_{\nu_{k+1}} dQ_k \quad (A-4)$$

Para resolver a integral acima faz-se a seguinte aproximação: as funções de onda de uma molécula cujas vibrações são anarmônicas podem sempre ser expressas como uma combinação linear das funções de onda de um oscilador harmônico

$$\psi = \sum_{\nu} a_{\nu} \psi_{\nu}$$

Como todas funções  $\psi_{\nu}$  que aparecem na combinação linear devem transformar-se sob as operações de simetria da molécula, a função de onda do potencial anarmônico,  $\psi$ , pertence a mesma espécie de simetria do oscilador harmônico. A espécie de simetria para um estado real da molécula pode ser identificada com uma das funções do oscilador harmônico, que é

é o maior termo da combinação linear, assim  $\psi$  pode ser aproximada por esta função da combinação linear.

A integral da equação (A-4) pode ser efetuada, pois

$$Q_k = \sqrt{\frac{h}{4\pi^2 \nu_k}} \xi_k$$

e

$$\xi_k \psi_{v_k} = \sqrt{\frac{v_k}{2}} \psi_{v_k-1} + \sqrt{\frac{v_k+1}{2}} \psi_{v_k+1}$$

Portanto, tem-se

$$\int \psi_{v_k}^* Q_k \psi_{v_k+1} dQ_k = \sqrt{\frac{h}{4\pi^2 \nu_k}} \int \psi_{v_k}^* \xi_k \psi_{v_k+1} dQ_k = \left[ \frac{h}{8\pi^2 \nu_k} (v_k+1) \right]^{1/2} \quad (A-5)$$

Usando o resultado de (A-5), a equação (A-2) - para o k-ésimo modo vibracional torna-se:

$$(\mu_g)_{v_k+1, v_k} = \mu_g^{(k)} \left[ \frac{h}{8\pi^2 \nu_k} (v_k+1) \right]^{1/2}, \quad g=x, y \text{ ou } z$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $\nu_k$  e  $v_k$  são a frequência vibracional e o número quântico vibracional do k-ésimo modo, respectivamente.

## CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Utilizando-se um tratamento teórico simples mostrou-se a possibilidade de dissociar o freon-12 com campos elétricos da ordem de  $10^6$  V/cm. Em nossos cálculos, viu-se que a ótima excitação para um nível discreto próximo do q.c. é possível quando a frequência do laser é sintonizada em  $\omega_0 - \omega_R$ . Como não há evidência experimental disto, sugerimos um trabalho experimental no qual o laser é sintonizado nas vizinhanças de  $\omega_0 - \omega_R$ , e o correspondente fator de enriquecimento medido para cada frequência. Ainda neste desenvolvimento, ficou evidente, devido ao equilíbrio entre o elemento de matriz do dipolo elétrico e o defeito anarmônico, a possibilidade das moléculas atingirem um estado excitado através de múltiplos passos quase-ressonantes e ressonantes, mas o tratamento não explica o mecanismo final que ocorre, quando a molécula passa do quase-contínuo para o contínuo; onde a molécula se dissocia. Também não é aplicável para dissociação sem colisão do  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  por campos fracos, que na realidade ocorre.

Teoricamente determinou-se que o defeito anarmônico da transição do estado vibracional  $v = 1$  para  $v = 2$  vale aproximadamente  $16 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto que experimentalmente é  $12 \text{ cm}^{-1}$  [11], uma concordância de ordem de grandeza apenas.

A equação (III-23) permitiu determinar a seção de choque da transição do q.c. para o contínuo, utilizando diretamente dados experimentais. Pretendemos calcular a

seção de choque através da regra da soma das constantes de acoplamento (sum rule oscillator strength).

Quando estudamos a excitação do  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  por campos de amplitudes menores, o que experimentalmente também já foi estudado, mais uma vez sô se considerou em detalhes, a excitação do estado fundamental vibracional para a base do quase-contínuo. Neste formalismo mostrou-se claramente que sô terá significativa probabilidade de ocupação, o estado fundamental e o  $k$ -ésimo nível, isto é, em um sistema de  $k$  níveis a probabilidade de encontrar o sistema em um estado intermediário é da ordem do campo elétrico, que é pequeno. Assim, deve-se sintonizar a frequência do laser segundo a equação (IV-39) e não mais como no capítulo III,  $\omega_B - \omega_R$ , porque para campos fracos a frequência de Rabi é bem menor que o defeito anarmônico.

Como um possível trabalho futuro, nós pretendemos resolver o problema de um oscilador de dois níveis discreto e incluir o elemento de matriz da transição do dipolo elétrico do mais alto nível discreto para o q.c. Feito isto, também pretendemos generalizar o resultado para um oscilador anarmônico de  $k$  níveis discretos, e verificar se há uma diferença significativa entre os valores finais obtidos e os determinados por Bloembergen e Larsen [12].

A teoria estatística de Kassel serviu para dar uma interpretação qualitativa dos canais de dissociação do freon-12. Mas não explica quantitativamente a preferência por um ou outro canal de dissociação. Além disso, a teoria do RRK considera todos os modos vibracionais da molé-

cula possuindo a mesma frequência de vibração, o que não é verdade como pode ser visto na Tabela 1. Esta suposição é feita de modo que, como os fôtons distribuídos entre os modos vibracionais são de mesma energia, todos os modos serão possível de serem excitados. Supondo que  $s = 8$  e  $s = 7$ ,  $m = 26$ ,  $10^7 \leq \kappa_2 \leq 10^9$  e  $\omega \approx 1,73 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$ , de (V-6) tem-se que  $26 \leq v \leq 30$  e  $26 \leq v \leq 29$ , respectivamente. Portanto se o número de graus de liberdade,  $s$ , do  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  é suposto menor que o total, verifica-se que os fragmentos inicialmente formados,  $\text{CF}_2$ , teoricamente podem possuir um conteúdo de energia vibracional maior; o que é mais compatível com os dados experimentais mostrados na Figura 8. Assim, conclui-se que quando a energia é distribuída estatisticamente entre os modos vibracionais, serão excitados somente os graus de liberdade que possuírem frequências próximas da frequência do modo inicialmente excitado. Isto vem a concordar com a maior dissociação segundo o canal (V-b), quando o modo  $v_1$  ou  $v_8$  é excitado.

Como trabalho futuro pretendemos usar a teoria de Rice - Ramsperger - Kassel - Marcus (RRKM), para estudar a dissociação do freon-12, porque além de proporcionar uma interpretação quantitativa, considera as frequências dos modos normais diferentes.

R E F E R E N C I A S

- [ 1 ] - J.L. Lyman and S.D. Rockwood, Journal of Applied Physics, 47 (1.976) 595.
- [ 2 ] - Jeffrey W. Hudgens, J. Chem. Phys. 68(2) (1.978) 777
- [ 3 ] - R.V. Ambartzumian and V.S. Letokhov. Laser Focus. July 1.975 p̄ag. 48.
- [ 4 ] - M. Sargent, M.O. Scully and W.E. Lamb Jr. "Laser Physics" Reading, Mass, Wesley, 1974. p̄ag.25
- [ 5 ] - Edited by E.G.D. Cohen. "Fundamental Problems in Statistical Mechanics II". American Elsevier Publishing Company, Inc. p̄ag. 156.
- [ 6 ] - Wilson, Decius and Cross. " Molecular Vibrations". McGraw-Hill Book Company-1.955- p̄ag. 165.
- [ 7 ] - J. Morcillo, L.J. Zamorano and J.M.V. Heredia. Spectrochimica Acta, 1.966, Vol. 22, p̄ag. 1969.
- [ 8 ] - L.M. Sverdlov, M.A. Kovner, and E.P. Krainov, English translation, "Vibrational Spectra of Polyatomic Molecules". Halsted Press, a division of John Wiley & Sons, In. , New York.1974. p̄ag. 395.
- [ 9 ] - Gerald W. King. "Spectroscopy and Molecular Structure" Holt, Rinehart and Winston, Inc. 1.964 -p̄ag 162.
- [10] - Paul Kolodner, C. Winterfeld and Eli Yablonovitch. Optics Communications. Vol. 20, 119 (1.977).

- [11] - Malcolm G. Gower and Kenneth W. Billman. Applied Physics Letters, Vol. 30, n<sup>o</sup> 10, 514 (1.977).
- [12] - D.M. Larsen, N. Bloemberg. Optics Communications, 17 (1.976) 254.
- [13] - W.H. Louisell "Quantum Statistical Properties of Radiation". Wiley, New York. 1.973.
- [14] - M. J. Pilling, "Reaction Kinetics" Clarendon Press, Oxford, 1.975.
- [15] - E.R. Grant, P.A. Schulz, Aa. S. Sudbo, M.J. Coggiola, Y.T. Lee, and Y.R. Shen. (to be published).
- [16] - David S. King and John C. Stephenson. Chemical Physics Letters. Vol. 51, 48 (1.977).
- [17] - P. Kolodner, C. Winterfeld, and E. Yablonovitch, Opt. Commun. 20 , 119 (1.977).
- [18] - R.V. Ambartsumian, V.S. Letokhov, E.A. Ryabov and N.V. Chekalin, JETP Letters 20 (1.974) 273.  
R.V. Ambartsumian and V.S. Letokhov, Laser Focus, p.48 July 1.975.
- [19] - N. Bloembergen, Optics Communications, 15 (1.975) 416.