

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

FOTOQUÍMICA USANDO LASER E SUA APLICAÇÃO
EM SEPARAÇÃO ISOTÓPICA

Chhiu-Tsu Lin

Tese de Livre-Docência

Campinas - 1983

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

CHHIU-TSU LIN

FOTOQUÍMICA USANDO LASER E SUA APLICAÇÃO
EM SEPARAÇÃO ISOTÓPICA

Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade Estadual
de Campinas para a obtenção do
título de Livre-Docente.

1983

Aos meus pais

À minha esposa, Mara

Às minhas filhas Monique
e Cristiane.

AGRADECIMENTOS

- Aos meus alunos e ex-alunos, Dr. Francisco B.T. Pessine, Dra. Teresa D.Z. Atvars, Sr. Alberto D.S. Marques, Sr. Celso Aparecido Bertran, Sr. João B. Valim, Sr. Carlos A. Caetano e Sra. M. Elisabete D. Zaniquelli, pela cooperação e discussão.
- À Diretoria e funcionários do Instituto de Química e do Instituto de Física da UNICAMP, pelas facilidades concedidas.
- À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo auxílio financeiro nº 74/1334 e nº 77/0820.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo auxílio financeiro nº 40.3304/79, nº 2222.0637/78 e nº 30.0917/79.
- Ao Centro Técnico Aeroespacial (CTA), pelo auxílio financeiro, Convênio CNEN-CTA, nº 103092/74.
- À Sra. Marilza Vezehaci Roque pela datilografia desta tese.

AGRADECIMENTO PÓSTUMO

- Ao Prof.Dr. Jayr de Paiva Campello, Prof.Dr. Sérgio Pereira da Silva Porto, Prof.Dr. Zeferino Vaz e Ten. Cel. Av. Dr. José Alberto Albano do Amarante, pelo incentivo e pelas contribuições valiosas e defesa ferrenha do nosso ponto de vista sobre a separação isotópica.

ÍNDICE

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xiii
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT.....	xviii
Capítulo I - REQUERIMENTOS BÁSICO PARA SEPARAÇÃO ISO TÓPICA POR LASER.....	1
I.1. Aspectos econômicos da separação isotópica por laser.....	1
I.2. Deslocamentos isotópicos nos espectros atô- mico e molecular.....	4
I.2.1. Espectro atômico.....	4
I.2.2. Espectro molecular.....	6
I.3. Propriedades do laser importantes na sepa- ração isotópica por laser.....	10
I.3.1. Alta coerência temporal: Monocromaticidade	11
I.3.2. Sintonizabilidade.....	13
I.3.3. Alta coerência espacial: Direcionalidade..	14
I.3.4. Operação contínua (CW) e Pulsada.....	16
I.4. Métodos gerais para separação isotópica por laser.....	19
I.4.1. Fotoionização.....	20
I.4.2. Fotodissociação.....	22
I.4.3. Fotodeflexão.....	26
I.4.4. Fotoaceleração.....	27
I.4.4.1. Excitação Eletrônica.....	27
I.4.4.2. Excitação Vibracional.....	29
I.5. Referências.....	31

Capítulo II - SEPARAÇÃO ISOTÓPICA USANDO ESPECTROSCOPIA

STARK LASER.....	35
II.1. Introdução.....	35
II.2. Métodos.....	36
II.2.1. Aparelhos.....	36
II.2.2. Excitação seletiva e separação isotópica....	38
II.2.2.1. H_2CO e D_2CO	38
II.2.2.2. $^{14}NH_3$ e $^{15}NH_3$	41
II.2.2.3. $^{12}CH_3F$ e $^{13}CH_3F$	43
II.3. Discussões e Observações.....	46
II.4. Referências.....	49

Capítulo III- ANÁLISE DE COORDENADAS NORMAIS E EXCITAÇÃO

SELETIVA ISOTOPICAMENTE.....	51
III.1. Introdução.....	51
III.2. Método.....	54
III.3. Resultados e Discussões.....	56
III.3.1. Frequências vibracionais para BCl_3 substituído isotopicamente.....	57
III.3.2. Frequências vibracionais dos MoF_6 substituídos isotopicamente.....	61
III.3.3. Frequências vibracionais dos UF_6 substituídos isotopicamente e do UF_5Cl	63
III.4. Observações.....	64
III.5. Referências.....	70

Capítulo IV - EXCITAÇÃO DO ESTADO METAESTÁVEL MOLECULAR

E SEPARAÇÃO DE ISÓTOPOS.....	73
IV.1. Introdução.....	73
IV.2. Preparação do estado fotoquímico.....	74

IV.3.	Reatividade fotoquímica para um estado eletrônico seletivamente excitado.....	75
IV.4.	Modelo cinético para reação fotoquímica seletiva usando laser.....	76
IV.5.	Discussão e Sumário.....	81
IV.6.	Referências.....	83
Capítulo V	- FOTOQUÍMICA SELETIVA COM LASER E CATALISADOR E SEPARAÇÃO ISOTÓPICA.....	86
V.1.	Introdução.....	86
V.2.	Classificação de fotoquímica seletiva com laser e catalisador.....	88
V.2.1.	Excitação laser de reagentes na fase gasosa localizados no volume acima da superfície....	88
V.2.2.	Excitação por laser de reagentes adsorvidos sobre uma superfície sólida.....	89
V.2.3.	Aquecimento com laser do substrato.....	91
V.3.	Considerações Experimentais.....	92
V.4.	Resultados e Discussão.....	94
V.4.1.	Efeitos da radiação laser sobre a força de adsorção de hidrogênio sobre metais.....	94
V.4.2.	Efeitos da radiação laser sobre as moléculas de BCl_3 na fase gasosa localizadas no volume acima da superfície.....	97
V.4.3.	Reação fotoquímica com laser de BCl_3 e H_2 , na presença e ausência de superfícies metálicas.	99
V.4.4.	Separação isotópica com laser usando catálise	107
V.5.	Observações.....	111
V.6.	Referências.....	112

Capítulo VI - SEPARAÇÃO ISOTÓPICA DE DEUTÉRIO E PRODUÇÃO	
DE ÁGUA PESADA.....	115
VI.1. Introdução.....	115
VI.2. Experimental.....	115
VI.3. Resultados.....	117
VI.3.1. Excitação seletiva.....	117
VI.3.2. Características da reação de NH_3 com O_2	120
VI.3.3. Fotooxidação de NH_2D com laser no IV.....	129
VI.4. Mecanismos.....	136
VI.5. Discussões e Observações.....	138
VI.6. Referências.....	141

LISTA DAS FIGURAS

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
I.1. Diagrama de nível de energia da ação laser começa com estado normal, ou não excitado, a situação de estado no meio laser(1), no qual a maior parte dos átomos estão em um estado de menor energia. O meio é então submetido a excitação externa(2); que bombeia uma porcentagem considerável de átomos para um estado de energia superior. Esta situação é conhecida como inversão de população. Um átomo caindo espontaneamente de um nível mais alto para um mais baixo pode então emitir um fóton de luz que é capaz de estimular outros átomos para emitir fóton com a mesma frequência e fase(3). Desde que um fóton estimulante pode ser facilmente absorvido por um átomo indo do nível mais baixo para o nível mais alto (à direita em 3), é importante que a inversão de população seja mantida, assim como fazer com que a absorção ocorra menos do que estimulação. Tanto quanto esta condição for satisfeita, a saída continuará sendo amplificada.....	12
I.2. Curva de ganho do laser de CO_2. As transições rotacionais mais intensas ($10,6\mu\text{m}$) são originadas do modo $\nu_4(00^01)$ ao modo $\nu_1(10^00)$ e as linhas mais fracas ($9,6\mu\text{m}$) têm início do nível $\nu_4(00^01)$ ao $2\nu_2(02^00)$. Ramos rotacionais P e R dão do laser de CO_2 uma larga faixa de sintonização.....	15
I.3. a) O conteúdo espectral de um laser operando em um modo transversal único em um número de diferentes modos longitudinais. b) A saída temporal do laser em a) com todos os "modes-locked" na fase apropriada.....	18
I.4. Diferentes esquemas de fotoionização para separação isotópica por laser; a) Ionização ressonante com dois fótons; b) Fotoionização em várias eta	

pas; 3) Ionização através de transições que levam a autoionização e d) Ionização por colisões com átomos B opticamente bombeados.....	21
I.5. Diferentes processos de fotodissociação; a) foto-predissociação em uma etapa; b) excitação vibracional seguida por excitação a um estado eletrônico dissociativo; c) excitação vibracional seguida por excitação a um estado eletrônico ligado que é predissociado; d) excitação sequencial de dois estados eletrônicos que possuem uma curva de energia potencial repulsiva e e) dissociação multifotônica por radiação infravermelho.....	23
II.1. Uma representação esquemática do arranjo experimental para espectroscopia laser Stark e separação isotópica.....	37
II.2. Origem da banda ν_2 e o diagrama de níveis de energia Stark do D_2CO (acima) e do H_2CO (abaixo).....	40
II.3. Um exemplo das ressonâncias Stark entre as transições do ramo Q de $^{15}NH_3$ e $^{14}NH_3$ e o laser de N_2O .	42
II.4. Diagramas de energia Stark para as transições $^qQ_1(1)$, $^qQ_2(2)$, $^qQ_3(3)$ e $^qQ_4(4)$ do $^{13}CH_3F$ e $^{12}CH_3F$.	45
III.1. Espectro de absorção(acima) e de picos(abaixo) do modo ν_3 do BCl_3 , (esquerda: $^{11}BCl_3$, direita: $^{10}BCl_3$), na região de emissão do laser de CO_2 . As frequências do espectro de picos foi obtida pela análise de coordenadas normais e suas intensidades relativas calculadas supondo boro e cloro em abundância natural e normalizados com respeito a $^{11}B^{35}Cl_3$ + $^{11}B^{35}Cl_2^{37}Cl = 100$	67
IV.1. Os processos fotoquímicos seletivos com laser envolvem a formação e o decaimento para as espécies isotópicas $^{12}C^{32}S^{35}Cl_2$ da molécula de tiofosfênio. As linhas sólidas representam processos radiativos.	

As linhas ponteadas e ondeadas denotam processos não radiativos unimoleculares e bimoleculares respectivamente. A taxa para reação fotoquímica com laser efetiva para separação isotópica é indicada pelas setas mais largas. Veja o texto para as definições das várias constantes de velocidade.....	77
V.1. Diagrama esquemático do aparato experimental para a fotoquímica com laser na superfície. (a) laser de CO ₂ sintonizável; (b) cela de reação; (c) analisador de espectro para laser de CO ₂ ; (d) medidor de potência; (e) catalisador.....	93
V.2. Curvas de energia potencial para quimissorção e adsorção física de hidrogênio sobre metal e uma representação esquemática dos estados adsorvidos. (I): molécula de hidrogênio adsorvida fisicamente; (II): estado de transição; (III): átomos de hidrogênio quimissorvidos.....	95
V.3. Em cima: espectro de massa observado para fotoquímica com laser catalítica de BCl ₃ (13 torr) e H ₂ (25 torr) após 180 pulsos laser usando Ti (à direita) e Pb (à esquerda) como catalisadores. Em baixo: o espectro de massa corresponde simulado pelo computador usando as abundâncias naturais de boro e cloro.....	101
V.4. Espectro IV da mistura BCl ₃ (20 torr)/H ₂ (40 torr)/Ti (~1g), a) antes e b) após 1800 pulsos laser. O laser de CO ₂ foi operado a 10,55μm, sintonizado na linha P(16) com uma densidade de potência > 1GW/cm ²	106
V.5. Espectro de massa de BCl ₃ : à esquerda: antes da irradiação; à direita: BCl ₃ que não reagiu após reação com laser e catalisador.....	109
VI.1. Possíveis transições de NH ₂ D para excitação seletiva com laser de CO ₂	119

- VI.2. Diagramas de energia e simetrias na NH_3 e NH_2 . Há dois caminhos de reação (I e II) pelo qual se pode obter $[\tilde{\text{A}}^2\text{A}_1(\text{C}_{2v})]$ a partir de NH_3 $[\tilde{\text{X}}^1\text{A}_2(\text{C}_{3v})]$. 121
- VI.3. Característica da reação de NH_3 e O_2 , um diagrama da pressão total efetiva da amostra ($\text{NH}_3:\text{O}_2 = 1:1$) com respeito a desndiade de potência do laser.... 123
- VI.4. Espectro IV dos produtos de fotooxidação de NH_3 após uma mistura de 60 torr de NH_3 e 60 torr de O_2 ser submetida a um simples pulso de laser de CO_2 a $10,719\mu\text{m}$ e densidade de potência laser = 1 GW/cm^2 124
- VI.5. Espectros IV - (A) Mistura de 30 torr de NH_3 e 30 torr de O_2 registrado usando 10 cm de caminho ótico; (B) Produtos de fotooxidação da amônia após expor a mistura (A) a 1800 pulsos de um laser de CO_2 a $10,719 \mu\text{m}$, e densidade de potência laser no ponto focal = 1 GW/cm^2 125
- VI.6. Espectro de massa dos produtos de reação para a reação da figura VI.5. O espectro foi tirado a uma pressão de $6,8 \times 10^{-6}$ torr. A intensidade relativa após $m/e = 40$ está multiplicada por 5..... 127
- VI.7. Espectro IV - (A) Mistura de 26 torr de MACI (44% NH_3 , 30% NH_2D , 20% NHD_2 e 6% ND_3) e 78 torr de O_2 registrado usando 10 cm de caminho ótico; (B) Produtos da fotooxidação de NH_2D após submeter a mistura (A) a 900 pulsos de laser de CO_2 a $944,21 \text{ cm}^{-1}$ e densidade de potência laser no ponto focal = $7 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ 131
- VI.8. Espectro IV para as reações da Figura VI.7 quando o pó de Ti é introduzido na cela de reação como catalisador..... 133
- VI.9. Espectro de massa de produtos de reação para a reação da figura VI.8 (A) O fundo; (B) antes da irradiação e (C) após a excitação com laser..... 135

LISTA DE TABELAS

<u>Tabela</u>	<u>Página</u>
III.1. Frequências (cm^{-1}) calculadas e observadas (em parênteses) das espécies isotópicas do BCl_3 ...	58
III.2. Deslocamentos isotópicos (cm^{-1}) para o cloro nas moléculas BCl_3 calculados e observados (entre parênteses).....	60
III.3. Frequências observadas (cm^{-1}) das espécies isotópicas dos MoF_6 calculadas e observadas (entre parênteses).....	62
III.4. Frequências (cm^{-1}) dos UF_6 substituídos isotopicamente e do UF_5Cl calculadas e observadas (entre parênteses).....	65
IV.1. A formação e desaparecimento de tiofosgênio $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}_2(\text{A})$ nos estados $^1\text{A}^*$ e $^3\text{A}^*$	79
V.1. Atribuições espectrais e razões isotópicas de boro para os produtos da reação fotoquímica com laser de BCl_3/H_2 na presença de catalisador...	102

RESUMO

Desde a primeira notícia sobre separação por laser em 1972, as aplicações de lasers sintonizáveis em química surgiram em larga escala em disciplinas de pesquisa. Entretanto, o progresso em separação isotópica está ainda limitado a uma pequena escala de laboratório. Isto, devido claramente aos seguintes fatos: 1) Engenharia Laser não está bem avançada (i.e., frequências, estabilidades, etc.) para se obter uma seletividade de excitação máxima e 2) Devido a transferência de energia "ressonante" extremamente rápida, que ocorre das espécies isotópicas desejadas para as espécies isotópicas indesejáveis, a condição de separação isotópica mais favorável é ainda restrita a pressão de amostra bem baixa. Nesta tese, nós apresentamos vários processos fotoquímicos com laser que podem ser usados para vencer os fatos acima mencionados e propiciar uma possível escala industrial de separação de isotópos.

No capítulo I, nós analisamos os aspectos econômicos para separação isotópica por laser. Os parâmetros básicos de deslocamentos isotópicos de sistemas de reação e de propriedades de radiação laser são examinados. Os métodos gerais para separação isotópica por laser são também resumidos.

No capítulo II, apresentamos um esquema muito vantajoso para fotoseletivo enriquecimento isotópico. A etapa de excitação seletiva com laser, é realizada através da utilização do efeito Stark para deslocar as transições moleculares de modo que fiquem em ressonância com as frequências do laser. O método é demonstrado para separação isotópica do ^{13}C , ^{15}N e ^2H . A espectroscopia laser usando o efeito Stark, pode detectar sensivelmen

te cerca de 10^9 moléculas no caminho óptico, desta forma a separação isotópica pode ser alcançada através de amostra industrial, que são misturas contendo abundâncias naturais. Fazemos uma comparação da eficiência do enriquecimento isotópico usando o método de ressonância "exata" e o método de excitação com ressonância "próxima" usado anteriormente.

No capítulo III, usando o método das matrizes $\underline{F}$ e $\underline{G}$ de Wilson, o cálculo de campo de força de valência foi feito para BCl_3 , MoF_6 e UF_6 substituídos isotopicamente e as frequências vibracionais de UF_5Cl foram preditas. Foi encontrado que uma análise de coordenadas normais cuidadosa deve ser muito útil para 1) confirmar os resultados experimentais no campo de separação isotópica por laser; 2) sugerir a frequência de sintonização do laser exata para aumentar a seletividade isotópica; 3) selecionar a combinação de bandas apropriada para a separação de isótopos por laser quando as vibrações fundamentais da molécula não são disponíveis e, 4) planejar uma molécula apropriada que satisfaça todas as condições para separação isotópica por laser, no caso da molécula original não ser.

No capítulo IV, a excitação seletiva com laser de espécies isotópicas específicas, para os mais baixos estados eletrônicos singlete (S_1) e triplete (T_1) respectivamente, seguida de uma reação química para separação isotópica, é examinada teoricamente. Encontramos que a excitação direta do estado fundamental (S_0) para o estado T_1 , é o único canal de excitação para se obter uma reação química controlável e para se alcançar um alto fator de separação isotópica. Isto é devido aos seguintes e importantes fatores: 1) não há (ou é muito pequena) transferência de energia de ressonância de seletivamente excitadas espécies isotó

picas triplete para espécies não excitadas no outro isótopo presente na mistura; 2) o tempo de vida do estado T_1 é normalmente muito maior que do estado S_1 ; 3) não há o canal para cruzamento entre sistemas que existe para desativação das espécies isotópicas excitadas do estado T_1 . Cálculos numéricos foram executados para a separação isotópica de cloro em uma mistura de tiofosfênio (0,5 torr) e dietoxietileno (1,5 torr). Os resultados indicam que o fator de enriquecimento isotópico é no mínimo $2,5 \times 10^3$ vezes maior para excitação seletiva T_1 que aquela para excitação S_1 .

No capítulo V, introduzimos um metal pulverizado (Ti ou Pb) na reação fotoquímica induzida por laser entre BCl_3 e H_2 e obtivemos um grande fator de enriquecimento isotópico mesmo com pressões tão altas quanto 60 Torr. A alta seletividade atingida foi explicada como tendo origem em efeitos do catalisador (superfície metálica) sobre a velocidade da fotoquímica com laser. Foi mostrado que a velocidade de dessorção, $P_D(\text{H}_2)$ e a velocidade de difusão, $J_{iz}(\text{BCl}_3)$ são processos competitivos e podem ser controlados pela densidade de potência do laser utilizado. A um nível de potência do $\leq 3 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$, onde as reações ocorrem predominantemente na superfície metálica, os produtos de reação são identificados como $\text{B}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ e B_2Cl_4 para os sistemas $\text{BCl}_3/\text{H}_2/\text{Ti}$ e $\text{BCl}_3/\text{H}_2/\text{Pb}$, respectivamente. Quando a densidade de potência do laser usado é maior que 1 GW/cm^2 a reação induzida por laser para ambos os metais fornece BHCl_2 como produto principal que é similar ao obtido para o mesmo sistema na ausência de catalisador.

No capítulo VI, é introduzido um método fotoquímico usando laser para aumentar o fator de separação isotópica. Utili

zando um laser de CO_2 pulsado de frequência $\nu_{p(20)} = 944,21 \text{ cm}^{-1}$, densidade de potência $< 1 \text{ GW/cm}^2$ e taxas de repetição de 3 pps, verificou-se que a fotooxidação seletiva de NH_2D em misturas de NH_3 , fornece exclusivamente HDO e HD, indicando que o fator de separação observado para o deutério em uma etapa singular é $[\text{D}_2\text{O}]/[\text{H}_2\text{O}] > 50\%$, apresentado um valor significativamente mais alto que o previsto pela teoria $[\text{D}_2\text{O}]/[\text{H}_2\text{O}] < 33\%$. Quando se introduz Ti em pó como catalisador no sistema de reação observa-se que as taxas de produção de $[\text{HDO}]$ e $[\text{HD}]$ são de pelo menos o dobro do seu valor sem catalisador. As vantagens de nosso método são discutidas e comparadas a outros sistemas usados em outros países.

ABSTRACT

Since the first report of laser isotope separation in 1972, the applications of tunable lasers in chemistry have blossomed into a full-scale of research discipline. However, the progress in isotope separation is still limited in a small laboratory scale. This is clearly due to the following facts: 1) Laser engineering is not well advanced (i.e., frequencies, stabilities, etc.) to obtain a maximum excitation selectivity and 2) Due to the extremely fast "resonant" energy transfer which proceeds from the desired isotopic species to the unwanted isotopic species, thus the most favourable isotope separation condition is still remained in a very low sample pressure. In this thesis, we presented several laser photochemical processes which can be used to overcome the facts mentioned above and to give the possible industrial scale separation of isotopes.

In chapter I, we analyzed the economical aspects for laser isotope separation. The basic parameters on isotopic shifts of the reaction systems and on properties of laser radiation are examined. The general methods for laser isotope separation are also summarized.

In chapter II, a potentially useful scheme for photoselective isotope enrichment is presented. The selective laser excitation step is accomplished by utilizing the Stark effect to shift molecular transitions into resonance with laser frequencies. The method is demonstrated for isotope separation of ^{13}C , ^{15}N and ^2H . Laser Stark spectroscopy can sensitively detect as few as 10^9 molecules in the optical path, thus the isotopic separation can be achieved from industrial sample mixtures containing natural

abundances. A comparison of the isotopic enrichment efficiency using the present method of "exact" resonance and the previously used method of "near" resonance excitation is also given.

In chapter III, using Wilson's $\underline{F}$ and $\underline{G}$ matrix method, the valence force field calculation was carried out for the isotopically substituted BCl_3 , MoF_6 and UF_6 , and the vibrational frequencies of UF_5Cl were predicted. It was found that a careful normal coordinate analysis should be very useful in 1) confirming the experimental finding in the field of laser isotope separation; 2) suggesting a proper tuning of laser frequency to enhance the isotopic selectivity; 3) selecting the proper combination bands for the laser isotope separation when the fundamental vibrations of the molecule are not available and 4) designing a proper molecule which would satisfy all the conditions for laser isotope separation, in case the parent molecule is not.

In chapter IV, selective laser excitation of a specific isotopic species to its lowest electronic singlet (S_1) and triplet (T_1) states, respectively, then followed by a chemical reaction for isotope separation is examined theoretically. It is found that the direct excitation to T_1 state from ground state (S_0) is an unique excitation channel for obtaining a controllable chemical reaction and for achieving a high isotope separation factor. This is due to the following important facts: 1) Resonant energy transfer from a selectively excited triplet isotopic species to an unexcited species of the other isotope present in the mixture is missing (or is very small); 2) The lifetime of the T_1 state is normally longer than that of the S_1 state; 3) There is no intersystem crossing channel that exists for the deactivation of excited isotopic species from T_1 state. Numerical calculation is

performed for the chlorine isotope separation in a mixture of thiophosgene (0.5 torr) and diethoxyethylene (1.5 torr). The result indicates that the isotopic enrichment factor is at least 2.5×10^3 times larger for selective T_1 excitation than that for S_1 excitation.

In chapter V, we introduced a powder metal (Ti or Pb) into the laser photochemical reaction ($\text{BCl}_3 + \text{H}_2$) system and obtained a high isotopic enrichment factor even at a sample pressure as high as 60 torr. The high isotopic selective achieved was explained to originate from the effects of a catalyst (the metal surface) on the speed of laser photochemistry. It was shown that the desorption rate, $P_D(\text{H}_2)$ and the diffusion rate, $J_{iz}(\text{BCl}_3)$ are competitive processes and can be controlled by the laser power density used. At a power level of $< 3 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$ where the reactions are predominately occurred at the metal surfaces, the reaction products are identified as $\text{B}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ and B_2Cl_4 for the reaction systems of $\text{BCl}_3/\text{H}_2/\text{Ti}$ and $\text{BCl}_3/\text{H}_2/\text{Pb}$, respectively. When the laser power density used is higher than 1 GW/cm^2 , both laser-catalyst systems give BHCl_2 as the main products which is similar to that of the catalyst free system.

In chapter VI, a laser photochemical method is introduced to enhance the isotope separation factor. Using a pulsed CO_2 laser of frequency $\nu_{p(20)} = 944.21 \text{ cm}^{-1}$, power density $< 1 \text{ GW/cm}^2$ and repetition rates 3 pps, it is found that the selective photooxidation of NH_2D in the NH_3 mixtures gives exclusively HDO and HD , indicating that the observed single step deuterium separation factor is $\frac{[\text{D}_2\text{O}]}{[\text{H}_2\text{O}]} > 50\%$ is significantly higher than that of theoretical value $\frac{[\text{D}_2\text{O}]}{[\text{H}_2\text{O}]} < 33\%$. When Ti powder is introduced into the reaction system as a catalyst, we observed

that the rates of $[HDO]$ and $[HD]$ production with catalyst is at least twice of that without catalyst. The advantages of our method is discussed and compared to those systems used in the other countries.

CAPÍTULO I

REQUERIMENTOS BÁSICO PARA SEPARAÇÃO ISOTÓPICA POR LASER

I.1. Aspectos Econômicos da Separação Isotópica por Laser

Embora o interesse na pesquisa de separação isotópica por laser estenda-se a toda tabela periódica, D, ^6Li , ^{10}B , ^{13}C , ^{14}C , ^{15}N , ^{17}O , ^{18}O , ^{29}Si , ^{30}Si , ^{34}S , ^{36}S , ^{37}Cl , ^{44}Ca , ^{48}Ca , ^{50}Ti , ^{57}Fe , ^{79}Br , ^{81}Br , ^{87}Rb , ^{135}Ba , ^{187}Os e ^{235}U , a economia na geração de energia elétrica por reatores nucleares, fez com que atenção especial fosse dada a enriquecimento de Urânio (^{235}U) e Deutério (D). Isto seguramente devido ao fato que os reatores nucleares existentes no mundo são de dois tipos: reator de água leve (H_2O) e reator de água pesada (D_2O). O reator de água leve requer o enriquecimento de U-235 > 3% em relação a seu estado normal 0,7%, enquanto que o reator de água pesada pode ser operado usando-se urânio em seu estado natural. A crise energética desencadeada recentemente foi responsável por um aumento de US\$ 50 bilhões no preço do óleo vendido por ano e o deficit da produção de petróleo no futuro próximo. A crise suscitou a urgência em se estabelecer novos métodos de separação isotópica que fossem mais baratos, mais produtivos, mais flexíveis e que consumissem menos energia, que os já existentes.

O custo total de uma planta para produção de água pesada (ou uma planta para enriquecimento de $^{235}\text{UF}_6$) é normalmente estabelecido levando-se em consideração cargas capitais, custos de eletricidade e gastos com operação e manutenção. No presente estudo, nós examinaremos apenas os ganhos econômicos sobre custos

de eletricidade para processos de separação isotópica por laser. As características importantes de um processo para separação de deutério (ou urânio) por laser são energia do fóton laser E , eficiência global do laser ζ , e a eficiência quântica Q (número de átomos isotópicos separados por fótons fornecidos pelo laser). Os custos de energia elétrica de um processo laser é diretamente proporcional a $E/\zeta Q$. Supondo que nós pretendemos separar D, para produzir D_2O , a partir de moléculas de CF_3CDCl_2 (Freon-123), então um laser de CO_2 sintonizado em 940 cm^{-1} e 980 cm^{-1} deve ser empregado. Por simplicidade, podemos escrever a energia do fóton laser como $E = h\nu = hcw$, onde $w = 1000\text{ cm}^{-1}$. Se o laser de CO_2 tem 10% de eficiência e o processo de separação de deutério de CF_3CDCl_2 fornece 1% de eficiência quântica, pode-se então, obter a energia do processo com laser de 3,3 Kwh para separar 1 mol de D. Isto é equivalente a um custo de operação com laser de US 6,6 ¢/mol D $\equiv$ US\$ 6,6/Kg. D_2O , assumindo o custo de eletricidade de US 2 ¢/ por Kwh. Foi notado^(1,2) que o preço corrente canadense para água pesada pelo processo de troca H_2S/H_2O (Girdler Sulfide, GS), é aproximadamente US\$ 150/Kg, dos quais 25% são devido a custos de energia, i.e., custos de eletricidade $\equiv$ US\$ 37,5/Kg D_2O . Claramente o custo de enriquecimento de deutério é reduzido em seis vezes pelo método de separação por laser. A capacidade atual de produção mundial de D_2O é $\sim 10^6$ Kg/ano $\equiv$ US\$ $1,5 \times 10^8$ /ano. Isto nos dará uma economia de US\$ 120 milhões por ano na indústria de água pesada.

A primeira característica no espectro óptico de UF_6 é uma série de bandas vibrônicas difusas na região de 4000-3400 Å ($\sim 4\text{ eV}$ em energia). Esses níveis foram assinalados⁽³⁾ via um esquema de acoplamento j-j fraco, como excitação por transferên

cia de carga do orbital $t_{1\mu}^{\sigma}$ do ligahte para orbitais 5f vazios do urânio, estabelecendo um limite superior de requerimento de energia para um processo de separação isotópica por laser de fótons de 10 eV por molécula de ^{235}U separada; Se as eficiências laser visível padrão são 1% e a eficiência quântica no estado eletrônico excitado de UF_6 é 10%. Calcula-se que o processo laser necessita uns poucos KeV de eletricidade para separação de cada ^{235}U . Foi documentado⁽⁴⁾ que uma planta de difusão gasosa típica na indústria nuclear dos EUA pode fornecer por volta de 2×10^4 tons. de UF_6 anualmente. Tal planta consome $2,4 \times 10^9$ W de eletricidade. O custo de construção da planta de difusão é aproximadamente US\$ 2,8 bilhões e as usinas elétricas que a acompanham ~ US\$ 1,5 bilhões. No presente estágio, o processo de difusão gasosa usa 5 MeV de energia elétrica para separação de cada molécula de ^{235}U . A tecnologia centrífuga gasosa pode cortar custos de enriquecimento por 10-30%. O processo Becker-Nozzle (tecnologia que será adaptada pelo acordo nuclear Brasil-Alemanha) entrou no estágio de planta piloto e com o tempo pode levar a custos significativamente menores, talvez em fator de dois. Contudo, o processo de separação por laser (uns poucos KeV) é aproximadamente 1000 vezes mais barato que o método de difusão (~ 5 MeV) em relação a custos de energia elétrica.

Foi estimado^(4,5) que as necessidades de combustível mundiais para reatores nucleares, do momento até o ano 2000 são aproximadamente 6 milhões de tons. de U_3O_8 . O combustível é enriquecido a aproximadamente 3% a partir de sua abundância natural de 0,7%. O mineral exaurido é descartada com 0,2 a 0,3% de ^{235}U remanescente. Os custos estimados de enriquecimento para processar 6×10^6 tons. de U_3O_8 é aproximadamente US\$ 150 bilhões, dos

quais 10-15% são com custos de eletricidade. Está claro que o processo laser para separação isotópica de urânio poderia reduzir os custos de eletricidade de US\$ 15 bilhões para US\$ 15 milhões no período atual até o ano 2000. Outra vantagem da separação isotópica com laser é o potencial da separação isotópica com laser é o potencial da técnica para separar aproximadamente todo ^{235}U a partir do urânio de partida. Desde que a difusão gasosa pode economicamente extrair apenas 58% do ^{235}U do urânio natural, esta eficiência de extração mais alta reduziria o custo da matéria-prima urânio e aumentaria nossas reservas úteis de urânio.

I.2. Deslocamentos Isotópicos nos Espectros Atômico e Molecular

I.2.1. Espectro Atômico

A maior parte dos elementos químicos consiste de um número de átomos isótopos. Diferentes isótopos de um elemento apresenta, o mesmo número e arranjo de elétrons extra-nuclear e conseqüentemente têm a mesma estrutura para seu espectro eletrônico. Os níveis de energia eletrônico de átomos isótopos são, entretanto deslocados por mudanças no número de neutrons no núcleo pela mudança na massa nuclear total, mudança no volume nuclear e mudança no momento angular de spin nuclear⁽¹⁶⁾.

Devido ao movimento simultâneo do núcleo e elétron em relação a um centro de gravidade comum, a constante de Rydberg(R) das linhas espectrais de absorção e emissão, dependem da massa reduzida (μ) do átomo, i.e.,

$$\sigma(\text{cm}^{-1}) = \frac{2\pi^2 \mu e^4 Z^2}{h^3 c} \left(\frac{1}{(n'')^2} - \frac{1}{(n')^2} \right) = RZ^2 \left(\frac{1}{(n'')^2} - \frac{1}{(n')^2} \right) \quad (\text{I.1})$$

onde n' e n'' são os números quânticos principais dos estados superior e inferior e Z é a carga do núcleo. O efeito de massa nuclear (M) sobre a massa reduzida no movimento do elétron ao redor do núcleo fornece os deslocamentos isotópicos, i.e.,

$$R = R_{\infty} \left(\frac{M}{M + m_e} \right) = (109737,309 \pm 0,012 \text{ cm}^{-1}) \left(\frac{M}{M + m_e} \right) \quad (\text{I.2})$$

onde R_{∞} é a constante de Rydberg para massa nuclear infinitamente grande e, m_e é a massa do elétron.

Usando as equações (I.1) e (I.2), as séries espectrais de Balmer do átomo de hidrogênio (deutério) podem ser representadas por σ_{α} ($n'' = 2$, $n' = 3$), σ_{β} ($n'' = 2$, $n' = 4$), σ_{γ} ($n'' = 2$, $n' = 5$), σ_{ζ} ($n'' = 2$, $n' = 6$), ... etc. Os deslocamentos isotópicos para as Linhas Balmer são $\Delta\sigma_{D_{\alpha}-H_{\alpha}} = 4,1 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\sigma_{D_{\beta}-H_{\beta}} = 5,5 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\sigma_{D_{\gamma}-H_{\gamma}} = 6,2 \text{ cm}^{-1}$, ... etc. Desde que os números de onda das linhas espectrais de emissão e absorção são proporcionais a μ , então dever-se-ia esperar que o efeito de massa nuclear sobre os deslocamentos isotópicos fosse importante apenas para elementos leves. Para elementos mais pesados os deslocamentos são dominados pela mudança na estrutura hiperfina (interação do momento angular nuclear eletrônico), e a mudança no volume nuclear. A mudança no volume nuclear desloca as energias de elétrons S e, portanto, produz deslocamentos isotópicos substanciais para transições que envolvem elétrons S. A interpretação detalhada para o efeito de interação hiperfina e distribuição de carga pode ser encontrada nos trabalhos de Sobelman⁽⁶⁾, Kuhn⁽⁷⁾ e Golovin et al⁽⁸⁾.

I.2.2. Espectro Molecular

O espectro de átomos consiste de linhas finas e aquele de moléculas aparecem compostos de bandas nas quais uma estrutura de linhas densamente empacotadas é alguma vez revelada sob espectrômetro de alto poder de resolução. É bem conhecido que espectro surge da emissão ou absorção de quanta de radiação definidos, quando ocorrem transições entre certos níveis de energia. Em um átomo os níveis de energia representam diferentes estados permitidos para os elétrons orbitais. Uma molécula pode também absorver ou emitir energia em transições entre diferentes níveis de energia eletrônico (orbitais moleculares diferentes). Além disso, uma molécula pode mudar seu nível de energia de outras duas formas possíveis que não ocorrem em átomos. Estas são por mudanças nas vibrações dos átomos na molécula e por mudanças na energia rotacional da molécula.

Na teoria do espectro molecular é costume, como uma primeira boa aproximação, considerar que a energia de uma molécula possa ser expressa simplesmente como a soma das contribuições rotacional, vibracional e eletrônica.

$$E = E_{\text{ele}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} \quad (\text{I.3})$$

Com o propósito de ilustração, nós examinaremos as mudanças de energia rotacional, vibracional e eletrônica para moléculas diatômicas simples tais como HCl e DCl. Os níveis de energia rotacional permitidos do rotor rígido diatômico são dados por:

$$E_{\text{rot}} = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I} = BhJ(J+1) \quad (\text{I.4})$$

onde B é a constante rotacional; J é o número quântico rotacional. Claramente, os espaçamentos entre os níveis de energia rotacional são inversamente proporcionais aos momentos de inércia da molécula. Vamos considerar os exemplos de HCl; os níveis rotacionais de DCl com relação àqueles de HCl são:

$$\frac{E_{\text{rot}}^{\text{DCl}}}{E_{\text{rot}}^{\text{HCl}}} = \frac{I^{\text{HCl}}}{I^{\text{DCl}}} = \frac{\mu^{\text{HCl}}}{\mu^{\text{DCl}}} = 0,5143 \quad (\text{I.5})$$

Absorção pelo HCl foi observada no infravermelho longo, ao redor de $\sigma = 200 \text{ cm}^{-1}$. Análise mostra que a transição de $J = 0$ para $J = 1$ para HCl, corresponde a um número de onda de $\sigma = 20,6 \text{ cm}^{-1}$. Desta forma a mesma transição rotacional para DCl deve ter um número de onda de $\sigma = 10,6 \text{ cm}^{-1}$. Uma redução de 48,5% nos espaçamentos dos níveis de energia rotacionais é resultado da substituição isotópica de deutério de HCl.

O modelo mais simples para uma molécula vibrante é o do oscilador harmônico, em que os espaçamentos entre os níveis de energia são dados por:

$$E_{\text{vib}} = (v + 1/2) h\nu \quad (\text{I.6})$$

onde v é o número quântico vibracional; ν é a frequência de vibração fundamental que está relacionada com a constante de força K , de um oscilador harmônico por

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (\text{I.7})$$

Isto significa que os espaçamentos de energia vibracional são inversamente proporcionais à raiz quadrada da massa reduzida vibracional (μ). Como um exemplo, o espectro de absor

ção infravermelho fundamental de HCl a 2886 cm^{-1} é resultante a partir de transições entre $v = 0$ e $v = 1$. A mesma transição vibracional para DCl pode ser calculada como:

$$\nu_{\text{DCl}} = \nu_{\text{HCl}} \times \frac{\sqrt{\mu_{\text{HCl}}}}{\sqrt{\mu_{\text{DCl}}}} = 2070 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{I.8})$$

Portanto, um decréscimo de 28,3% na separação de energia vibracional, é obtido para DCl, quando comparado com HCl.

O operador Hamiltoniano para uma molécula é dado por:

$$\begin{aligned} H &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A,i} \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} = \\ &= T_E + T_N + V_{EN} + V_{NN} + V_{EE} \end{aligned} \quad (\text{I.9})$$

onde T_E representa o operador energia cinética para todos os elétrons, T_N o operador energia cinética de todos os núcleos com massas $M_A, M_B, \dots$, V_{EN} o operador para as atrações eletrostáticas de todos os núcleos com todos os elétrons, V_{NN} as repulsões entre todos os núcleos com cargas $Z_A e, Z_B e, \dots$, e V_{EE} as repulsões entre todos os pares de elétrons i e j . A aproximação de Born-Oppenheimer⁽⁹⁾ possibilita que a função de onda eletrônica ψ_E de um sistema seja descrito independentemente da função de onda ψ_N para o movimento nuclear. Assim, as propriedades da molécula poderiam ser determinadas pelo cálculo dos movimentos eletrônicos para cada configuração possível do núcleo, cujas posições relativas entrariam apenas como parâmetros, i.e.,

$$H_E \psi_E = E_E \psi_E \quad (\text{I.10})$$

onde

$$H_E = T_E + V_{EN} + V_{EE} \quad (I.11)$$

e

$$(T_N + V_{NN} + E_E) \psi_N = E \psi_N \quad (I.12)$$

Assim, em princípio, o autovalor E_E para um estado eletrônico da molécula não deveria apresentar efeito isotópico, baseado na aproximação de Born-Oppenheimer.

Para estimar quantitativamente o deslocamento isotópico do auto-valor E_E , nós usamos aqui as aproximações de átomo-separado e átomo-unido. Novamente, empregaremos as moléculas diatômicas HCl e DCl como um exemplo. A molécula HCl contém 18 elétrons, 18 prótons e 18 nêutrons, que podem ser imaginada como átomo de argônio. De fato nós podemos tratar as moléculas HCl e DCl como átomos isotópicos $^{18}\text{Ar}^{36}$ e $^{18}\text{Ar}^{37}$, respectivamente. Usando o conceito de deslocamentos em espectro atômico, descrito anteriormente, obtém-se:

$$\frac{E_{\text{ele}}^{\text{DCl}} - E_{\text{ele}}^{\text{HCl}}}{E_{\text{ele}}^{\text{HCl}}} \approx \frac{E_{\text{ele}}^{^{18}\text{Ar}^{37}} - E_{\text{ele}}^{^{18}\text{Ar}^{36}}}{E_{\text{ele}}^{^{18}\text{Ar}^{36}}} = 4 \times 10^{-7} \quad (I.13)$$

É claramente mostrado que deslocamentos isotópicos para transição eletrônica pura (região do visível e UV) em espectro molecular, são muito pequenos, p.e., uma redução de espaçamentos de energia de 4 partes por milhão para a molécula de HCl. Desde que o efeito isotópico sobre espaçamentos de energia para transição rotacional pura (região de microonda), transição ro-vibracional (região do infravermelho) e transição ro-vibrônica (região visí

vel e UV) é 48,5% e transição vibracional pura (região do infravermelho) e transição vibrônica (região visível e UV) é 28,3%, então pode-se concluir que num espectro molecular os deslocamentos isotópicos são dominados pelo efeito da massa nuclear sobre os espaçamentos de energia vibracional e sobre os espaçamentos entre os níveis de energia rotacional.

I.3. Propriedades do Laser Importantes na Separação Isotópica por Laser

O termo Laser é um acrônimo para amplificação da luz por emissão estimulada de radiação (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation). Sabe-se que quando átomos e moléculas são expostos à radiação (p.e. radiação óptica), eles absorverão fótons e serão excitados de um nível ou estado de menor energia para um de maior energia. Átomos e moléculas podem aceitar apenas aqueles fótons cuja energia seja igual a diferença de energia do nível em questão, i.e., a energia do fóton deve ser exatamente igual à energia necessária para levar o sistema de um nível a outro. Portanto, apenas luz com uma frequência específica será absorvida. A absorção persistirá até que existam mais átomos ou moléculas em níveis de energia mais baixos do que em mais altos. Entretanto, se um método para bombear ou excitar um material tão fortemente, de forma que existam mais átomos ou moléculas no estado excitado que no estado fundamental, possa ser projetado, então o material não mais absorverá radiação. Ao invés disso, alguns dos seus átomos ou moléculas excitados cairão espontaneamente para níveis de energia inferiores e emitirão fótons de frequência associada com sua energia de excitação. Estes

por sua vez, chocar-se-ão com outros átomos ou moléculas no estado excitado, estimulando a emissão de fótons adicionais. O efeito é aumentado pelo uso de espelhos terminais que reflitam sucessivamente o feixe através do meio, fazendo com que o feixe torne-se altamente amplificado. Um espelho utilizado na montagem de um laser é feito de maneira a apresentar uma transmissão parcial, a fim de permitir que o feixe saia da cavidade. Ambos os espelhos são ligeiramente curvos para fornecer uma cavidade óptica para a radiação. A Figura I.1 mostra um diagrama esquemático da ação laser.

O laser é um instrumento que produz feixes de luz muito intensos, colimados, monocromáticos e coerente. Luz colimada propaga-se em linha reta com pouca divergência; luz monocromática é constituída de uma cor pura ou de uma única frequência; e luz coerente é transmitida com todos os componentes do seu campo eletromagnético exatamente em fase. Para separação isotópica por laser, algumas características do laser devem ser discutidas.

I.3.1. Alta Coerência Temporal: Monocromaticidade

Coerência no tempo está relacionada com a natureza monocromática da radiação laser. Classicamente, é conveniente considerar uma linha espectral como tendo origem de uma transição em particular à frequência

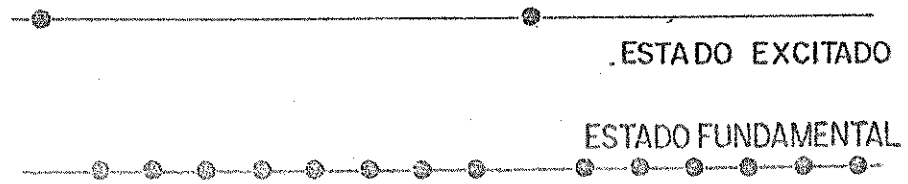
$$\nu_{mn} = \frac{E_m - E_n}{h} \quad (I.14)$$

onde E_m , E_n e h são a energia do estado excitado m , a energia do estado mais baixo n e a constante de Planck, respectivamente.

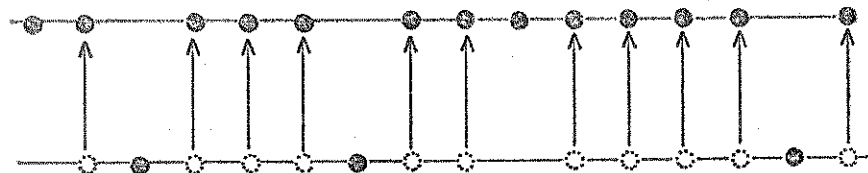
Figura I.1

Diagrama de nível de energia da ação laser começa com estado normal, ou não excitado, a situação de estado no meio laser (1), no qual a maior parte dos átomos estão em um estado de menor energia. O meio é então submetido a excitação externa (2); que bombeia uma porcentagem considerável de átomos para um estado de energia superior. Esta situação é conhecida como inversão de população. Um átomo caindo espontaneamente de um nível mais alto para um mais baixo pode então emitir um fóton de luz que é capaz de estimular outros átomos para emitir fóton com a mesma frequência e fase (3). Desde que um fóton estimulante pode facilmente ser absorvido por um átomo indo do nível mais baixo para o nível mais alto (à direita em 3), é importante que a inversão de população seja mantida, assim como fazer com que a absorção ocorra menos do que estimulação. Tanto quanto esta condição for satisfeita, a saída continuará sendo amplificada.

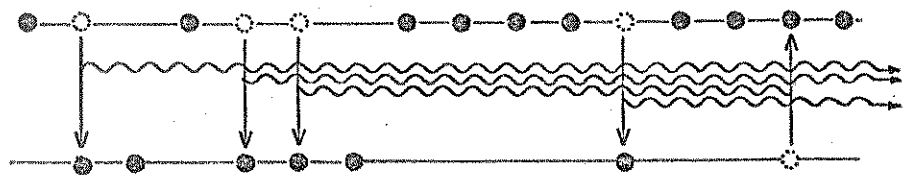
(1)



(2)



(3)



Pode-se imaginar que cada átomo (molécula) emita um trem de onda na forma gaussiana durante o intervalo de tempo Δt requerido para a transição, $m \rightarrow n$ ocorrer. Durante o tempo de vida Δt , o feixe do laser é verdadeiramente monocromático, i.e., uma única cor (do grego: monos = um e chroma = cor). É possível fazer predições sobre amplitude e fase da radiação a qualquer ponto do trem de onda. O tempo Δt é chamado tempo de coerência. Associado com Δt está o comprimento do trem de onda, ou comprimento de coerência $\Delta L = c\Delta t$. Para falar mais quantitativamente do grau de monocromaticidade da luz emitida por uma fonte laser nós caracterizamos a extensão de frequência de uma linha laser como $\Delta\nu$, a largura da linha da fonte laser que é dada por $\Delta\nu = 1/\Delta t$. Em termos de comprimento de onda $\lambda = c/\nu$, nós temos $\Delta\nu = c\Delta\lambda / \lambda^2$ e $\Delta L = c/\Delta\nu = \lambda^2/\Delta\lambda$.

I.3.2. Sintonizabilidade

Desde que os estados m e n na equação (I.14) podem ser estados rotacionais puros, vibracionais puros, ro-vibracional, eletrônicos puros, vibrônicos ou ro-vibrônicos, então a frequência laser gerada, ν_{mn} pode variar do ultravioleta ($\sim 10^6 \text{ s}^{-1}$) a região de microondas ($\sim 10^9 \text{ s}^{-1}$) do espectro eletromagnético, dependendo do material ativo utilizado. As moléculas, notadamente CO_2 , N_2O , CO , produzem oscilação laser potente em um grande número de transições ro-vibracional, ν_{mn} , quando excitadas por uma descarga "glow" (10). A linha laser desejada (uma única frequência) pode ser selecionada por uma grade de difração situada na cavidade e uma oscilação de modo longitudinal único é obtida dentro esta região infravermelho, pela escolha de um comprimento de cavidade total, suficientemente curto para que apenas um do tal

modo de frequência se situe na banda de ganho das moléculas. A Figura I.2. mostra a curva de ganho do laser de CO_2 . Faixa de sintonização mecânica para um TEA (Transversely excited atmospheric) CO_2 laser vai de $9\mu\text{m}$ a $11\mu\text{m}$ e a cada intervalo de 2 cm^{-1} parece ter uma linha laser.

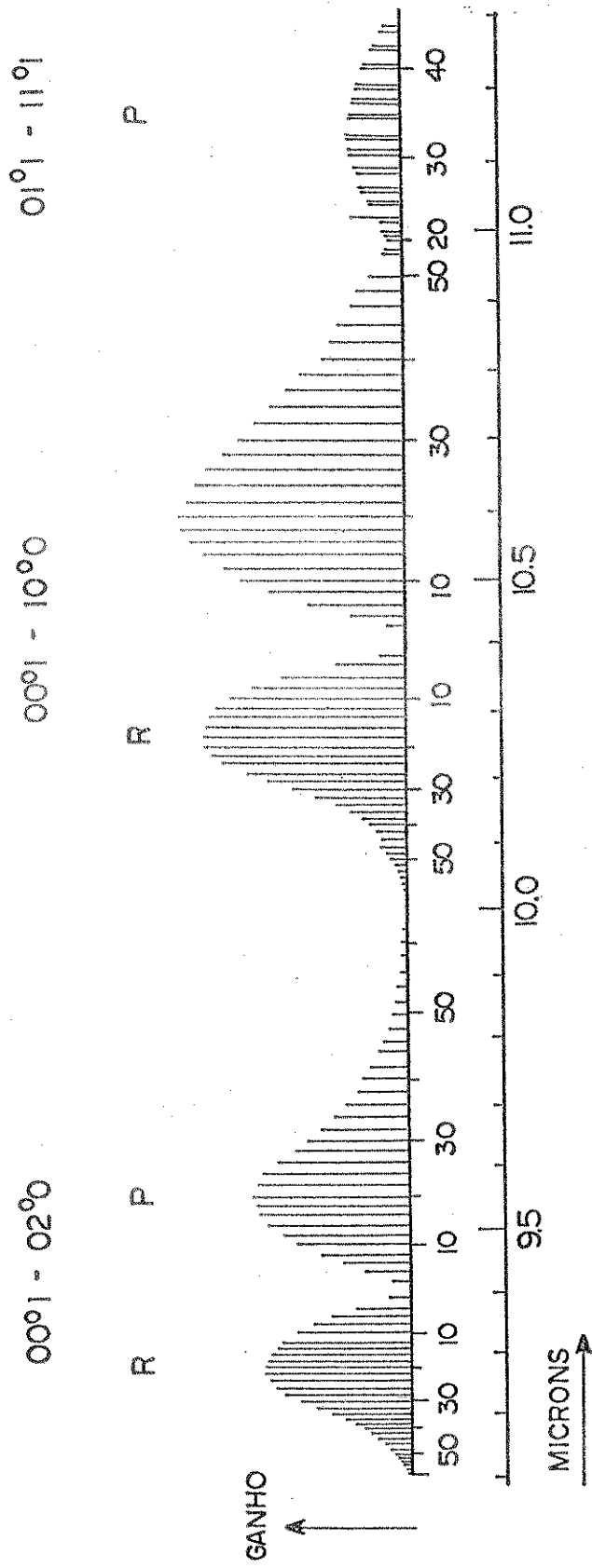
Vários métodos foram desenvolvidos para ampliar as faixas de sintonização de frequências do laser e criar uma nova faixa de frequências, por assim dizer, sintonização de laser de gás⁽¹¹⁾ por efeito Zeeman, sintonização de laser diodo de semicondutor por efeito de pressão⁽¹²⁾, sintonização de laser no estado sólido por efeito de temperatura⁽¹³⁾, geração de radiação UV sintonizável por mistura não-linear de frequência⁽¹⁴⁾, osciladores paramétricos ópticos para gerar radiação infravermelha sintonizável⁽¹⁵⁾ e sintonização de frequência por processos de espalhamento Raman estimulado⁽¹⁶⁾, etc. Para separação isotópica por laser a alta monocromaticidade e larga faixa de sintonização, são duas das mais importantes propriedades de um laser, porque elas permitem a excitação seletiva de uma das espécies isotópicas do material sem afetar as outras.

I.3.3. Alta Coerência Espacial: Direcionalidade

Coerência espacial implica que entre dois pontos na frente de onda de radiação, exista uma diferença de fase que pode ser mantida por grandes intervalos de tempo. Fontes de luz convencionais emitem ao acaso, fótons não coordenados e, tipicamente, $\Delta L < 10^{-2}\text{cm}$. Este valor pode ser aumentado por alguns centímetros, usando um arranjo de filtro-fenda-lente ainda que com grande perda de intensidade. Em contraste, Lasers podem

Figura I.2.

Curva de ganho do laser de CO_2 . As transições ro-vibracionais mais intensas ($10,6 \mu\text{m}$) são originadas do modo $\nu_4(00^01)$ ao modo $\nu_1(10^00)$ e as linhas mais fracas ($9,6 \mu\text{m}$) têm início do nível $\nu_4(00^01)$ ao $2\nu_2(02^00)$. Ramos rotacionais P e R dão ao laser de CO_2 uma larga faixa de sintonização.



apresentar coerência por vários metros. Uma das propriedades resultantes da coerência espacial é o fato que raios laser são confinados em feixes estreitos, de baixa divergência e direcionais.

A divergência do feixe do laser é próxima ao limite de difração teórica de uma onda coerente passando através de uma abertura finita. A divergência do feixe $\delta\theta$ é dada aproximadamente por $\delta\theta = \lambda/D$, onde λ é o comprimento de onda e D é o diâmetro do feixe. O feixe do laser pode ser focalizado em um ponto. O tamanho deste "ponto" é dado por $f\delta\theta$, onde f é a distância focal. Desde que o valor típico é $10^{-4} - 10^{-3}$ radianos, o feixe do laser pode ser focalizado numa região de dimensões de poucas vezes o comprimento de onda, dependendo do "número-F" (f/D) de focalização. Existe um aumento concomitante na densidade de potência; assim mesmo um laser de He-Ne de baixa potência - 1 mW de saída num feixe de $0,1 \text{ cm}^2$ de secção transversal, pode fornecer uma intensidade de $\sim 10^4 \text{ W/cm}^2$ pela focalização do feixe a um ponto de $1 \mu\text{m}$ de diâmetro. Com lasers de CO_2 pulsado é relativamente simples obter intensidades de pico de vários megawatts (10^6 W) - terawatts (10^{12} W) por cm^2 . Tais intensidades dão essenciais para separação isotópica por laser usando processos multifotônicos. Além disso, deve-se mencionar que a alta direcionalidade do feixe de um laser é muito importante para separação isotópica por laser em grande escala, usar uma cela de reação de reflexão múltipla.

1.3.4. Operação Contínua (CW) e Pulsada

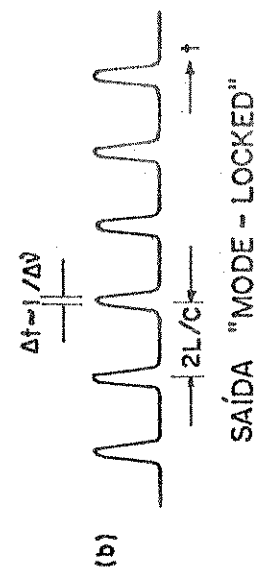
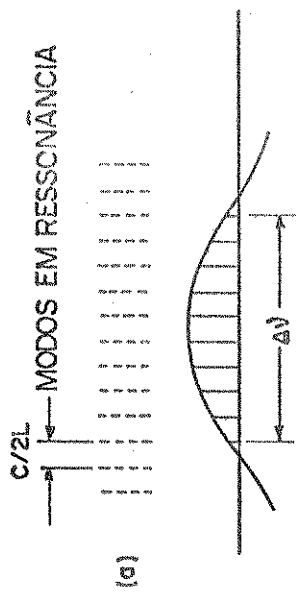
Lasers podem ser construídos de forma a emitir de modo contínuo ou operado em pulsos. A saída de um laser pulsado de

pende das características temporais de entrada e da resposta do meio ativo. A duração dos pulsos bombeados, p.e., lâmpada flash e circuito elétrico variam tipicamente de 10^{-6} a 10^{-3} s. O "modo normal" de saída de um laser pulsado é normalmente composto de uma distribuição ao acaso de pulsações de submicrosegundos ($\sim 10^{-6}$ s) de baixa energia, chamadas "spikes", que são devidas a relaxação de oscilações. "Spikes" têm início a partir de ruídos de emissão espontânea em regiões que recebem diferentes quantidades de energia de bombeamento e terminam pela ação laser que destrói a inversão de população local.

Para controlar o "modo normal" de saída do laser, intercala-se um "switch" na cavidade ressonante que suprime a ação laser até que uma grande inversão de população seja atingida. Esta técnica é chamada "Q-switching". Normalmente, Q-switching é conseguida por meios mecânicos⁽¹⁷⁾ (espelho rotativo), eletroóptico⁽¹⁸⁾ (pockels cell) ou "bleached" químico⁽¹⁹⁾. Conforme mostrado na Figura I.3.a, pulsos "Q-switched" (modo transversal) mostram estrutura temporal composta de spikes (modos longitudinais) de subnanosegundos ($\sim 10^{-9}$ s) que com uma frequência de separação de $c/2L$ onde L é o comprimento óptico da cavidade ressonante. Desde que a saída de um laser "Q-switched" consiste de um número de componentes de frequência, está claro que a amplitude de saída pode variar no tempo de inúmeras formas dependendo das fases e amplitudes relativas dos componentes de frequência. Se nada fixa estes parâmetros, flutuações ao acaso fazem com que a radiação emitida varie com o tempo mesmo que a potência média permaneça relativamente constante. Por outro lado, se os modos são de certa forma forçados a manter uma relação entre fase e amplitude fixa (usando corantes saturáveis que tenham estados excitados de

Figura I.3.

- a) O conteúdo espectral de um laser operando em um modo transversal único em um número de diferentes modos longitudinais. b) A saída temporal do laser em a) com todos os "modes-locked" na fase apropriada.



vida bastante curta), a saída será uma função do tempo bem definida e o laser é dito ser "mode locked" ⁽²⁰⁾ conforme mostrado na figura I.3.b. Cada pulso de um laser "mode-locked" tem duração de $1/\Delta\nu \approx 3$ picosegundos ($\sim 10^{-12}$ s) para largura de banda espectral $\Delta\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$.

Para separação isotópica por laser, pulsos curtos da ordem de subnanosegundos ($\sim 10^{-9}$ s) são normalmente requeridos. Isto devido a crença geral que a fim de manter especificidade isotópica, a velocidade da etapa de diferenciação química (excitação seletiva) deve ser mais rápida que a velocidade de transferência de energia intermolecular V-V ($\sim 10^{-8}$ s), entre duas espécies substituídas isotopicamente.

I.4. Métodos Gerais para Separação Isotópica por Laser

Todos os estágios de enriquecimento por laser apresentam três requerimentos em comum. Primeiramente, as espécies isotópicas devem possuir características de absorção com um deslocamento isotópico espectroscópico bem definido conforme descrito na secção I.2.. Em segundo lugar, o laser deve ser monocromático (dentro do limite da largura da linha especial do absorvente) e, preferivelmente, sintonizável de forma a permitir excitação seletiva das espécies isotópicas de interesse, sem ter que contar com coincidências fortuito entre linhas de emissão de laser e características de absorção isotópica como indicado na secção I.3. E em terceiro, deve haver uma etapa de extração eficiente, que pode ser magnética ⁽²¹⁾, elétrica ⁽²²⁾, óptica ⁽²³⁾, térmica ⁽²⁴⁾, heterogênea ⁽²⁵⁾ ou química ⁽²⁶⁾, que aja preferencialmente sobre as espécies excitadas antes de ocorrer relaxação, transferência

de energia colisional ou transferência de carga. Os esquemas possíveis para separação isotópica por laser serão resumidos nas secções seguintes.

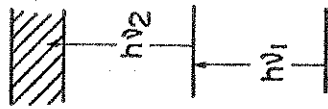
I.4.1. Fotoionização

O método de fotoionização isotópica seletiva tem sido restrito ao processo atômico. Fotoionização seletiva de átomos pode ocorrer de várias formas, cuja característica comum é uma excitação seletiva preliminar, por radiação laser, de um ou vários níveis intermediários, seguido por ionização apenas dos átomos excitados por radiação laser adicional ou, como resultado de colisões com outras partículas. Vários esquemas possíveis de ionização seletiva de átomos, que são de interesse em separação isotópica por laser, são mostrados na figura I.4. O mais simples é o esquema de fotoionização em duas etapas⁽²⁷⁾ (figura I.4.a). No caso de átomos com potencial de ionização alto, pode ser conveniente utilizar o esquema de três ou múltiplas etapas⁽²⁸⁾ (figura I.4.b). A secção transversal de fotoionização pode ser aumentada pela sintonização de frequência do segundo feixe na frequência de transição de um estado autoionizado⁽²⁹⁾ (figura I.4.c). Finalmente, átomos excitados podem ser ionizados por colisões com outras partículas⁽³⁰⁾ (figura I.4.d).

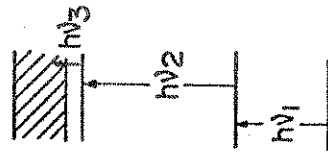
Aplicação bem sucedida de fotoionização em duas etapas foi reportado⁽³¹⁾ recentemente para o enriquecimento de miligramas de urânio. A linha em 378,1 nm de um laser de íons xenônio, estreitada por um "etalon" na intracavidade, foi usada para excitar seletivamente uma quantidade de átomos de ^{235}U , que saíam de um gerador de feixe molecular, em $620\text{ cm}^{-1} 5\text{K}_5$, primeiro nível

Figura I.4.

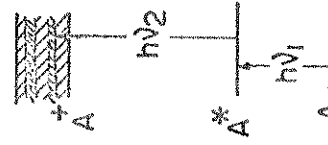
Diferentes esquemas de fotoionização para separação isotópica por laser: a) Ionização ressonante com dois fótons ; b) Fotoionização em várias etapas; 3) Ionização através de transições que levam a autoionização e d) Ionização por colisões com átomos B opticamente bombeados.



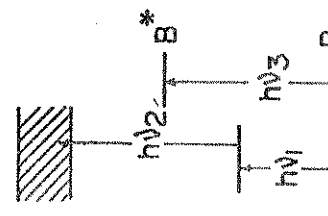
(a)



(b)



(c)



(d)

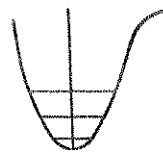
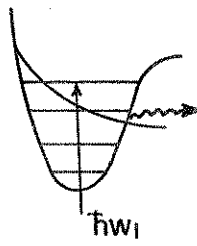
metaestável, para um estado excitado. Fotoionização de urânio atômico preferencialmente excitado foi levada a cabo usando as linhas 307,5 nm e 356,4 nm de um laser de íons Kriptônio em uma configuração na qual o feixe atômico passava dentro da cavidade do laser de Kriptônio. Ions $^{235}\text{U}^+$ seletivamente fotoionizados foram defletidos eletrostaticamente para um coletor, onde uma amostra de 4 mg, enriquecida em $\sim 3\%$ ^{235}U foi coletada em um experimento de duas horas. Urânio termicamente ionizado a partir de um gerador de feixe atômico foi também defletido para um coletor, levando à diluição da amostra.

I.4.2. Fotodissociação

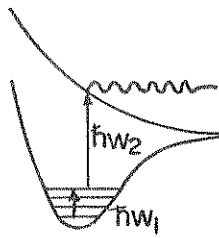
Ao contrário da fotoionização descrita na seção I.4.1, o método de fotodissociação isotópica seletiva foi restrito a processos moleculares. Os vários processos de fotodissociação podem ser melhor entendidos com relação aos diagramas de energia potencial mostrados na figura I.5., Figura I.5.a. mostra um processo de uma única etapa no qual uma espécie isotópica é seletivamente excitada a um estado vibrônico, a partir do qual ela pode sofrer uma transição não radiativa para um estado dissociativo. As figuras I.5.b., I.5.c e I.5.d, mostram o processo de fotodissociação em duas etapas, a excitação primária sendo vibracional, em (b) e (c) e vibrônica em (d). Um caso muito interessante e excitante é mostrado na Figura I.5.d, no qual uma molécula sofre dissociação através apenas da ação de radiação infravermelho. Seguinte a uma excitação vibracional massiva para o nível $v = 1$, as moléculas poderiam atingir outros estados vibracionais por um mecanismo de cascata através da absorção sucessiva de

Figura I.5.

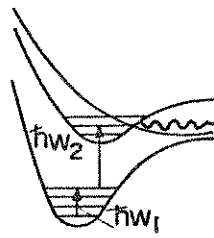
Diferentes processos de fotodissociação; a) fotopredissociação em uma etapa; b) excitação vibracional seguida por excitação a um estado eletrônico dissociativo; c) excitação vibracional seguida por excitação a um estado eletrônico ligado que é predissociado; d) excitação sequencial de dois estados eletrônicos que possuem uma curva de energia potencial repulsiva e e) dissociação multifotônica por radiação infravermelho.



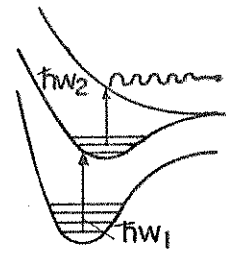
(a)



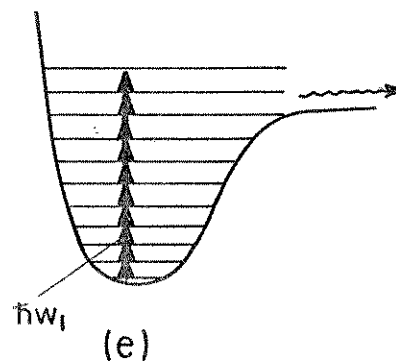
(b)



(c)



(d)



(e)

fótons ou através de transferência de energia V-V, chegando eventualmente à dissociação. Absorção sucessiva de vários fótons por um mecanismo de cascata requer que a anarmonicidade do modo vibracional seja desprezível, de outra forma a separação de energia dos níveis vibracionais sucessivos iria logo se desfazer em relação a energia do fóton incidente. Entretanto, em uma molécula poliatômica, com uma alta densidade de níveis vibracionais, conversão interna vibracional poderia ajudar a manter a condição de ressonância.

Separção isotópica por fotopredissociação^(32,33) requer um estado molecular excitado que exiba um deslocamento isotópico razoável e decaimento, principalmente, por dissociação, e cujos produtos de dissociação são simplesmente removidos do material de partida. O tempo de vida do estado deve ser suficientemente longo de forma que o alargamento do tempo de vida não cause sobreposição entre os espectros dos dois isótopos.

$$\Delta W_{\text{isot}} \gg 1/\tau \quad (\text{I.15})$$

O recíproco de τ é a soma das velocidades para todos os processos de decaimento. Fotopredissociação foi o mais extensivamente estudado para formaldeído⁽³²⁾. Sabe-se que, próximo a origem do primeiro estado excitado simples, formaldeído se dissocia em H_2 e CO com alto rendimento quântico⁽³⁴⁾. Absorção de um único fóton leva a produtos de dissociação quimicamente estáveis. A velocidade de fluorescência é muito menor que a velocidade de dissociação. Separação de hidrogênio de deutério foi demonstrada⁽³²⁾, usando-se misturas 1:1 de H_2CO e D_2CO . Enriquecimentos, limitados pela seletividade de excitação da fonte, foram tão al

tos quanto 9:1⁽³⁵⁾.

No processo de fotodissociação seletiva em duas etapas para a separação de isótopos, a primeira etapa é a que está relacionada com a seletividade isotópica. Consideração da energética e das propriedades de moléculas mostra que as seguintes condições devem ser em geral satisfeitas para se conseguir fotodissociação seletiva em duas etapas. Para otimizar a seletividade do processo, as energias dos fótons devem satisfazer

$$\hbar W_2 < E_{\text{diss}} < \hbar W_1 + \hbar W_2 \quad (\text{I.16})$$

para assegurar que dissociação possa ser conseguida a partir do estado excitado, mas não a partir do estado fundamental da molécula. Para assegurar seletividade no processo global, é também óbvio que

$$\hbar W_1 \gg kT \quad (\text{I.17})$$

a fim de eliminar a população não seletiva do estado intermediário por excitação térmica. Os primeiros experimentos sobre separação de isótopos por fotodissociação seletiva em duas etapas foram feitos⁽³⁶⁾ com moléculas de $^{14}\text{NH}_3$ e $^{15}\text{NH}_3$. observou-se que o produto de fotodissociação de NH_3 foi nitrogênio molecular, N_2 . Quando um pulso de laser de CO_2 , sintonizado na linha P(16) a 10,6 μm , foi usado para excitar seletivamente moléculas de $^{15}\text{NH}_3$, numa primeira etapa, foi obtido⁽³⁷⁾ o coeficiente de enriquecimento, i.e., $^{15}\text{N}_2 : ^{14}\text{N}_2$ de aproximadamente 4.

Dissociação multifotônica para moléculas poliatômicas usando radiação infravermelho pode ser efetuada apenas com um la

ser de alta potência, porque os níveis quânticos intermediários precisam ser altamente populados. Foi encontrado⁽³⁸⁾ que este processo é seletivo isotopicamente apenas quando as velocidades de excitação vibracional de uma molécula por absorção multifotônica, W_{exc} , satisfazem a condição,

$$1/\tau_{v-v}^{intra} \gg W_{exc} \gg 1/\tau_{v-v}^{inter} \quad (I.18)$$

onde τ_{v-v}^{intra} é o tempo para transferência de energia vibracional intramolecular entre modos vibracionais diferentes da molécula excitada e τ_{v-v}^{inter} é o tempo de transferência de energia vibracional entre moléculas de diferentes tipos numa mistura (por exemplo, moléculas de diferente composição isotópica). A primeira notícia de processo isotopicamente seletivo induzido por absorção de radiação laser de um laser de CO_2 de alta potência foi dada no final de 1974 por Ambartzumian et al⁽³⁸⁾. A molécula usada nos experimentos mais detalhados sobre absorção multifotônica isotopicamente seletiva é SF_6 . Ambartzumian e colaboradores⁽³⁹⁾ observaram enriquecimento significativo de isótopos de enxofre quando uma mistura de SF_6 e H_2 foi irradiada com um laser de CO_2 a 10 μm , a uma densidade de potência de $(1-2) \times 10^9 W/cm^2$. Partindo de uma mistura com composição isotópica natural de enxofre (95% ^{32}S , 0,75% ^{33}S , 4,2% ^{34}S e 0,017% de ^{36}S), observou-se um enriquecimento do SF_6 residual de $^{34}S : ^{32}S = 2800$, quando o laser foi sintonizado na linha P(16).

I.4.3. Fotodeflexão

Deflexão seletiva de átomos de um dado isotópico está

baseada no efeito de pressão de radiação ressonante sobre gases, descoberto por P.N. Lebedev⁽⁴⁰⁾. Do ponto de vista quântico, cada fóton absorvido transfere, na direção da propagação do laser, seu momento linear $p = hv/c = h/\lambda$, para as espécies absorventes. Emissão espontânea a partir do estado excitado ocorre após 10^{-8} s e espalha fótons absorvidos isotropicamente, enquanto o processo de absorção comunica uma força líquida resultante na direção da luz. Eventos de absorção e emissão múltiplas durante o tempo de voo de uma dada espécie, através da região interceptada pelo laser, são necessários para defletir do feixe uma espécie isotópica neutra.

A primeira separação de isótopos pelo método de fotodeflexão que teve sucesso, foi conseguida para um feixe de átomos de bário⁽⁴¹⁾. Extração espacial de átomos de ^{135}Ba , ^{136}Ba e ^{137}Ba a partir de feixe colimado de ^nBa foi demonstrada⁽⁴²⁾ usando radiação de $\lambda = 553,6$ nm correspondente à ressonância com a transição $6s^2 (^1S_0) \rightarrow 6s^1 6p^1 (^1P_1)$. A deflexão seletiva de átomos de bário devido à excitação de um isótopo em particular, foi detectada por análise com espectrometria de massa dos átomos defletidos. A excitação seletiva de ^{137}Ba resultou em um aumento considerável do pico de massa de ^{137}Ba , e a excitação seletiva do componente ^{136}Ba da estrutura hiperfina aumentou simultaneamente o pico de massa de ^{135}Ba , o que indicou que ao menos dois componentes espectrais se sobrepõem.

I.4.4. Fotoaceleração

I.4.4.1. Excitação Eletrônica

As reações químicas de átomos e moléculas eletrônicas

mente excitadas foram assunto ativo de pesquisa, por muitos anos especialmente antes da criação do laser. A primeira separação isotópica fotoquímica foi tentada por Hantley et al⁽⁴³⁾, em 1922. Desde que as energias de excitação eletrônica são da mesma ordem das energias de ligações químicas, é natural esperar que estados eletrônicos excitados moleculares fossem mais reativos que esta dos fundamentais.

Para que separação isotópica ser bem sucedida, deve-se encontrar um átomo ou molécula absorvente e um co-reagente que não reaja nem na fase gasosa nem sobre as paredes do recipiente, sob condições ambiente. O estado excitado deve reagir antes de perder sua excitação por radiação, predissociação, transferência de energia para moléculas que tenham o isótopo indesejado ou por supressão. Colisões da molécula excitada com o co-reagente, de vem resultar em reação química, mais provavelmente, do que em su pressão física. A constante de velocidade de reação absoluta de ser suficientemente grande, para que colisões com o co-reagente sejam rota primária de perda de excitação a pressões baixas e su ficiente, de tal forma que alargamento de pressão não termine com a seletividade de excitação. Finalmente, os produtos de reação devem ser estáveis e não sofrer reações posteriores com as molé culas não excitadas. Se radicais livres ou outras moléculas ins táveis são produzidas na reação primária, eles devem ser suprimi dos quimicamente antes de qualquer reação com troca isotópica ocorrer.

Vários esquemas de enriquecimento fotoquímico com la ser bem sucedidos foram reportados, a maior parte deles por R. Zare e colaboradores. Os resultados mais interessantes foram ob tidos em experimentos sobre separação fotoquímica de ³⁵Cl e ³⁷Cl

através de excitação seletiva de moléculas de $I^{37}Cl$ por radiação de um laser de corante CW⁽⁴⁴⁾. A radiação laser excitou apenas moléculas de $I^{37}Cl$ a estados abaixo do limite de predissociação. As moléculas foram submetidas a duas reações. Em um caso, as moléculas de $I^{37}Cl$ reagiram com trans- $ClHC = CHCl$ formando cis- $ClHC = CHCl$ e acarretando um enriquecimento de 10% em ^{37}Cl . No outro caso, elas reagiram com 1,2 dibromoetileno, formando trans- $ClHC = CHCl$ e levando a um enriquecimento de 50% em ^{37}Cl .

I.4.4.2. Excitação Vibracional

A velocidade de uma reação química pode ser substancialmente aumentada por excitação vibracional das moléculas do reagente. Gilbert⁽⁴⁵⁾ sugeriu isto como um método para separação isotópica em 1963. Entretanto, o primeiro experimento bem sucedido neste sentido não foi feito até mais de uns dez anos atrás⁽⁴⁶⁾. Uma grande variedade de processos de excitação vibracional pode ser usado. As vibrações fundamentais de uma moléculas ativas no IV podem ser excitadas por absorção de um único fóton. Excitação de bandas de combinação e sobretons fornecem dois ou mais quanta de excitação vibracional pela absorção de um único fóton de energia maior. Níveis vibracionais mais altos podem também ser alcançados por excitação em etapas através de um ou mais níveis intermediários por radiação de multifrequência. Excitação Raman pode também ser usada. Em uma reação química ativada por esquemas de excitação acima, uma ligação em uma das moléculas reagentes é usualmente rompida e, uma nova ligação é formada dando produtos. É natural então, se esperar que a excitação vibracional da ligação a ser quebrada faça com que a reação

ocorra mais rapidamente.

Reações químicas mais complexas foram induzidas por lasers infravermelho⁽⁴⁷⁾. Em um caso, bombeamento de moléculas de BCl_3 , por um laser de CO_2 pulsado, focalizado, que excitou provavelmente níveis vibracionais altos, causou a separação de isótopos de boro⁽⁴⁸⁾. Na reação entre $\text{BCl}_3 + \text{H}_2\text{S}$ (D_2S), foi obtido um enriquecimento em ^{10}B de 15%, em dez horas de irradiação. A característica atrativa de fotoquímica vibracional para separação isotópica é a esperança de se usar fótons infravermelho de baixa energia, a partir de um laser molecular eficiente, para se obter um bom rendimento do produto. Desde que 1 mol de fótons a 3000 cm^{-1} é 10^{-2} Kwh e alguns lasers infravermelho apresentam uma eficiência aproximada de 10%, mesmo o processamento de grandes quantidades de produtos químicos pode ser econômico.

I.5. Referências

- 1) J.C. Vanderleeden, *Laser Focus*, 13(6), 51 (1977).
- 2) J.B. Marling e I.P. Herman, *J. Chem. Phys.*, 72, 5603 (1980).
- 3) W.B. Lewis, L.B. Asprey, L.H. Jones, R.S. McDowell, S.W. Rabideau, A.H. Zeltman e R.T. Paine, *J. Chem. Phys.*, 65, 2707 (1976).
- 4) R.J. Jensen, J.G. Marinuzzi, C.P. Robinson e S.D. Rockwood, *Laser Focus*, May 51 (1976).
- 5) V.S. Letokhov e C.B. Moore, *Sov. J. Quant. Electron.*, 6, 259 (1976).
- 6) I.I. Sobelman, "Introduction to the Theory of Atomic Spectra", Pergamon Press, Oxford (1973).
- 7) H.G. Kuhn, "Atomic Spectra" 2nd Ed., Academic Press, New York (1970), Chapter VI.
- 8) A.F. Golovin e A.P. Striganiv, *Usp. Fiz. Nauk.* 93, 111 (1967) [Sov. Phys. - Usp. 10, 658 (1968)].
- 9) G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure, III Electronic Spectra of Polyatomic Molecules", Princeton, D. Van Nostrand Company, Inc., 1966.
- 10) "Handbook of Lasers" Ed. by R.J. Pressley, (Chemical Rubber Co., 1971). p. 298 ff.
- 11) E. Bell e A.L. Bloom, *Appl. Optics*, 3, 413 (1964).
- 12) J. Feinleib, S. Groves, W. Paul e R. Zallen, *Phys. Rev.*, 131, 2070 (1963).
- 13) I.D. Abella e H.Z. Cummins, *J. Appl. Phys.*, 32, 1177 (1961).

- 14) N. Bloembergen, "Nonlinear Optics", Benjamin, New York, 1965.
- 15) R.L. Byer, m: "Laser Spectroscopy", Ed. by R.G. Brewer and A. Mooradian, Plenum Press, New York, 1974, p.77.
- 16) "Laser Handbook", E.O. Schultz-Dubois and F.T. Arecchi, Ed., North Holland, Amsterdam, 1972, P. 1140.
- 17) O. Kafri, S. Speiser e S. Kimel, IEEE J. Quant. Electron., QE-7, 122 (1971).
- 18) A. Yariv, "Quantum Eletronics", 2nd ed., Wiley, New York, N. Y., 1975.
- 19) F.P. Schäfer, Top. Curr. Chem., 61 1 (1976).
- 20) A.J. de Maria, W.H. Glenn, M.J. Brienza e M.E. Mack, Proc. IEEE, 59, 2 (1969).
- 21) P.L. Kelley, N.M. Kroll e C.K. Rhodes, Opt. Commun., 16, 172 (1976).
- 22) G.S. James, I. Itzkan, C.T. Pike, R.H. Levy e L. Levin, IEEE J. Quant. Electron., QE-12, 111 (1976).
- 23) A. Ashkin, Phys. Rev. Lett., 24, 156 (1970).
- 24) F.S. Klein e J. Ross, J. Chem. Phys., 63, 4556 (1975).
- 25) K.S. Gochelashvili , N.V. Karlov, A.I. Ovchenkov, A.N. Orlov, R.P. Petrov., Y.N. Petrov e A.M. Prokhovov, Zh. Eksp. Teor. Fiz., 70, 531 (1976).
- 26) W.B. Tiffany, J. Chem. Phys., 48, 3019 (1968).
- 27) R.V. Ambartsumyan, V.P. Kalinin e V.S. Letokhov, ZhETF pisma Red. 13, 305 (1971) [JETP Lett. 13, 217 (1971)].
- 28) I. Nebenzahl e M. Levin, West German Patent n° 2312194, Appl. March 19, 1972, Publ. October 4, 1973.

- 29) L.N. Ivanov e V.S. Letokhov, *Kvantavaya Elektron* (Moscow) 2, 585 (1975) [*Sov. J. Quantum Electron.* 5, 329 (1975)].
- 30) R.V. Ambartsumyan e V.S. Letokhov, Report on Gordon Research Conf. on Physics and Chemistry of Isotopes, Asilomar, California, 1974.
- 31) S.A. Tuccio, J.W. Dubrin, O.G. Peterson e B.B. Snarely, *IEEE J. Quantum Electron* QE-10, 790 (1974).
- 32) E.S. Yeung e C.B. Moore, *Appl. Phys. Lett.*, 21, 109 (1972).
- 33) V.S. Letokhov, *Chem. Phys. Lett.*, 15, 221 (1977).
- 34) E.S. Yeung e C.B. Moore, *J. Chem. Phys.*, 60, 2139 (1974).
- 35) R.V. Ambartsumyan, V.M. Apatin, V.S. Letokhov e I. Mishin, *Kvantovaya Elektron* (Moscow) 2, 337 (1975). [*Sov. J. Quantum Electron*, 5, 191 (1975)].
- 36) R.V. Ambartsumyan, V.S. Letokhov, G.N. Makarov e A.A. Puretskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 211, 365 (1973).
- 37) N. Noguchi e Y. Izawa, Progress Report X, Osaka University (June, 1974), p. 63.
- 38) R.V. Ambartzumian, V.S. Letokhov, E.A. Ryabov e N.V. Chekalin, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* (Russian) 20, 597 (1974) [*Sov. Phys.*, - *JETP Lett.*, 20, 273 (1974)].
- 39) R.V. Ambartzumian, Y.A. Gorokhov, V.S. Letokhov e G.N. Makarov, *ZhETF Pis. Red.* 21, 375 (1975) [*JETP Lett.*, 21, 171 (1975)].
- 40) P.N. Ledebev, *Selected Papers* (in Russian), Gostekhizdat, Moscow-Leningrad (1949).
- 41) A. Bernhardt, D. Duerre, J. Simpson e L. Wood, *Digest of*

Technical Papers presented at Eighth Intern. Quantum Electronics Conf., San Francisco, 1974, publ. by Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, (1974).

- 42) A.F. Bernhardt, Appl. Phys., 9, 19 (1976).
- 43) H. Hartley, A.O. Ponder, E.J. Bowen e T.R. Merton, Philos. Mag. 43, 430 (1922).
- 44) D.D.S. Liu, S. Datta e R.N. Zare, J. Amer. Chem. Soc., 97, 2557 (1975).
- 45) R. Gilbert, J. Chim. Phys. Physicochim. Biol., 60, 205 (1963).
- 46) D. Arnoldi, K. Kaufmann e J. Wolfrum, Phys. Rev. Lett., 34, 1597 (1975).
- 47) R.J. Gordon e M.C. Lin, Chem. Phys. Lett., 22, 262 (1973).
- 48) S.M. Freund e J.J. Ritter, Chem. Phys. Lett., 32, 255 (1975).

CAPÍTULO II

SEPARAÇÃO ISOTÓPICA USANDO ESPECTROSCOPIA STARK LASER

II.1. Introdução

Quatro métodos principais: fotoionização de átomos⁽¹⁾, fotodissociação ou fotopredissociação de moléculas⁽²⁾, fotodeflexão de um feixe atômico ou moléculas⁽³⁾ e fotoaceleração de reações químicas⁽⁴⁾, tem sido propostos e demonstrados para a utilização da excitação seletiva por laser na separação de isótopos. Todos estes métodos requerem que haja coincidência de frequências entre as linhas de laser e uma linha de absorção molecular conveniente, isto permite a excitação exclusiva de uma única espécie isotópica. Muitas vezes, a frequência do laser é somente próxima da ressonância com a molécula isotópica então o grau de enriquecimento isotópico é geralmente governado pela secção relativa de choque de absorção do isótopo à frequência do laser.

Naturalmente, o presente estágio da arte da "Tecnologia Laser" tem mostrado muitas linhas do laser e os progressos em estudos de espectroscopia de alta resolução tem mostrado acuradamente muitas transições moleculares. Contudo, somente um pequeno número de níveis de energia moleculares são encontrados em coincidência com as presentes frequências dos lasers em operação. Evidentemente, isto limita o potencial da utilização do laser para a separação isotópica. Para ultrapassarmos esta barreira podemos: ou estabelecer mais frequências de laser (por exemplo aperfeiçoando a modulação do laser) ou por outro lado podemos

também deslocar os níveis de energia da molécula por vários meios químicos ou físicos. Os métodos mais comumente usados para o deslocamento dos níveis de energia moleculares são: o efeito substitucional, o efeito de solvente, o efeito Zeeman e o efeito Stark.

Neste capítulo, nós propomos um novo método para a separação isotópica usando o laser. Primeiro, nós ilustramos a modulação por efeito Stark e o uso de laser para a excitação seletiva do $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ e $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ usando a linha de $9,4\ \mu$ do laser de CO_2 , para $^{14}\text{NH}_3$ e $^{15}\text{NH}_3$ usando a linha de 10μ do laser de N_2O e para H_2CO e D_2CO usando a linha $5,8\mu$ do laser de CO . Então, nós indicamos o segundo passo da fotoexcitação como aquele que poderá nos levar a preparação isotópica. Finalmente, nós damos a aplicação dos nossos propósitos pela comparação da eficiência de separação com ou sem excitação por laser Stark.

II.2. Métodos

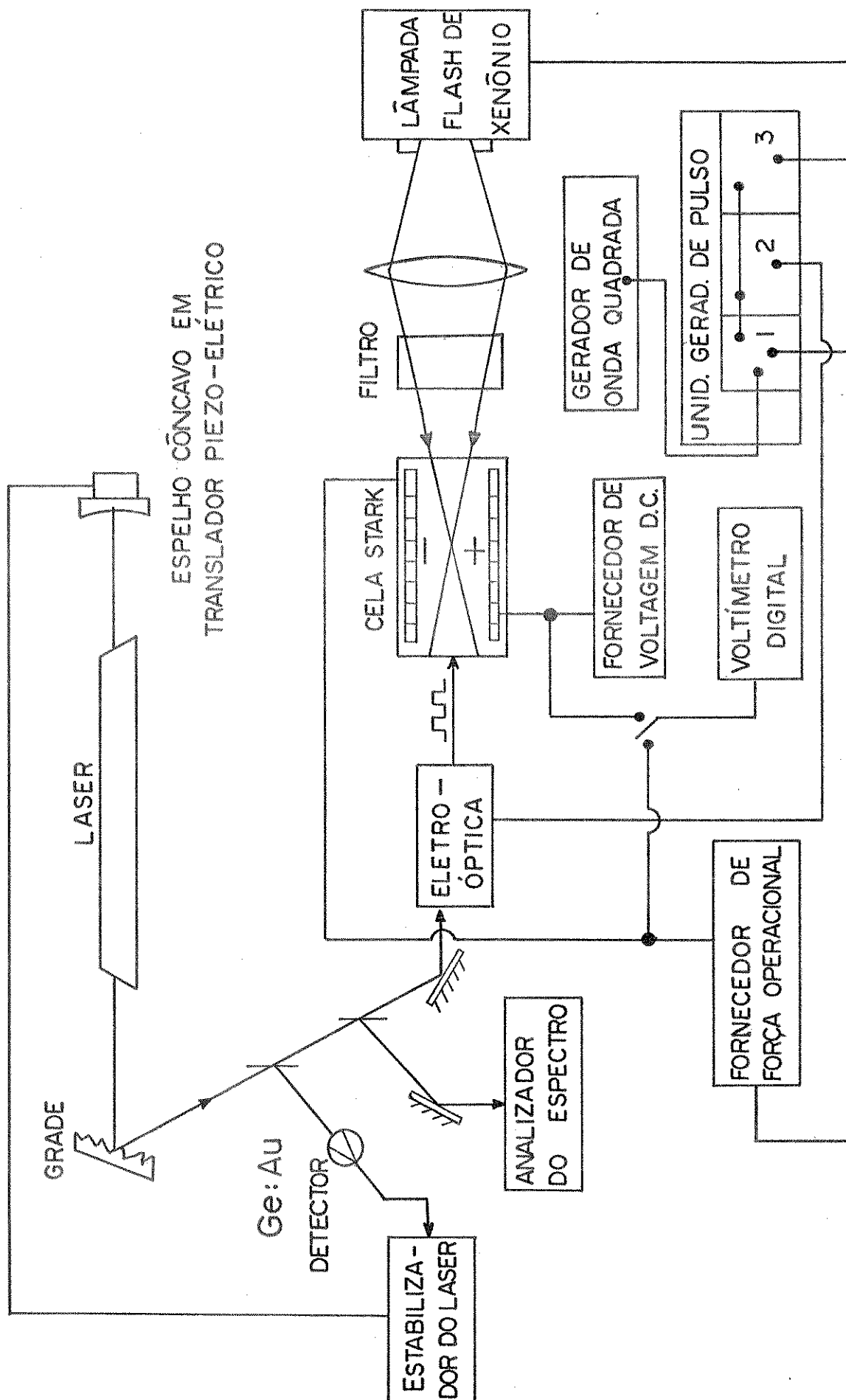
II.2.1. Aparelhos

Um diagrama de blocos da disposição experimental dos aparelhos é mostrada na figura II.1. O laser de CO e os lasers de N_2O e CO_2 são usados para a separação dos isótopos ^2H , ^{13}C e ^{15}N , respectivamente. Um estabilizador piezoelétrico de Lansing é usado para colocar o laser no máximo perfil de ganho. O comprimento de onda do laser pode ser selecionado pela variação do ângulo da grade plana. A frequência desejada do laser é então convenientemente introduzida em um analisador de espectro para a calibração.

A cela de efeito Stark contém dois elétrodos Stark fei

Figura II.1

Uma representação esquemática do arranjo experimental para espectroscopia laser Stark e separação isotópica.



tos de barras de aço inox óticamente planas, que tem dimensões iguais a 40 x 5 x 2 cm. Os eletrodos são separados por alguns espaçadores de quartzo polido com 1 a 2 mm de espessura, e presos por berços de alumínio. Este conjunto é então suspenso no meio da cela de absorção e orientado para que o campo Stark possa ser paralelo ou perpendicular a direção do campo ótico, correspondendo as regras de seleção $\Delta M = 0$ ou $\Delta M = \pm 1$.

O pulso Stark é gerado pela conexão de uma voltagem D.C. fixa a um dos eletrodos e uma fonte de potência "operacional" a outra. A voltagem variável é mudada em ligada e desligada pela primeira unidade de um gerador de pulsos o qual é modulado por um gerador de onda quadrada. Um voltímetro digital é usado para medir a voltagem através dos eletrodos. O pulso de laser é produzido pelo uso de um esquema eletro-ótico o qual é comandado pela segunda unidade do gerador de pulsos. A terceira unidade do mesmo gerador é usada como gatilho da lâmpada de flash de Xe. É importante notar que os pulsos das unidades 1,2 ou 3 do gerador de pulso podem ser mudados para ocorrer simultaneamente ou sequencialmente. Além disto a duração dos pulsos e o intervalo entre eles podem ser ajustados.

II.2.2. Excitação Seletiva e Separação Isotópica

II.2.2.1. H₂CO e D₂CO

As bandas de vibração-rotação do alongamento C=O (ν_2) do H₂CO e do D₂CO próximas de 5,8 μ foram estudadas por Johns e McKellar⁽⁵⁾ usando a técnica de espectroscopia laser Stark. Eles foram capazes de detectar ressonância Stark entre a banda ν_2 do

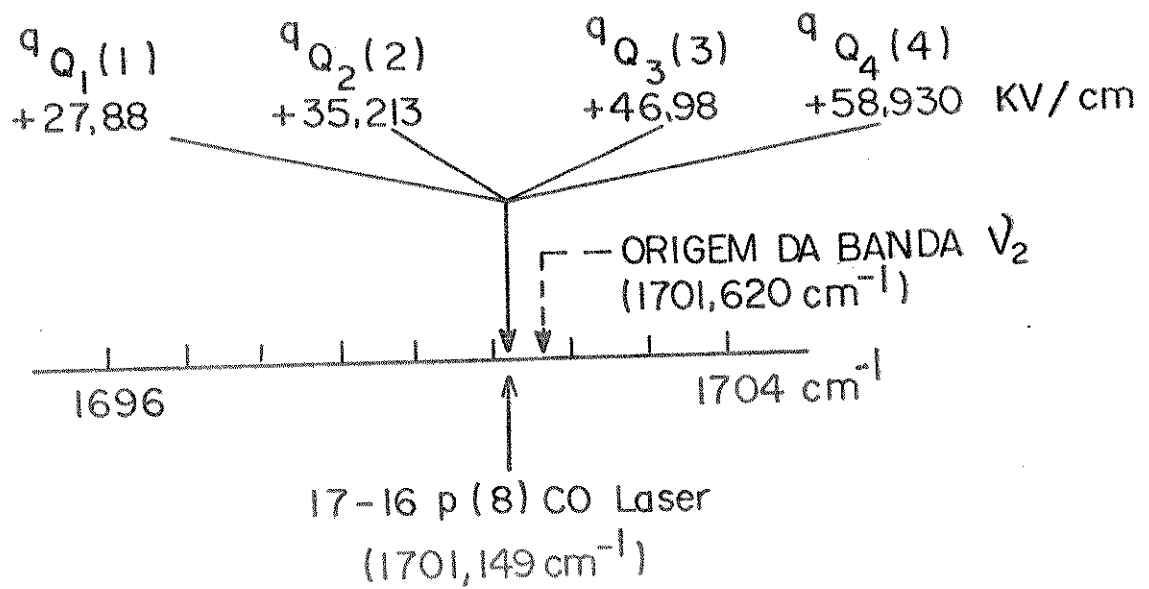
H_2CO e treze linhas do laser de CO que vão desde 1708 a 1765cm^{-1} e entre a banda do D_2CO e 12 linhas do laser de CO que vão desde 1693 a 1712cm^{-1} . Para a presente finalidade de excitação seletiva por laser Stark, as linhas mais interessantes e úteis do laser de CO são as linhas 14-13 ($V' \longleftrightarrow V''$) P(16) a $1746,307\text{cm}^{-1}$ e a linha 17-16 P(8) a $1701,149\text{cm}^{-1}$. A figura II.2 mostra a banda de origem ν_2 do H_2CO (abaixo) e do D_2CO (acima) e o campo Stark requerido para a excitação seletiva. Notaremos que a linha 14 $\longleftrightarrow$ 13 P(16) do laser de CO ocorre juntamente a $0,3\text{cm}^{-1}$ acima da banda de origem ν_2 do H_2CO e por outro lado a outra linha 17-16 P(8) do laser de CO está localizada juntamente a $0,47\text{cm}^{-1}$ abaixo da banda de origem ν_2 do D_2CO . Claramente o ramo Q das transições relativas a baixos valores de J e K assim como as transições $^qQ_1(1)$, $^qQ_2(2)$, $^qQ_3(3)$ e $^qQ_4(4)$ podem ser sucessivamente colocados em ressonância com a linha do laser pelo campo Stark indicado. O campo Stark negativo significa que as transições moleculares tem comprimentos de onda mais baixos do que a linha do laser correspondente. Então se a linha laser e o efeito Stark dados na figura II.2 são convenientes, podemos excitar somente as moléculas de D_2CO ou as moléculas de H_2CO na mistura de formaldeído onde ocorrem em abundância natural.

Os estudos de espectroscopia de alta resolução dos estados eletrônicos excitados singlete e triplete para o D_2CO foram feitos por vários autores⁽⁶⁾. Para o H_2CO , a banda $0,0$ de $\tilde{A}^1A_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$ está localizada a 28.188cm^{-1} , considerando que a transição $\tilde{a}^3A_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$ aparece a 25.194cm^{-1} . O deslocamento isotópico foi igual a: $(\nu_{0,0})_{\text{D}_2\text{CO}} - (\nu_{0,0})_{\text{H}_2\text{CO}} = 113\text{cm}^{-1}$. Recentemente, a fotoquímica vibrônica singlete do formaldeído tem sido extensivamente investigada por Yeung e Moore⁽⁷⁾. Eles encon

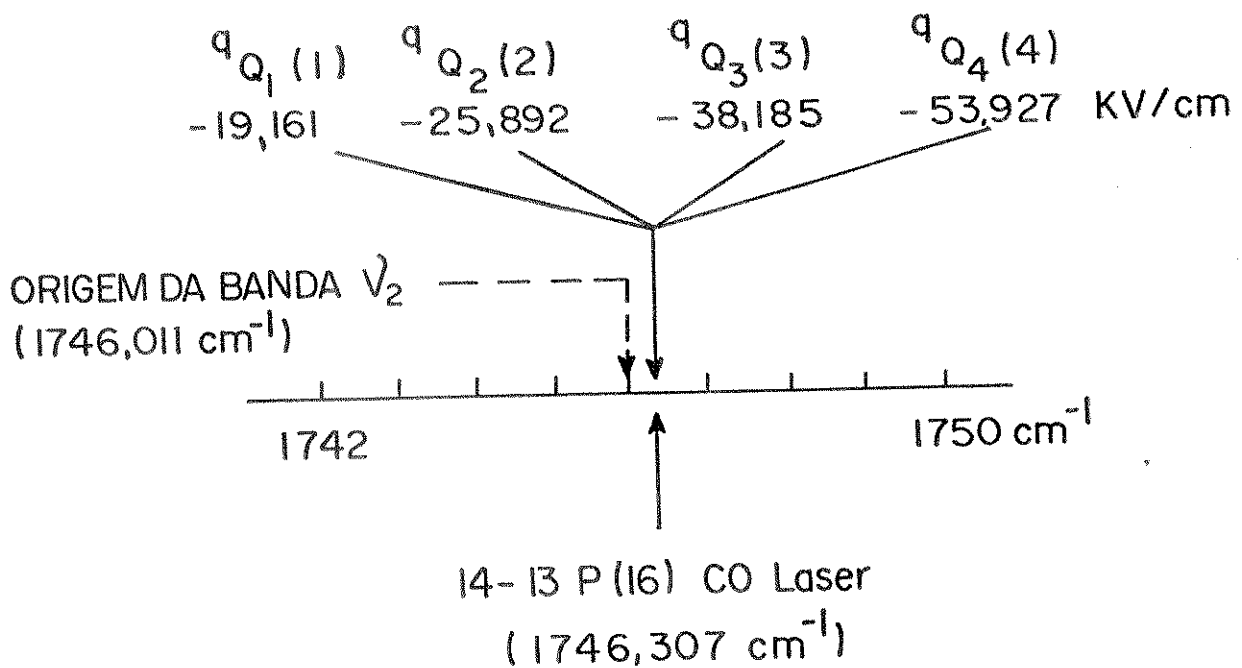
Figura II.2

Origem da banda ν_2 e o diagrama de níveis de energia Stark do D_2CO (acima) e do H_2CO (abaixo).

D₂CO



H₂CO



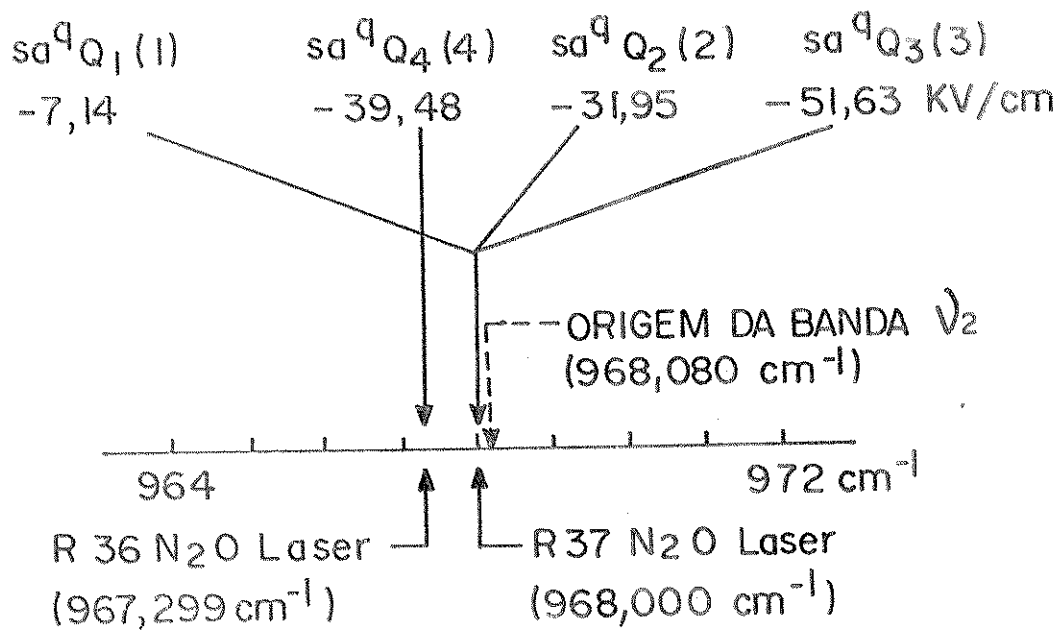
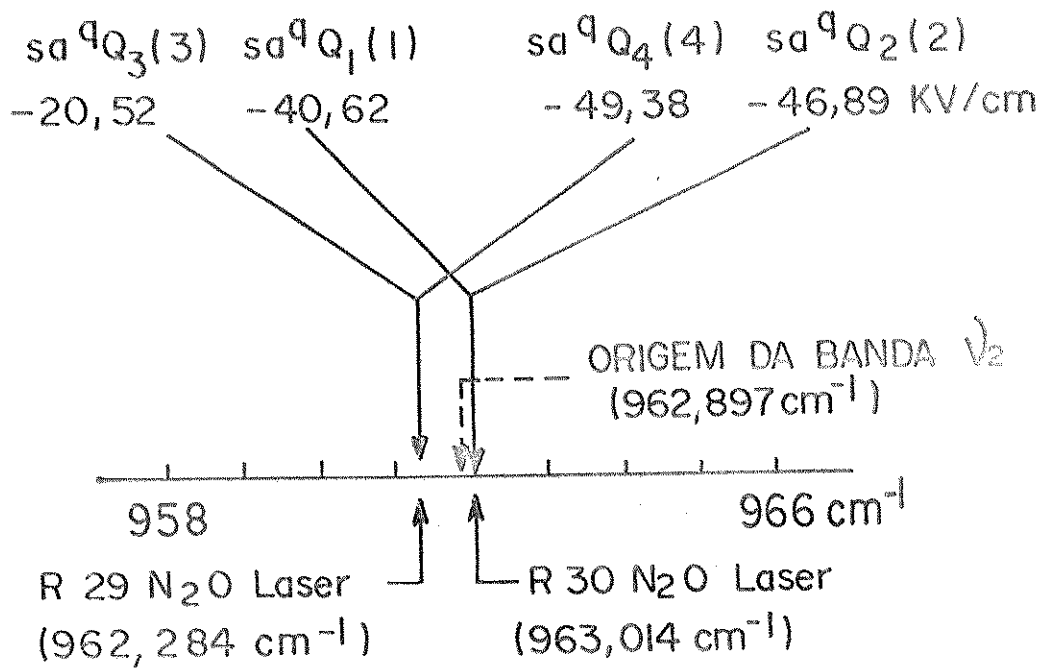
traram uma considerável diminuição do tempo de vida dos estados vibrônicos mais altos, o qual foi atribuído ao efeito de predissociação. Usando este fato, um método direto de fotopredissociação tem sido proposto e demonstrado^(2-a,d,e) para o enriquecimento isotópico. Contudo, nós acreditamos que a máxima seletividade para a separação do ^2H seria conseguida, através da modulação Stark de uma das espécies isotópicas da molécula de formaldeído em ressonância com o campo do laser de CO que é intenso e monocromático, e em seguida excitando o isótopo até o estado vibrônico fotopredissociado usando uma lâmpada de flash ultravioleta equipada de um filtro ($\sim 27.000\text{ cm}^{-1}$ para a excitação singlete e $\sim 24.000\text{ cm}^{-1}$ para a excitação triplete).

II.2.2.2. $^{14}\text{NH}_3$ e $^{15}\text{NH}_3$

Shimizu registrou e analisou⁽⁸⁾ o espectro Stark para o dobramento fora do plano (ν_2) para $^{14}\text{NH}_3$ e $^{15}\text{NH}_3$ pelo laser de $10\text{ }\mu$. Ele modulou o campo Stark e observou ~ 100 coincidências entre as linhas dos lasers de N_2O e CO_2 e as linhas da banda ν_2 ($J \leq 7$) da $^{15}\text{NH}_3$ bem como as da $^{14}\text{NH}_3$. Especialmente duas bandas do ramo Q são encontradas cobertas por 17 linhas (R30 a R37 e P14 a P6) do laser de N_2O e 8 linhas (R8 a R2 e P38 a P32) do laser de CO_2 . Um exemplo de modulação Stark "exata" de excitação ressonante para as moléculas de $^{15}\text{NH}_3$ (acima) e $^{14}\text{NH}_3$ (abaixo) é mostrado na figura II.3. Notamos que o deslocamento Stark da Amônia é devido principalmente à repulsão entre os pares de inversão doublet no estado fundamental e o nível s e a correspondentes níveis individuais simétricos e antisimétricos da superfície de potencial dupla.

Figura II.3

Um exemplo das ressonâncias Stark entre as transições do ramo Q de $^{15}\text{NH}_3$ e $^{14}\text{NH}_3$ e o laser de N_2O .



Os estados eletronicamente excitados da amônia foram examinados por Douglas⁽⁹⁾. A molécula em seus estados eletrônicos excitados mais altos mostra uma geometria planar e o comprimento da ligação N-H muito maior que no estado fundamental. A banda (0,0) da transição eletrônica mais baixa $\tilde{A}^1A_2''(D_{3h}) \leftarrow \tilde{X}^1A_1(C_{3v})$ foi marcado a 46.136 cm^{-1} . Todas as bandas vibrônicas associadas a esta transição aparecem muito difusas indicando que o estado $\tilde{A}^1A_2''(D_{3h})$ está dissociado. Baseado nestas vantagens, um método de fotodissociação de ressonância seletiva "próxima" em duas etapas foi demonstrado para a separação de isótopos de nitrogênio por Ambartsumyan et al^(2-b). Eles usaram um laser de CO_2 P(16) com frequência $\nu_1 = 947,74\text{ cm}^{-1}$ para excitar seletivamente as moléculas e uma frequência de ultravioleta pulsante $\nu_2 = 45.351\text{ cm}^{-1}$ para dissociar seletivamente as moléculas e conseguindo desta forma a separação isotópica. Nós enfatizamos aqui o esquema da ressonância de fotodissociação "exata" em duas etapas o que é simplesmente a substituição do laser de CO_2 pulsante P(16) do processo de Ambartsumyan por um esquema de excitação através de modulação Stark mostrado na figura II.3. A alta eficiência da separação isotópica no nosso método de ressonância "exata" em comparação com aquela que previamente foi chamado de método de excitação "próxima" será discutido na próxima seção.

II.2.2.3. $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ e $^{13}\text{CH}_3\text{F}$

O fluoreto de metila tem sido usado para várias experiências em espectroscopia laser devido a sua coincidência das linhas de transições moleculares muito "próxima" com as linhas

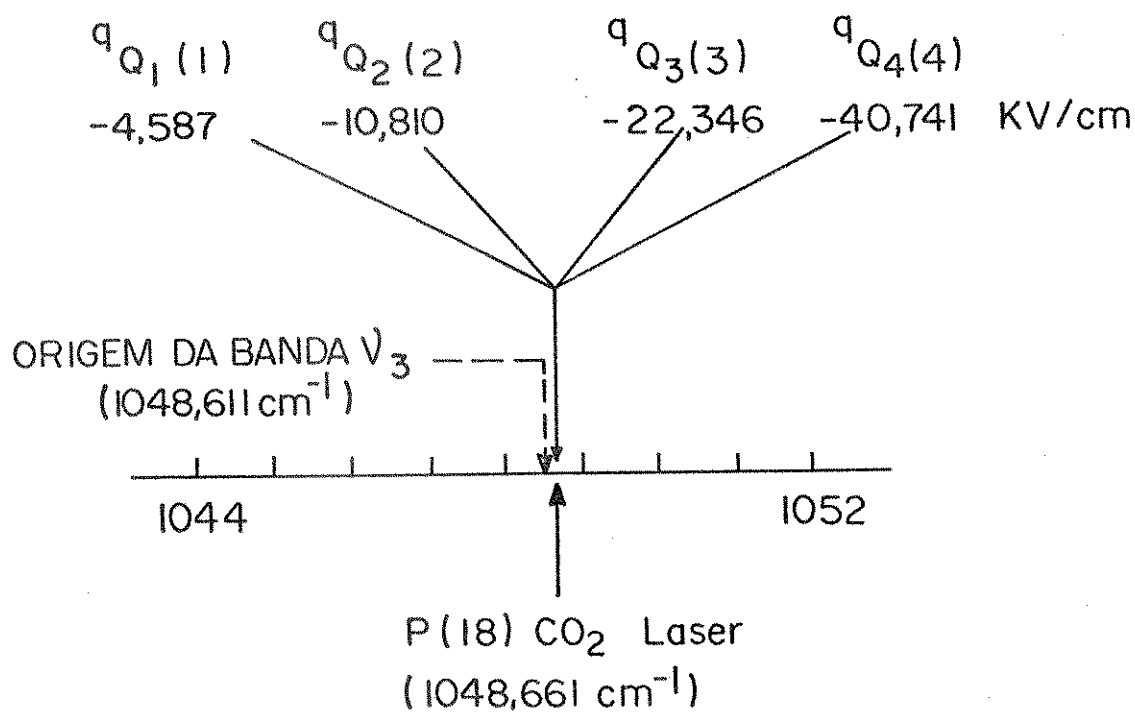
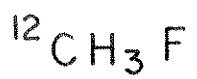
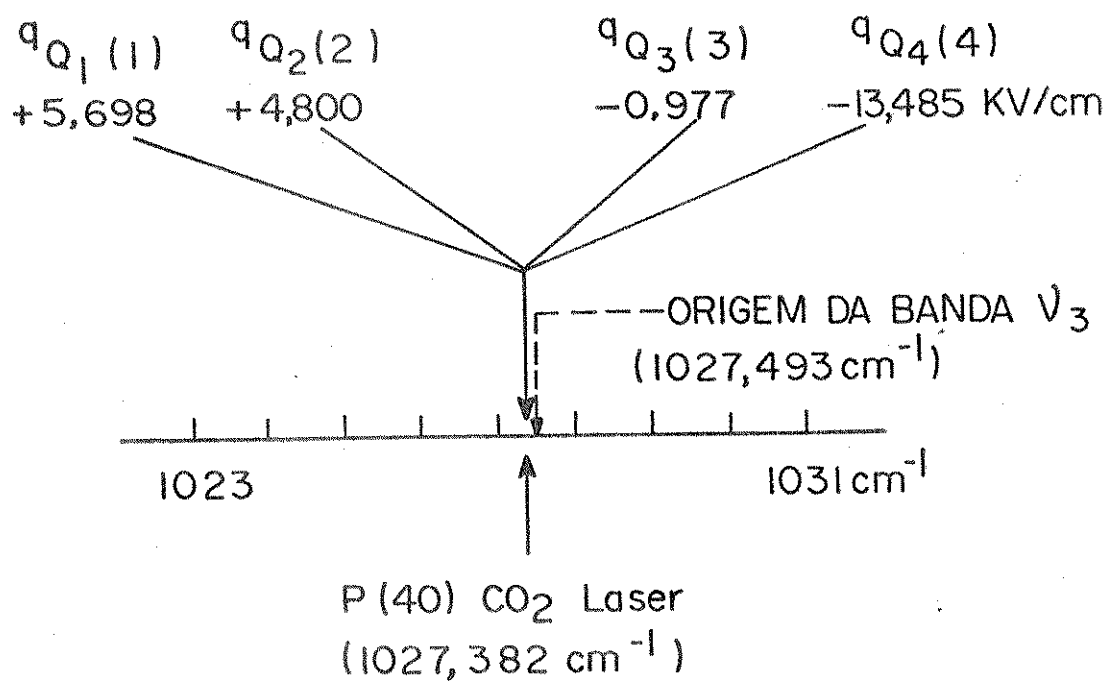
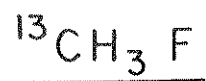
do laser e a sua grande intensidade de absorção. Herlemont et al⁽¹⁰⁾ e Freund e seus colaboradores⁽¹¹⁾ foram os primeiros a realizar espectroscopia laser na região de 10μ para as bandas ν_3 do $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ e $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ usando as linhas do laser de CO_2 , onde o estado ν_3 é totalmente simétrico A_1 correspondendo a vibrações de alongamento C-F. Cerca de 350 linhas de ressonância Stark foram medidas para a banda fundamental ν_3 da molécula do fluoreto de metila. Em particular as linhas P(18) e P(40) do laser de CO_2 foram observadas cobrindo as linhas de baixo valor de J, as linhas do ramo Q das moléculas de $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ e as da $^{13}\text{CH}_3\text{F}$, respectivamente. A figura II.4 dá o campo Stark e a ressonância Stark para as transições $^qQ_1(1)$, $^qQ_2(2)$, $^qQ_3(3)$ e $^qQ_4(4)$. Devido ao fato de que os sinais de ressonância Stark observados para o fluoreto de metila mostram uma grande razão de sinal a ruído, Freund et al⁽¹¹⁾ foram capazes de calcular que o número de moléculas no caminho ótico do laser é menor do que 10^9 . Esta sensibilidade já tinha sido prevista pelas estimações de Shimoda⁽¹²⁾, que havia calculado que o número mínimo de moléculas detectado pela espectroscopia laser é da ordem de 10^6 a 10^2 .

Mostrou-se⁽¹³⁾ que as transições eletrônicas do fluoreto de metila são todas semelhantes as atômicas e podem ser descritas, como estados de Rydberg. Todos os estados estão localizado no ultravioleta no vácuo (VUV). Experimentalmente, isto torna complicado o emprego de um segundo fóton do VUV para excitar ou dissociar as moléculas de CH_3F . Então, um novo processo fotofísico ou fotoquímico, que é diferente ao das seções II.2.2.1 e II.2.2.2, é necessário para a separação isotópica do $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ e $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ ou vice versa.

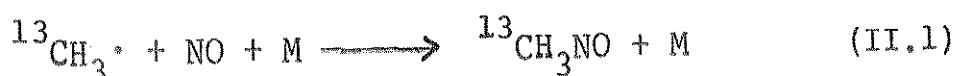
Sugeriu-se^(4-c) que a absorção de múltiplos fótons, da

Figura II.4

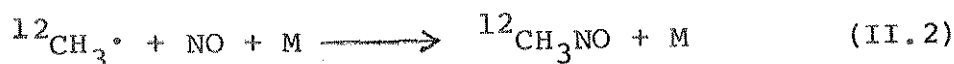
Diagramas de energia Stark para as transições ${}^qQ_1(1)$, ${}^qQ_2(2)$, ${}^qQ_3(3)$ e ${}^qQ_4(4)$ do ${}^{13}\text{CH}_3\text{F}$ e ${}^{12}\text{CH}_3\text{F}$.



radiação do laser de CO_2 , de alta densidade de potência, por moléculas poliatômicas pode levar estas moléculas a elevados estados de excitação ou dissociação. Usando este fato podemos dizer que: quando uma mistura de fluoreto de metila e NO é modulada por efeito Stark para ser ressonante com as linhas do laser de CO_2 , (segundo a figura II.4), radicais livres como $^{13}\text{CH}_3\cdot$, $^{12}\text{CH}_3\cdot$ e $\text{F}\cdot$ são gerados. Então, os radicais metila podem reagir com NO de acordo com as seguintes reações⁽¹⁴⁾.



ou



e os radicais $\text{F}\cdot$:



Na prática, o enriquecimento de isótopos de carbono é alcançado simplesmente pelo desprezo do pulso de ultravioleta vindo da unidade 3 do gerador de pulsos da figura II.1 e pelo uso de um laser pulsante de CO_2 com uma alta potência de foco (da ordem de $p > 10^4 \text{ W/cm}^2$).

II.3. Discussões e Observações

Nós temos ilustrado neste capítulo a aplicabilidade da espectroscopia de laser Stark na separação isotópica do ^{13}C , ^{15}N e ^2H . É necessário enfatizar que há duas vantagens em se usar o presente processo em vez do método previamente proposto: uma é a alta sensibilidade e a outra é a excitação ressonante "exata".

Foi indicado logo atrás que a técnica de laser Stark pode detectar com grande sensibilidade, um número mínimo de moléc^ulas no caminho ótico do laser que pode ser menor do que 10^9 . Se assumirmos que a pressão da amostra na cela de efeito Stark é de 10 torr, e a cela tem 40 cm de comprimento como é dado na figura II.1 e a seção de choque da radiação laser é de $0,02\text{cm}^2$, então o número de moléculas que existem dentro do caminho da radiação pode ser calculado como sendo por volta de $2,5 \times 10^{17}$. Contudo, desde que a abundância natural do $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ no fluoreto de metila, do D_2CO no formaldeído e da $^{15}\text{NH}_3$ na amônia são $1,1 \times 10^{-2}$, $2,35 \times 10^{-8}$ e $3,7 \times 10^{-3}$, respectivamente, sob nossas condições experimentais nós teríamos $2,8 \times 10^{15}$ moléculas de $^{13}\text{CH}_3\text{F}$, $5,9 \times 10^9$ moléculas de D_2CO e $9,3 \times 10^{14}$ moléculas de $^{15}\text{NH}_3$ no caminho ótico do laser, para a separação isotópica do ^{13}C , ^2H e ^{15}N , respectivamente. Em todos os casos, o número de moléculas que existem no caminho ótico do laser é definitivamente maior que o limite de sensibilidade da espectroscopia laser Stark.

Da seção II.2.2 deste capítulo, nós calculamos que a média das diferenças de frequência entre a linha do laser e a linha da transição molecular é de $0,3\text{ cm}^{-1}$. Desde que o tempo de vida típico para uma linha de vibração-rotação é de aproximadamente 10^{-6} seg., então a largura da banda natural desta linha de transição pode ser calculada como aproximadamente $1,6 \times 10^{-5}\text{ cm}^{-1}$. Experimentalmente, o alargamento da linha Doppler para o formaldeído, amônia e fluoreto de metila a temperatura ambiente foi determinada ⁽¹⁵⁾ como sendo $2,4 \times 10^{-3}$, $3,2 \times 10^{-3}$ e $1,2 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Assumindo uma forma Lorentziana para as linhas de transição, a absorção $0,3\text{ cm}^{-1}$ fora do centro é $2,5 \times 10^{-9}$ do poder de absorção no centro da linha. Evidentemen-

te, se usarmos a técnica da modulação Stark usando o laser, obteremos uma excitação ressonante exata, o que nos tornaria capazes de obter um poder de absorção 4×10^8 vezes maior do que aquele que obteríamos sem usar a espectroscopia Stark. Contudo, teríamos também a grande possibilidade de excitar as espécies isotópicas não desejadas dentro desta faixa de espectro de $\pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$.

É importante mencionarmos neste ponto que a fotoquímica de modulação Stark usando laser foi demonstrada por Lin e Porto^(4-a) para a separação isotópica do deutério e para a produção de água pesada. Como foi mostrado, o custo para a produção de D_2O usando espectroscopia laser Stark é muito menor do que os processos eletrólíticos ordinários⁽¹⁶⁾. Os resultados experimentais detalhados para a separação isotópica do ^{13}C , ^{15}N e ^2H serão dados em outra parte.

II.4. Referências

- 1) a) U. Brinkmann, W. Hartig, H. Telle e Walther, Post-Deadline Paper, VII Intl. Quant. Electr. Conf., San Francisco, June 1974.
- b) I. Nebenzahl e M. Leven, German Patent Appl. No. P23 12 1940, March 12, 1973.
- c) S.A. Tuccio, J.W. Dubrin, O.G. Peterson e B.B. Snavely, UCRL Report 75696, June 1974.
- d) R.H. Levy e G.S. Janes, US Patent 3772 519, November 13, 1973.
- 2) a) E.S. Yeung e C.B. Moore, Appl. Phys. Letters, 21, 109 (1972).
- b) R.V. Ambartsumyan, V.S. Lethokov, G.N. Makarov e A. A. Puretskii, Zh ETF Pis. Red., 17, 91 (1973).
- c) S. Rockwood e S.W. Rabideau, Post-Deadline Paper, VIII Intl. Quant. Electr. Conf., San Francisco, June 1974.
- d) J.H. Clark, Y. Hass, P.L. Houston e C.B. Moore, Chem. Phys. Letters, 35, 82 (1975).
- e) John B. Marling, Chem. Phys. Letters, 34, 84 (1975).
- 3) I. Nebenzahl e A. Szöke, Appl. Phys. Letters, 25, 327 (1974).
- 4) a) C.T. Lin e S.P.S. Porto, Convênio CNEN-CTA 103092/74, Brazil, August 1975.
- b) C.T. Lin, Spectrosc. Letters (Special Issue on Chemistry and Lasers, edited by C.P. Kesthelyi, 8(11), (1975).
- c) R.L. Lyman, R.J. Jensen, J. Rink, C.P. Robinson e S.D. Rockwood, Appl. Phys. Letters, 27, 87 (1975).
- d) S.D. Rockwood e J.W. Hudson, Chem. Phys. Letters, 34, 542 (1975).

- e) D.D.S. Liu, S. Datta e R.N. Zare, J. Amer. Chem. Soc., 97, 2558 (1975).
- f) R.M. Hochstrasser e D.S. King, J. Amer. Chem. Soc., 97, 4762 (1975).
- g) M. Lamotte, H.J. Dewey, R.A. Keller e J.J. Ritter, Chem. Phys. Letters, 30, 165 (1975).
- h) S.M. Freund e J.J. Ritter, Chem. Phys. Letters, 32, 255 (1975).
- i) S.W. Mayer, M.A. Kwok, R.W.F. Gross e D.J. Spencer, Appl. Phys. Letters, 17, 516 (1970).
- 5) J.W.C. Johns e A.R.W. McKellar, J. Mol. Spectrosc., 48, 354 (1973).
- 6) D.C. Moule and A.D. Walsh, Chem. Rev. 75, 67 (1975).
- 7) E.S. Yeung e C.B. Moore, J. Chem. Phys., 58, 3988 (1973).
- 8) F. Shimizu, J. Chem. Phys., 52, 3572 (1970); 53 1149 (1970).
- 9) A.E. Douglas, Disc. Faraday Soc., 35, 158 (1963).
- 10) F. Herlemont, J. Lemaire, J. Houriez e J. Thibault, C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. B. 276, 733 (1973).
- 11) S.M. Freund, G. Duxbury, M. Römheld, J.T. Tiedje e T. Oka, J. Mol. Spectrosc., 52, 38 (1974).
- 12) K. Shimoda, Appl. Phys., 1, 77 (1973).
- 13) S. Stokes e A.B.F. Duncan, J. Amer. Chem. Soc., 80, 6177 (1958).
- 14) J. Heicklen e N. Cohen, "Advances in Photochemistry", vol.5, New York, 1968.
- 15) J.W.C. Johns, A.R.W. McKellar, T. Oka e M. Römheld, J. Chem. Phys., 62, 1488 (1975).
- 16) H.S. Taylor, T. Eyring e A.A. Frost, J. Chem. Phys., 1, 823 (1933)

CAPÍTULO III

ANÁLISE DE COORDENADAS NORMAIS E EXCITAÇÃO SELETIVA ISOTOPICAMENTE

III.1. Introdução

Como nós temos demonstrado ⁽¹⁾ no capítulo II, a ressonância exata no pico espectral fornece uma força do oscilador de absorção 4.10^8 vezes maior que a excitação quase ressonante de $0,3 \text{ cm}^{-1}$ fora do centro da banda. Isto indica que uma determinação precisa de energia de transição molecular (frequências rotacional, vibracional e eletrônica) é importante para a fotoquímica isotopicamente seletiva induzida por laser (exceto a separação isotópica usando os processos multifotônicos por laser de alta potência). Na realidade existem ao menos dois fatos experimentais que tornam impossível a atribuição de frequências para espécies isotópicas individuais. Primeiro, as estruturas rotacionais finas para uma molécula de tamanho razoável (especialmente se ela contém átomos pesados) são pouco espaçados resultando em um contorno rotacional largo devido a que a molécula possui um momento de inércia de rotação grande. Quando a largura do contorno rotacional é maior que a separação isotópica entre duas espécies, então a identificação da energia de transição para as duas moléculas isotópicas se torna impossível. Segundo, o espectro obtido para a fase gasosa à temperatura ambiente é frequentemente complicado pelo aparecimento de bandas quentes. Experimentalmente pode-se eliminar facilmente os movimentos rotacionais e as transições das bandas quentes de uma molécula obtendo o espectro à baixa temperatura (método convenciou

nal ou de isolamento em matrizes). Entretanto, as frequências moleculares observadas a temperaturas baixas (fase sólida) estão sempre deslocadas para o azul ou vermelho em relação às da fase gasosa. Além disso não é relevante que se determine as energias moleculares de transição na fase sólida e as empregue na fotoquímica por laser na fase gasosa para separação isotópica.

A incerteza em se selecionar as frequências corretas do laser para a excitação seletiva de uma espécie isotópica é maior quando as espécies possuem um contorno rovibracional não resolvido. Isto pode ser visto nos trabalhos de separação isotópica de boro usando a molécula BCl_3 ⁽²⁻⁶⁾. O espectro infravermelho de modo normal ν_3 (estiramento B-Cl assimétrico) do BCl_3 é composto de duas bandas largas: uma banda na faixa de 920 cm^{-1} a 970 cm^{-1} que é originada das espécies isotópicas do $^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_3$, $^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$, $^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2$ e $^{11}\text{B}^{37}\text{Cl}_3$, a outra banda se estende de 970 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} que envolve as espécies isotópicas $^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}_3$, $^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$, $^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2$ e $^{10}\text{B}^{37}\text{Cl}_3$. Nota-se que todos os trabalhos feitos em fotoquímica isotopicamente seletiva por laser foram feitos ⁽²⁻⁶⁾ usando a linha P(16) ($947,75\text{ cm}^{-1}$) da transição $00^0_1 - 10^0_0$ do laser de CO_2 que excita seletivamente o $^{11}\text{BCl}_3$ e a linha R(30) ($982,13\text{ cm}^{-1}$) do mesmo laser para promover a seletividade do $^{10}\text{BCl}_3$. Devido a natureza larga das bandas espectrais para o BCl_3 , nunca se pode assegurar que a excitação do BCl_3 usando as linhas P(16) e R(30) dará um máximo de eficiência da seletividade. Além disso, Lyman e Rockwood ⁽⁶⁾ mostraram que o fator de separação isotópica para o $^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_3$ e $^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$ é idêntico quando usaram a linha P(20) ($944,21\text{ cm}^{-1}$) de um laser de CO_2 para excitar moléculas, indicando que ambas as espé

cies isotópicas estão localizadas na mesma faixa espectral de frequências e tem a mesma força de oscilador.

A vibração ν_3 (estiramento assimétrico M-F) das moléculas MF_6 (M = S, Se, Te, Mo, W e U) tem o maior deslocamento isotópico⁽⁷⁻¹⁰⁾ dos seus seis modos normais de vibração. Infelizmente as frequências de vibração ν_3 para os MF_6 estão localizadas fora da faixa de frequência de emissão do laser de CO_2 ($900\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$) exceto para o SF_6 . Portanto, para a separação isotópica por laser de Se, Te, Mo, W e U usando o modo normal ν_3 das moléculas MF_6 é geralmente necessário ter o desenvolvimento de uma engenharia precisa de lasers e a construção de novos tipos, tais como sistemas lasers de NH_3 , HF e CF_4 . Sabe-se⁽¹¹⁻¹⁴⁾ que estes sistemas lasers tem potencial de saída e estabilidade menores que os lasers de CO_2 comerciais disponíveis. É mais vantajoso localizar as bandas de combinação das moléculas MF_6 e realizar a separação isotópica induzida por laser usando a excitação seletiva destas bandas de combinação pelo laser de CO_2 .

É possível ainda que nem as frequências fundamentais nem as frequências das bandas de combinação das moléculas MF_6 (exemplo UF_6) coincidem com as frequências do laser de CO_2 . Neste caso poderá ser de interesse realizar a chamada engenharia molecular, tal como a substituição de algum grupo molecular na molécula UF_6 esperando que algumas frequências de vibração das espécies UF_5X (X = grupo substituinte) se deslocariam para a ressonância com as transições do laser de CO_2 .

Tem sido demonstrado^(7-10,15) que cálculos de campos de força podem ser muito úteis na previsão correta de deslocamentos isotópicos e dos modos normais de frequências moleculares.

res. Neste capítulo nós empregamos a análise de coordenadas normais para gerar as frequências vibracionais das moléculas BCl_3 , MoF_6 e UF_6 substituídas isotopicamente e dos modos normais de vibração de UF_5Cl . As frequências calculadas para as moléculas BCl_3 serão usadas para confirmar os resultados experimentais do campo da separação isotópica induzida por laser e sugerir um modo apropriado de seleção de frequência do laser para aumentar a seletividade isotópica do boro e cloro. Os resultados com a molécula MoF_6 nos permitirão sugerir um processo para a separação isotópica do molibdênio usando a excitação seletiva das bandas de combinação do MoF_6 . As frequências vibracionais previstas para as moléculas UF_5Cl demonstrariam a possibilidade do seu uso na obtenção da separação isotópica do urânio usando o laser de CO_2 .

III.2. Método

A análise de coordenadas normais foi realizada usando o método das matrizes $\underline{F}$ e $\underline{G}$ de Wilson. Os programas de computador usados na presente análise são aqueles do tratamento de coordenadas normais de moléculas poliatômicas de Shimanouchi⁽¹⁶⁾ que foram adaptados ao sistema de computador PDP 10 da UNICAMP⁽¹⁷⁾. Nota-se que todos os campos de força podem ser usados para este cálculo, mas os melhores resultados apresentados neste capítulo são com o campo de força de valência.

As coordenadas de simetria vibracionais para moléculas D_{3h} , $^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}_3$, $^{11}\text{B}^{35}\text{BCl}_3$, $^{10}\text{B}^{37}\text{Cl}_3$ e $^{11}\text{B}^{37}\text{Cl}_3$; para moléculas C_{4v} , $^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$, $^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2$, $^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$ e $^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2$; para moléculas O_h , $^{92}\text{MoF}_6$, $^{94}\text{MoF}_6$, $^{95}\text{MoF}_6$, $^{96}\text{MoF}_6$, $^{97}\text{MoF}_6$, $^{98}\text{MoF}_6$, $^{100}\text{MoF}_6$,

$^{234}\text{UF}_6$, $^{235}\text{UF}_6$ e $^{238}\text{UF}_6$ e para moléculas C_{4v} , UF_5Cl foram definidas recentemente^(15,18). As transformações apropriadas entre as coordenadas de simetria vibracionais e as coordenadas internas para moléculas D_{3h} , C_{2v} , O_h e C_{4v} foram publicadas respectivamente por Ladd e col.⁽¹⁹⁾, Wolfram e col.⁽²⁰⁾, Claasen⁽²¹⁾ e Smith e col.⁽²²⁾. Estas transformações juntamente com um conjunto de constantes de força do campo de força de valência são usadas então para construir os elementos da matriz $\underline{F}$ simetrizada para todas as espécies isotópicas moleculares de interesse.

Os valores apropriados para as constantes de força de valência para o BCl_3 ⁽²³⁾, MoF_6 ⁽⁸⁾ e UF_6 ⁽⁹⁾, separadamente foram usados como um conjunto inicial. Todas as constantes de força foram ajustadas usando o método de "Jacobian least squares" para ajustar as frequências calculadas às frequências experimentais (se disponíveis) para $^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}_3$, $^{92}\text{MoF}_6$ e $^{238}\text{UF}_6$. As constantes de força ajustadas foram posteriormente empregadas diretamente para gerar as frequências vibracionais das outras espécies isotópicas das moléculas.

Os elementos da matriz $\underline{G}$ foram computados pelo método dado em Wilson, Decius e Cross⁽²⁴⁾. Os parâmetros estruturais para BCl_3 , MoF_6 e UF_6 foram obtidos respectivamente dos dados de Gregg e col.⁽²⁵⁾, Seip e col.⁽²⁶⁾ e Seip⁽²⁷⁾. É muito importante mencionar que como estamos interessados principalmente nas frequências vibracionais das moléculas BCl_3 , MoF_6 e UF_6 substituídas isotopicamente, as massas atômicas usadas na análise presente são as massas atômicas exatas, isto é:

$^{10}\text{B} = 10,01294$,
 $^{11}\text{B} = 11,00931$, $^{35}\text{Cl} = 34,96885$, $^{37}\text{Cl} = 36,96590$, $^{92}\text{Mo} = 91,9063$,
 $^{94}\text{Mo} = 93,9047$, $^{95}\text{Mo} = 94,9046$, $^{96}\text{Mo} = 95,9046$, $^{97}\text{Mo} = 96,9058$,
 $^{98}\text{Mo} = 97,9055$, $^{100}\text{Mo} = 99,9076$, $^{234}\text{U} = 234,0409$, $^{235}\text{U} = 235,0439$

$^{238}\text{U} = 238,0508$.

Como as moléculas UF_5Cl ainda não foram sintetizadas e estudadas espectroscopicamente, o método de análise de coordenadas normais descrito acima não é aplicado a elas. Entretanto, um estudo detalhado para as frequências vibracionais calculadas e observadas para $\text{SF}_6/\text{SF}_5\text{Cl}$, $\text{SeF}_6/\text{SeF}_5\text{Cl}$, $\text{TeF}_6/\text{TeF}_5\text{Cl}$, $\text{WF}_6/\text{WF}_5\text{Cl}$ foi realizado recentemente⁽¹⁸⁾. Uma relação linear entre as frequências e as matrizes $\underline{F}$ e $\underline{G}$ para cada par de moléculas foi obtida como:

$$\frac{\nu_i(\text{MF}_6)}{\nu_j(\text{MF}_5\text{Cl})} = \frac{\sqrt{F_{ii}}}{\sqrt{F_{jj}}} \cdot \frac{\sqrt{G_{ii}}}{\sqrt{G_{jj}}} \approx \text{const.} \quad (\text{III.1})$$

onde $M = \text{S, Se, Te e W}$. Neste trabalho, esta relação linear foi estendida para o molecular $\text{UF}_6/\text{UF}_5\text{Cl}$ e a constante proporcional foi usada para prever as frequências vibracionais para a molécula UF_5Cl .

III.3. Resultados e Discussões

Em princípio, um conjunto único de constantes de força pode ser obtido quando as frequências vibracionais observadas são medidas com precisão. Na literatura, as frequências vibracionais experimentais para BCl_3 ^(24,28,29), MoF_6 ⁽⁸⁾ e UF_6 ⁽⁹⁾ foram publicadas. Desde que nós desejamos calcular as frequências dos modos normais para as moléculas BCl_3 , MoF_6 e UF_6 substituídas isotopicamente, então nós selecionamos e usamos as frequências dos modos normais que são observadas a partir de estudos espectroscópicos com alta resolução, isto é, as frequências que foram obtidas para as espécies isotópicas $^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}_3$, $^{92}\text{MoF}_6$

e $^{238}\text{UF}_6$ quando disponíveis, ou por outro lado escolhemos os valores comumente aceitos pelos pesquisadores. O conjunto de frequências vibracionais selecionado para o $^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}_3$ foi: $\nu_1 = 474,55 \text{ cm}^{-1}(28)$, $\nu_2 = 474,3 \text{ cm}^{-1}(24)$, $\nu_3 = 993,7 \text{ cm}^{-1}(24)$ e $\nu_4 = 244,0 \text{ cm}^{-1}(29)$; para o $^{92}\text{MoF}_6$ (8) foi: $\nu_1 = 741,8 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 652,0 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 749,5 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4 = 265,7 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_5 = 317 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_6 = 117,0 \text{ cm}^{-1}$ e para o $^{238}\text{UF}_6$ (9) foi: $\nu_1 = 667,0 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 534,0 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 626,0 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4 = 186,0 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_5 = 200 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_6 = 143,0 \text{ cm}^{-1}$. Estas frequências foram usadas para comparar as frequências calculadas para um conjunto final ajustado de constantes de força para $^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}_3$, $^{92}\text{MoF}_6$ e $^{238}\text{UF}_6$.

III.3.1. Frequências Vibracionais para BCl_3 Substituído Isotopicamente

As frequências calculadas para todos os modos normais de vibração das moléculas BCl_3 substituídas isotopicamente estão listadas na Tabela III.1 juntamente com as frequências observadas quando disponíveis (em parenteses). Cada uma das vibrações duplamente degeneradas, ν_3 e ν_4 , se desdobra em vibrações não-degeneradas (ν_3^a e ν_3^b , ν_4^a e ν_4^b) para as espécies isotópicas C_{2v} das moléculas BCl_3 . Obteve-se que as frequências calculadas de todos os modos vibracionais de uma espécie isotópica, bem como cada modo vibracional para todas as moléculas BCl_3 são praticamente os mesmos que os observados experimentalmente, isto é, os valores calculados estão todos dentro dos erros experimentais ($\pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$) das frequências observadas.

A análise de coordenadas normais pode, em princípio, prever as frequências de transição de vibrações moleculares,

Tabela III.1. Frequências (cm⁻¹) calculadas e observadas (em parênteses) das espécies isotópicas do BCl₃.

	ν_1	ν_2	ν_3		ν_4	
			a	b	a	b
$^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}_3$	474,55 (474,55)	474,3 (474,3)	993,7 (993,7)		244,0 (244,0)	
$^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_3$	474,55 (474,55)	454,3 (454,9)	954,4 (954,2)		243,3 (243,0)	
$^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$	470,25 (470,3)	473,9	991,2	993,7	242,2	241,6
$^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$	470,25 (470,3)	453,9	951,8	954,4	241,5	241,0
$^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2$	465,92 (466,05)	473,5	992,4	989,9	239,4	240,1
$^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2$	465,92 (466,05)	453,45	953,1	950,4	238,8	239,5
$^{10}\text{B}^{37}\text{Cl}_3$	461,6 (461,8)	473,2	989,9		237,7	
$^{11}\text{B}^{37}\text{Cl}_3$	461,6 (461,8)	453,1	950,4		237,0	

bem como os deslocamentos das frequências das espécies isotópicas. Nas moléculas BCl_3 , a substituição isotópica do boro não afeta⁽²⁸⁾ a frequência de vibração ν_1 (estiramento simétrico B-Cl). Os valores médios dos deslocamentos isotópicos do boro para as outras vibrações, ν_2 (vibração molecular fora do plano), ν_3 (estiramento assimétrico B-Cl) e ν_4 (deformação do ângulo no plano) das moléculas BCl_3 foram calculados usando $\nu_{10\text{B}^{35}\text{Cl}_3} - \nu_{11\text{B}^{35}\text{Cl}_3}$, $\nu_{10\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}} - \nu_{11\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}}$, $\nu_{10\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2} - \nu_{11\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2}$ e $\nu_{10\text{B}^{37}\text{Cl}_3} - \nu_{11\text{B}^{37}\text{Cl}_3}$. Os valores foram $\Delta\nu_2 = 19,4 \text{ cm}^{-1}$ observado⁽²⁴⁾ e $20,4 \text{ cm}^{-1}$ (calculado); $\Delta\nu_3 = 39,5 \text{ cm}^{-1}$ (observado)⁽³⁰⁾ e $39,4 \text{ cm}^{-1}$ (calculado); e $\Delta\nu_4 = 1,0 \text{ cm}^{-1}$ (observado)⁽²⁴⁾ e $0,65 \text{ cm}^{-1}$ (calculado). Na Tabela III.2 nós listamos os deslocamentos médios das frequências para os isótopos de cloro do BCl_3 que foram computados empregando $\nu_{10\text{B}^{35}\text{Cl}_3} - \nu_{10\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}}$ e $\nu_{11\text{B}^{35}\text{Cl}_3} - \nu_{11\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}}$, $\nu_{10\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}} - \nu_{10\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}}$ e $\nu_{11\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}} - \nu_{11\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2}$, $\nu_{10\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2} - \nu_{10\text{B}^{37}\text{Cl}_3}$ e $\nu_{11\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}} - \nu_{11\text{B}^{37}\text{Cl}_3}$. Foi achado que a frequência vibracional ν_1 dá o maior deslocamento isotópico do cloro que é contrário ao deslocamento isotópico do boro para ν_1 do BCl_3 . Além disso os deslocamentos isotópicos do cloro para $\Delta\nu_3^a$ e $\Delta\nu_3^b$ são também muito grandes. Em todos os casos os deslocamentos isotópicos calculados para o boro e cloro na molécula de BCl_3 estão acordo excelente com aqueles observados experimentalmente. Pode-se notar que os valores experimentais dos deslocamentos isotópicos do cloro para $\Delta\nu_3$ do BCl_3 foram obtidos por Comeford e col.⁽³⁰⁾ com isolamento em matrizes (a 14K ou 20K). Eles publicaram que $\Delta\nu_3^a$ para o $\nu_{10\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}}$

Tabela III.2. Deslocamentos Isotópicos (cm^{-1}) para o Cloro nas Moléculas BCl_3 calculados e Observados (entre parênteses)

	$\text{B}^{35}\text{Cl}_3 - \text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$	$\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl} - \text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2$	$\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2 - \text{B}^{37}\text{Cl}_3$
$\Delta\nu_1$	4,30 (4,25)	4,34 (4,25)	4,36 (4,25)
$\Delta\nu_2$	0,38	0,44	0,31
$\Delta\nu_3$	0,0 (0,0)	- 1,3 (1,4)	2,6 0,0
$\Delta\nu_4$	1,8 2,4	2,8 1,5	1,8 2,4

$\nu_B^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2 = 1,4 \text{ cm}^{-1}$. Entretanto, nossos valores para Δv_3^a

forneem a mesma magnitude mas com sinal negativo.

III.3.2. Frequências Vibracionais dos MoF₆ Substituídos Isotopicamente

As moléculas MoF₆ são uma exceção aos outros hexafluoretos metálicos devido a que o molibdênio tem sete isótopos estáveis na faixa da massa entre 92 e 100 e em abundância de 9% a 24%, de modo que cada banda vibracional consiste a sobreposição de sete bandas isotópicas que podem diferir apreciavelmente em frequência. Além disso a função de partição vibracional do MoF₆ a 300 K é $Z_v = 88^{(8)}$ de modo que somente 1,1% das moléculas estão no estado fundamental a esta temperatura e o espectro é complicado com o problema de bandas quentes comum a todos os hexafluoretos metálicos. Devido a estes dois efeitos as bandas infravermelhas do vapor MoF₆ natural são largas e "featureless", sem qualquer estrutura resolvida que permitiria a determinação dos deslocamentos isotópicos ou das Constantes de Coriolis a partir do contorno da banda.

Na Tabela III.3, nós apresentamos as frequências calculadas e observadas experimentalmente (em parenteses) das moléculas isotópicas MoF₆. Os valores experimentais são disponíveis⁽⁸⁾ somente para as espécies $^{92}\text{MoF}_6$ e $^{100}\text{MoF}_6$. Os resultados calculados mostrados na Tabela III.3 estão em excelente acordo com as frequências observadas para as duas espécies isotópicas.

Desde que o átomo de fluor tem abundância natural do isótopo ^{19}F de 100%, os deslocamentos isotópicos das frequências vibracionais do MoF₆ aparecem exclusivamente da substitui

ção isotópica do átomo central de molibdênio. Como mostrado na Tabela III.3., as frequências dos modos normais de vibração $\nu_1(a_{1g})$, $\nu_2(e_g)$, $\nu_5(f_{2g})$ e $\nu_6(f_{2u})$ não são afetadas pela substituição isotópica do átomo central. Os deslocamentos calculados dos isótopos de molibdênio para $\Delta\nu_3$ são: $^{92}\text{MoF}_6 - ^{94}\text{MoF}_6 = 2,1 \text{ cm}^{-1}$, $^{94}\text{MoF}_6 - ^{95}\text{MoF}_6 = 1,1 \text{ cm}^{-1}$, $^{95}\text{MoF}_6 - ^{96}\text{MoF}_6 = 1,0 \text{ cm}^{-1}$, $^{96}\text{MoF}_6 - ^{97}\text{MoF}_6 = 1,0 \text{ cm}^{-1}$, $^{97}\text{MoF}_6 - ^{98}\text{MoF}_6 = 0,9 \text{ cm}^{-1}$ e $^{98}\text{MoF}_6 - ^{100}\text{MoF}_6 = 1,9 \text{ cm}^{-1}$, isto é, $\Delta\nu_3$ para $^{92}\text{MoF}_6 - ^{100}\text{MoF}_6 = 8,0 \text{ cm}^{-1}$ que está em bom acordo com o valor observado de $8,1 \pm 0,3 \text{ cm}^{-1(8)}$. Analogamente aqueles valores para $\Delta\nu_4$ são: $^{92}\text{MoF}_6 - ^{94}\text{MoF}_6 = 0,8 \text{ cm}^{-1}$, $^{94}\text{MoF}_6 - ^{95}\text{MoF}_6 = 0,4 \text{ cm}^{-1}$, $^{95}\text{MoF}_6 - ^{96}\text{MoF}_6 = 0,4 \text{ cm}^{-1}$, $^{96}\text{MoF}_6 - ^{97}\text{MoF}_6 = 0,4 \text{ cm}^{-1}$, $^{97}\text{MoF}_6 - ^{98}\text{MoF}_6 = 0,4 \text{ cm}^{-1}$ e $^{98}\text{MoF}_6 - ^{100}\text{MoF}_6 = 0,8 \text{ cm}^{-1}$, isto é, $\Delta\nu_4$ para $^{92}\text{MoF}_6 - ^{100}\text{MoF}_6 = 3,2 \text{ cm}^{-1}$ que é comparável ao resultado experimental de $\Delta\nu_4 = 3,0 \pm 0,4 \text{ cm}^{-1(8)}$.

III.3.3. Frequências Vibracionais dos UF_6 Substituídos Isotopicamente e do UF_5Cl

O espectro vibracional e o campo de força do UF_6 foram revistos por Weinstock e Goodman⁽³¹⁾ em 1965. Entretanto, um campo de força quadrático razoável para esta molécula importante só foi estabelecido recentemente por McDowell e col.⁽⁹⁾. Eles reexaminaram as constantes de força para o UF_6 , para o qual obtiveram um espectro na fase vapor em temperaturas reduzidas para suprimir o alargamento por bandas quentes, e combinaram os dados da constante de Coriolis e deslocamento isotópico onde foi possível. Os deslocamentos isotópicos de $^{235}\text{UF}_6 - ^{238}\text{UF}_6$ para $\Delta\nu_3 = 0,65 \pm 0,09 \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta\nu_4 = 0,16 \pm 0,12 \text{ cm}^{-1}$ foram medidos⁽⁹⁾ a 228 K usando uma cela gasosa para temperatura baixa.

No lado esquerdo da Tabela III.4, nós listamos as frequências calculadas e observadas (entre parênteses) dos UF_6 substituídos isotopicamente. O acordo entre os valores experimentais e calculados são excelentes. O deslocamento isotópico calculado para $\Delta\nu_3$ ($^{235}\text{UF}_6 - ^{238}\text{UF}_6$) = $0,6 \text{ cm}^{-1}$ e para $\Delta\nu_4$ ($^{235}\text{UF}_6 - ^{238}\text{UF}_6$) = $0,16 \text{ cm}^{-1}$ praticamente reproduzem valores experimentais.

UF_5Cl tem uma simetria molecular C_{4v} . O diagrama de correlação para os modos normais de vibração das moléculas C_{4v} (UF_5Cl) e O_h (UF_6) foi publicado por Hollaway e col.⁽³²⁾. Usando este diagrama, existem onze modos normais de vibração para o UF_5Cl ao invés dos seis modos normais de vibração para o UF_6 que estão correlacionados na Tabela III.4. Na última coluna da Tabela III.4, nós damos as frequências preditas para o UF_5Cl .

III.4. Observações

Aplicação de lasers na fotoquímica isotopicamente seletiva e de ligações químicas específicas é considerada um dos desenvolvimentos científicos mais excitantes dos anos recentes. O objetivo principal do estudo presente é testar e ver se a análise de coordenadas normais pode ou não ser útil no campo da fotoquímica induzida por laser seletiva isotopicamente. Como nós discutimos anteriormente, a determinação precisa da energia de transição para um estado molecular apropriado (gasoso, líquido e sólido) é muito importante nos processos da excitação seletiva, isto é, não é relevante que se obtenha a fotoquímica seletiva induzida por laser na fase gasosa pelo uso das frequências moleculares observadas em matrizes sólidas. Como um exemplo, Loewenschuss estudou⁽²⁸⁾ o espectro Raman com alta resolu

Tabela III.4. Frequências (cm^{-1}) dos UF_6 substituídos isotopicamente e do UF_5Cl calculadas e observadas (entre parênteses)

O_h	$^{234}\text{UF}_6$	$^{235}\text{UF}_6$	$^{238}\text{UF}_6$	C_{4v}	UF_5Cl
ν_1 (a_{1g})	667,0	667,0	667,0	ν_2 (a_1)	641,7
ν_2 (e_g)	534,0	534,0	534,0 (534,0)	ν_4 (a_1) ν_5 (b_1)	321,6 514,6
ν_3 (f_{1u})	626,8	626,6	626,0 (626,0)	ν_1 (a_1) ν_8 (e)	596,3 598,0
ν_4 (f_{1u})	186,1	186,06	185,8 (186,0)	ν_3 (a_1) ν_9 (e)	183,8 185,7
ν_5 (f_{2g})	200,0	200,0	200,0 (200,0)	ν_7 (b_2) ν_{10} (e)	200,4 167,8
ν_6 (f_{2u})	143,1	143,1	143,1 (143,0)	ν_6 (b_1) ν_{11} (e)	219,1 252,8

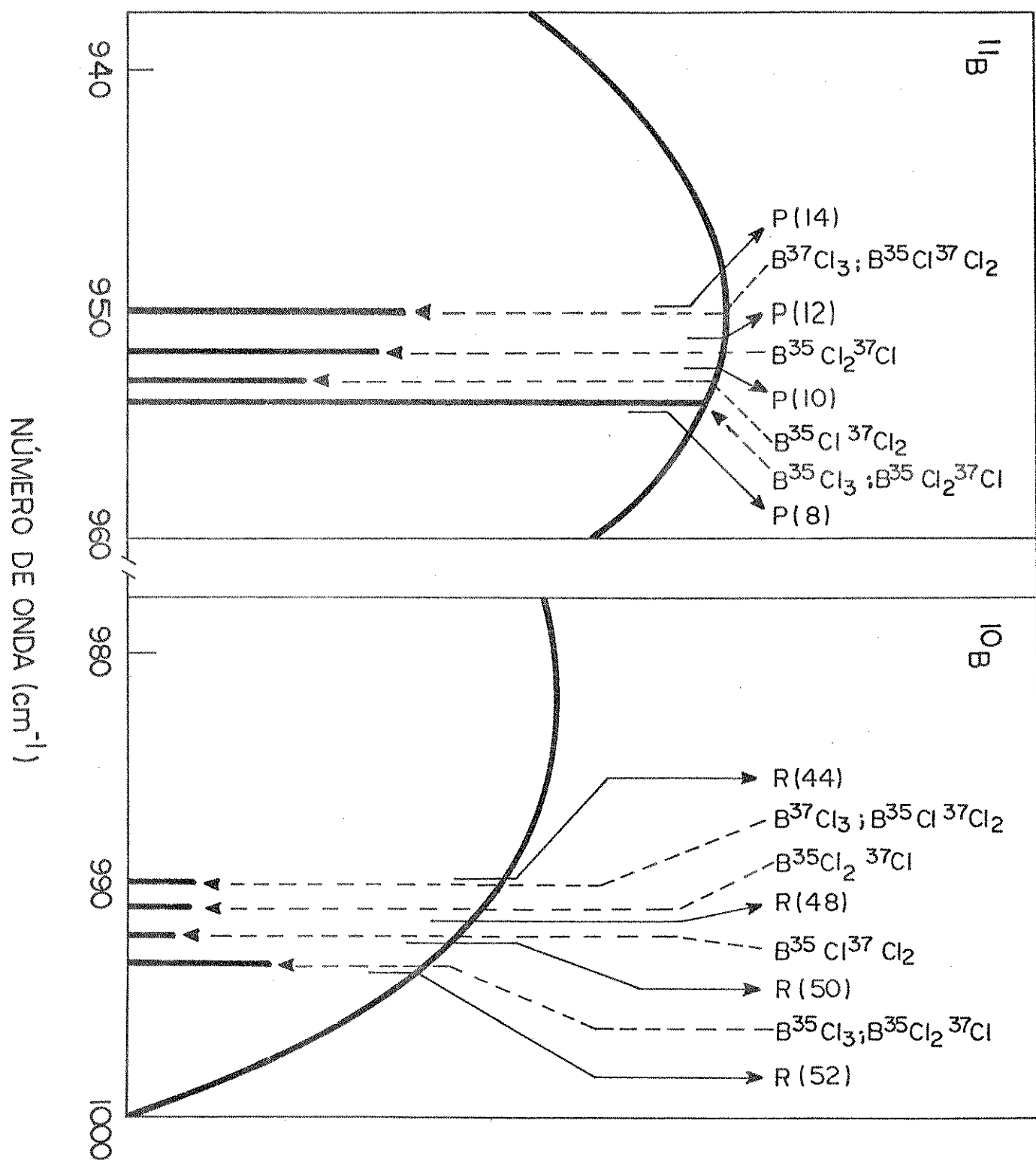
ção para a banda ν_1 do BCl_3 em sólido (80 K), no líquido em duas temperaturas (173 e 295 K) e no vapor (295 K). As frequências vibracionais observadas para os componentes isotópicos em ν_1 do BCl_3 em vários estados moleculares também foram publicadas na Tabela I da referência 28. Nota-se que os deslocamentos de frequências do vapor (295 K) ao sólido (80 K) para a vibração ν_1 do BCl_3 são $\Delta\nu_{\text{B}^{35}\text{Cl}_3} = 1,37 \text{ cm}^{-1}$; $\Delta\nu_{\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}} = 1,42 \text{ cm}^{-1}$; $\Delta\nu_{\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2} = 1,75 \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta\nu_{\text{B}^{37}\text{Cl}_3} = 1,75 \text{ cm}^{-1}$. Estas diferenças são de 10 a 20 vezes maiores que as diferenças de frequências ($\pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$) entre nossos valores calculados e as frequências experimentais.

A fotoquímica seletiva por laser do BCl_3 para a separação isotópica do boro foi publicada por nós^(2,3) e por outros⁽⁴⁻¹⁰⁾. Todos os experimentos foram feitos usando a linha de $10,55 \text{ }\mu\text{m}$ P(16) (da banda $00^0_1 - 10^0_0$) do laser de CO_2 para excitar seletivamente o $^{11}\text{BCl}_3$ e a linha $10,18 \text{ }\mu\text{m}$ R(30) da mesma transição do laser de CO_2 para promover a seletividade do $^{10}\text{BCl}_3$. A linha P(16) do laser de CO_2 corresponde a $947,75 \text{ cm}^{-1}$ e a linha R(30) se iguala a $982,13 \text{ cm}^{-1}$. Quando se examina a Tabela III.1 se observa que a linha P(16) tem uma frequência mais baixa que aquela para excitação da vibração ν_3 de qualquer espécie isotópica do $^{11}\text{BCl}_3$. Além disso, a linha R(30) também tem a sua frequência mais baixa que aquela para promover a seletividade isotópica individual do $^{10}\text{BCl}_3$. A figura III.1 mostra uma porção do espectro expandido para a banda ν_3 do BCl_3 (esquerda, $^{11}\text{BCl}_3$ e direita $^{10}\text{BCl}_3$). Sob o espectro observado na Figura III.1 nós esquematizamos um espectro de picos de todas as espécies do BCl_3 que foram simuladas na análise de coordenadas

Figura III.1

Espectro de absorção (acima) e de picos (abaixo) do modo ν_3 do BCl_3 , (esquerda: $^{11}\text{BCl}_3$, direita: $^{10}\text{BCl}_3$), na região de emissão do laser de CO_2 . As frequências do espectro de picos foi obtida pela análise de coordenadas normais e suas intensidades relativas calculadas supondo boro e cloro em abundância natural e normalizados com respeito a $I_{^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_3} + I_{^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}} = 100$.

INTENSIDADE RELATIVA



normais. As linhas correspondentes do laser que poderiam ser usadas para a fotoquímica isotopicamente seletiva por laser do BCl_3 também estão mostradas. Um exame cuidadoso da Figura III.1 mostra que as linhas P(16) e R(30) do laser de CO_2 usadas nos experimentos anteriores são, de fato, somente uma excitação "arbitrária" do máximo do contorno da banda rotacional mas não uma excitação "seletiva" de cada molécula individual isotópica do BCl_3 . Idealmente, as linhas "ressonantes" ou "quase-ressonantes" do laser de CO_2 para a separação isotópica do $^{11}\text{B}^{37}\text{Cl}_3$, $^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_3$, $^{10}\text{B}^{37}\text{Cl}_3$ e $^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}_3$ são P(14), P(8), R(44) e R(52) respectivamente.

Um outro aspecto importante que resulta da análise presente é que as espécies isotópicas do $^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}_3$ (ν_3) e $^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$ (ν_3^b) tem a mesma frequência vibracional em $993,7 \text{ cm}^{-1}$ e similarmente as espécies $^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_3$ (ν_3) e $^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$ (ν_3^b) estão ambas localizadas a $954,4 \text{ cm}^{-1}$. Estas previsões concordam muito bem com os resultados experimentais de Lyman e col.⁽⁶⁾ onde o parâmetro β para o enriquecimento isotópico para a razão de $^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_3$ e $^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$ foi observado como sendo a unidade quando o laser de CO_2 opera na linha P(20).

Diferentemente do BCl_3 , os modos ν_3 e ν_4 das moléculas MoF_6 tem frequências muito baixas para se conseguir a fotoquímica seletiva por laser para a separação isotópica do molibdênio. Entretanto, a Tabela III.3 mostra que as bandas de combinação $\nu_2 + \nu_4 = 919,7 \text{ cm}^{-1} - 914,7 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_3 + \nu_5 = 1066,5 \text{ cm}^{-1} - 1058,4 \text{ cm}^{-1}$ estão ambas localizadas na região de variação de frequências do laser de CO_2 . Como discutido na secção III.3.2, os deslocamentos sucessivos dos isótopos de molibdênio envolvendo os modos ν_3 e ν_4 do MoF_6 parecem grandes o suficiente para a excitação seletiva por laser. De fato, Freund e

Lyman⁽³³⁾ demonstraram experimentalmente que quando o MoF_6 a pressão baixa (≤ 1 torr) é irradiado com pulsos do laser de CO_2 na faixa de frequências próximas ao centro da banda fraca de combinação, uma reação seletiva isotopicamente é induzida. A seletividade é pequena mas significativa.

Nenhuma frequência vibracional envolvendo os modos ν_3 e ν_4 do UF_6 bem como seus sobretons e bandas de combinação ocorrem dentro da faixa de variação do laser de CO_2 . Desde que o efeito da substituição molecular pode, em princípio, deslocar a frequência vibracional e reduzir a simetria molecular (isto é, aumentar a atividade vibracional), então analogamente as bandas de combinação observadas, $\nu_3 + \nu_5$ e $\nu_2 + \nu_4$ no MoF_6 , as bandas de combinação feitas entre as vibrações ν_1 , ν_8 , ν_7 e ν_{10} e também entre as transições de ν_4 , ν_5 , ν_3 e ν_9 no UF_5Cl poderiam aparecer no seu espectro vibracional. Estas bandas, como mostrado na Tabela III.4, teriam suas transições na faixa de frequências do laser de CO_2 , e assim poderiam ser empregadas na separação isotópica do urânio com o laser de CO_2 . Experimentalmente a separação isotópica do urânio com o laser de CO_2 foi publicada⁽³⁴⁾ para o $\text{U}(\text{OCH}_3)_6$ (a substituição por $-\text{OCH}_3$ do UF_6). O fator de separação isotópica do ^{235}U observado no processo de fotoquímica por laser em uma única etapa foi de 1,023 que é aproximadamente dez vezes maior que em uma única etapa no processo típico de difusão gasosa ($\beta = 1,002$)⁽³⁵⁾.

III.5. Referências

- 1) C.T. Lin, Spectrosc. Letters, 9(9), 615 (1976).
- 2) C.T. Lin, T.D.Z. Atvars e F.B.T. Pessine, J. Appl. Phys., 48, 1720 (1977).
- 3) C.T. Lin e T.D.Z. Atvars, J. Chem. Phys., 68, 4233 (1978).
- 4) R.V. Ambartzumian, N.V. Chekalin, V.S. Doljikov, V.S. Letokhov e E.A. Ryabov, Chem. Phys. Lett., 25, 515 (1974).
- 5) S.M. Freund e J.J. Ritter, Chem. Phys. Lett., 32, 255 (1975).
- 6) J.L. Lyman e S.D. Rockwood, J. Appl. Phys., 47, 595 (1976).
- 7) R.S. McDowell, J.P. Aldridge e R.F. Holland, J. Phys. Chem., 80, 1203 (1976).
- 8) R.S. McDowell, R.J. Sherman, L.B. Asprey e R.C. Kennedy, J. Chem. Phys., 62, 3974 (1975).
- 9) R.S. McDowell, L.B. Asprey e R.T. Paine, J. Chem. Phys., 61(9), 3571 (1974).
- 10) S. Abramowitz e I.W. Levin, Inorg. Chem., 6(3), 538 (1967).
- 11) J.J. Tiee e Curt Wittig, Appl. Phys. Letters, 32, 236 (1978).
- 12) J.J. Tiee e Curt Wittig, Opt. Commun., 27, 377 (1978).
- 13) P. Rabinowitz, A. Stein e A. Kaldov, Opt. Commun., 27, 381 (1978).
- 14) R.A. Lucht, J.S. Beardall, R.C. Kennedy, G.W. Sullivan e J.P. Rink, Opt. Lett., 4, 216 (1979).
- 15) C.T. Lin e T.D.Z. Atvars, Spectrosc. Letters, 13, 167 (1980).
- 16) T. Shimanouchi, "Computer Programs for Normal Coordinate Treatment of Polyatomic Molecules", The University of Tokio, 1968.

- 17) Y. Hase, "Programa para a Análise de Coordenadas Normais", UNICAMP, 1977.
- 18) T.D.Z. Atvars, "Tese de Doutorado", UNICAMP, 1981.
- 19) J.A. Ladd, W.J. Orville-Thomas e B.C. Cox, *Spectrochim. Acta*, 19, 1911 (1963).
- 20) Thomas Wolfram, C.D. Bass, Roger E. DeWames e L. Lyndes, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 201 (1966).
- 21) H.H. Claassen, *J. Chem. Phys.*, 30, 968 (1959).
- 22) D.F. Smith e G.M. Begun, *J. Chem. Phys.*, 43, 2001 (1965).
- 23) P. Lindeman e M.K. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 24, 242 (1956).
- 24) E.B. Wilson, J.C. Decius e P.C. Cross, "Molecular vibrations", McGraw-Hill, New York, 1955.
- 25) A.H. Gregg, G.C. Hampson, G.I. Jenkins, P.L.F. Jones e L.E. Sutton, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 852 (1937).
- 26) H.M. Seip e R. Seip, *Acta Chem. Scand.*, 20, 2698 (1968).
- 27) H.M. Seip, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1955 (1965).
- 28) A. Loewenschuss, *Spectrochim. Acta*, 31A, 679 (1975).
- 29) T. Wentink Jr. e V.H. Tiensuu, *J. Chem. Phys.*, 28, 827 (1958).
- 30) J.J. Comeford, S. Abramowitz e I.W. Levin, *J. Chem. Phys.*, 43, 4536 (1965).
- 31) B. Weinstock e G.L. Goodman, *Adv. Chem. Phys.*, 9, 169 (1965).
- 32) J.H. Halloway, H. Selig e H.H. Claassen, *J. Chem. Phys.*, 54(10), 4305 (1971).
- 33) S.M. Freund e J.L. Lyman, *Chem. Phys. Letters*, 55, 435 (1978).

- 34) S.S. Miller, D.D. Deford, T.J. Marks e E. Weitz, J. Amer. Chem. Soc., 101, 1036 (1979).
- 35) A.S. Krass, Science, 196, 721 (1977).

CAPÍTULO IV

EXCITAÇÃO DO ESTADO METAESTÁVEL MOLECULAR E SEPARAÇÃO DE ISÓTOPOS

IV.1. Introdução

O esforço de pesquisa no campo da tecnologia do laser⁽¹⁻⁵⁾ permite-nos a possibilidade da separação isotópica via laser. Foram propostos dois métodos gerais de enriquecimento isotópico com laser^(6,7); um separa fisicamente as espécies isotópicas excitadas ou ionizadas, o outro excita seletivamente uma espécie isotópica, que é então, coletada através de uma reação química da mesma no estado excitado. Em princípio, no processo fotoquímico, pode-se excitar seletivamente uma dada espécie isotópica a um único nível de energia de seu estado eletrônico, vibracional, rotacional ou mesmo a um estado nuclear hiperfino, a qual reage em seguida com uma outra substância que tenha sido previamente adicionada ao sistema. O estado de excitação seletiva depende da disponibilidade de um grande deslocamento isotópico e de sua reatividade fotoquímica.

Experimentalmente, embora a separação fotofísica⁽⁸⁻¹³⁾ tenha sido feita em laboratório, acreditamos⁽¹⁴⁾ que o processo fotoquímico será o único a produzir separação isotópica em larga escala. Recentemente tem sido levado a efeito, para a separação de isótopos, uma reação fotoquímica entre espécies isotópicas excitadas, respectivamente, eletrônica e vibracionalmente e um reagente adicionado ao sistema⁽¹⁴⁻¹⁸⁾. Entretanto, a eficiência do processo de enriquecimento isotópico foi, de modo geral, muito baixa. Em todos estes experimentos foi indicado ha

ver um processo de transferência resonante de energia da espécie isotópica excitada seletivamente a outra espécie isotópica não desejada.

Neste capítulo, nós examinaremos os estados da excitação seletiva com laser, os estados de reatividade fotoquímica e a informação cinética dos estados reativos para a molécula de tiofosfênio. Os estados nos quais estamos interessados são os de configuração n, π^* das transições triplete $\tilde{a}^3A_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$ e singlete $\tilde{A}^1A_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$. Os resultados indicam que o fator de enriquecimento isotópico é, no mínimo, $2,5 \times 10^3$ vezes maior para a excitação seletiva ao triplete (T_1) que ao singlete (S_1).

IV.2. Preparação do Estado Fotoquímico

As análises vibrônicas de alta resolução para as transições $\tilde{A}^1A_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$ e $\tilde{a}^3A_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$ da molécula de tiofosfênio foram feitas por Brand et al⁽²⁰⁾ e por Moule e col.⁽²¹⁾, respectivamente. A origem do primeiro sistema espectral ($S_1 \leftarrow S_0$) se encontra próximo de $5340 \text{ \AA}$, enquanto o sistema da segunda banda ($T_1 \leftarrow S_0$) está próximo a $5700 \text{ \AA}$. As bandas de ambas as transições no tiofosfênio mostram que os deslocamentos isotópicos dos átomos de cloro ($CS^{35}Cl_2$, $CS^{35}Cl^{37}Cl$ e $CS^{37}Cl_2$) são aproximadamente $4-6 \text{ cm}^{-1}$ para as bandas vibrônicas que envolvem o estiramento C-Cl e os modos de deformação $\angle ClCCl$.

Comparando as intensidades das bandas selecionadas $S_1 \leftarrow S_0$ e $T_1 \leftarrow S_0$ em suas regiões de recobrimento espectral, Moule et al⁽²¹⁾ foram capazes de obter a força do oscilador do sistema singlete-triplete relativo ao correspondente sistema singlete-singlete para a molécula de tiofosfênio. A razão ob

servada da força do oscilador é $f(\tilde{a}^3A_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1) / f(\tilde{A}^1A_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1) = 1/6,0$ onde as forças do oscilador observadas são $f(\tilde{a}^3A_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1) = 2,0 \times 10^{-5}$ e $f(\tilde{A}^1A_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1) = 1,2 \times 10^{-4}$. O alto valor $f = 2,0 \times 10^{-5}$, observado para a transição $T_1 \leftarrow S_0$ é atribuído a grande magnitude do elemento matricial de um centro do acoplamento spin-órbita entre os estados $\tilde{a}^3A_2(\pi^*, n)$ e $\tilde{A}^1A_2(\pi^*, \pi)$. Isto significa que o estado fotoquímico para um isótopo específico de cloro na molécula de tiofosfênio pode ser facilmente preparado no estado eletrônico $\tilde{a}^3A_2$ como no $\tilde{A}^1A_2$ usando-se um laser modulável do corante rodamina 6G, bombeado por um laser de nitrogênio.

IV.3. Reatividade Fotoquímica para um Estado Eletrônico Seletivamente Excitado

É conhecido⁽²¹⁻²⁶⁾ que carbonilas e tiocarbonilas reagem fotoquimicamente com um sistema insaturado como, por exemplo, dietoxietileno. Acredita-se que o processo fotoquímico primário destas espécies envolva a configuração triplete n, π^* de menor energia dos carbonilas e tiocarbonilas. Isto se deve ao fato de que o mecanismo de adição destes compostos, a olefinas substituídas requer um intermediário biradical.

Segundo a teoria simples de orbitais moleculares, é nula a probabilidade de um mesmo orbital conter dois elétrons desemparelhados, sendo, porém, finita quando o orbital contém dois elétrons emparelhados. Deste modo os elétrons tendem a estar mais separados no estado triplete que no singlete correspondente. Considerações teóricas desta espécie não predizem grande diferença nos comportamentos químicos entre os estados exci

tados singlete e triplete de menor energia. Entretanto, pode resultar uma diferença maior na reatividade química devido ao tempo de vida mais longo no estado excitado triplete relativamente ao singlete excitado. Quando todos os outros fatores são mantidos iguais, o estado triplete tem maior oportunidade de reagir, desde que ele persiste e retém sua energia de excitação por mais tempo.

IV.4. Modelo Cinético para Reação Fotoquímica Seletiva Usando Laser

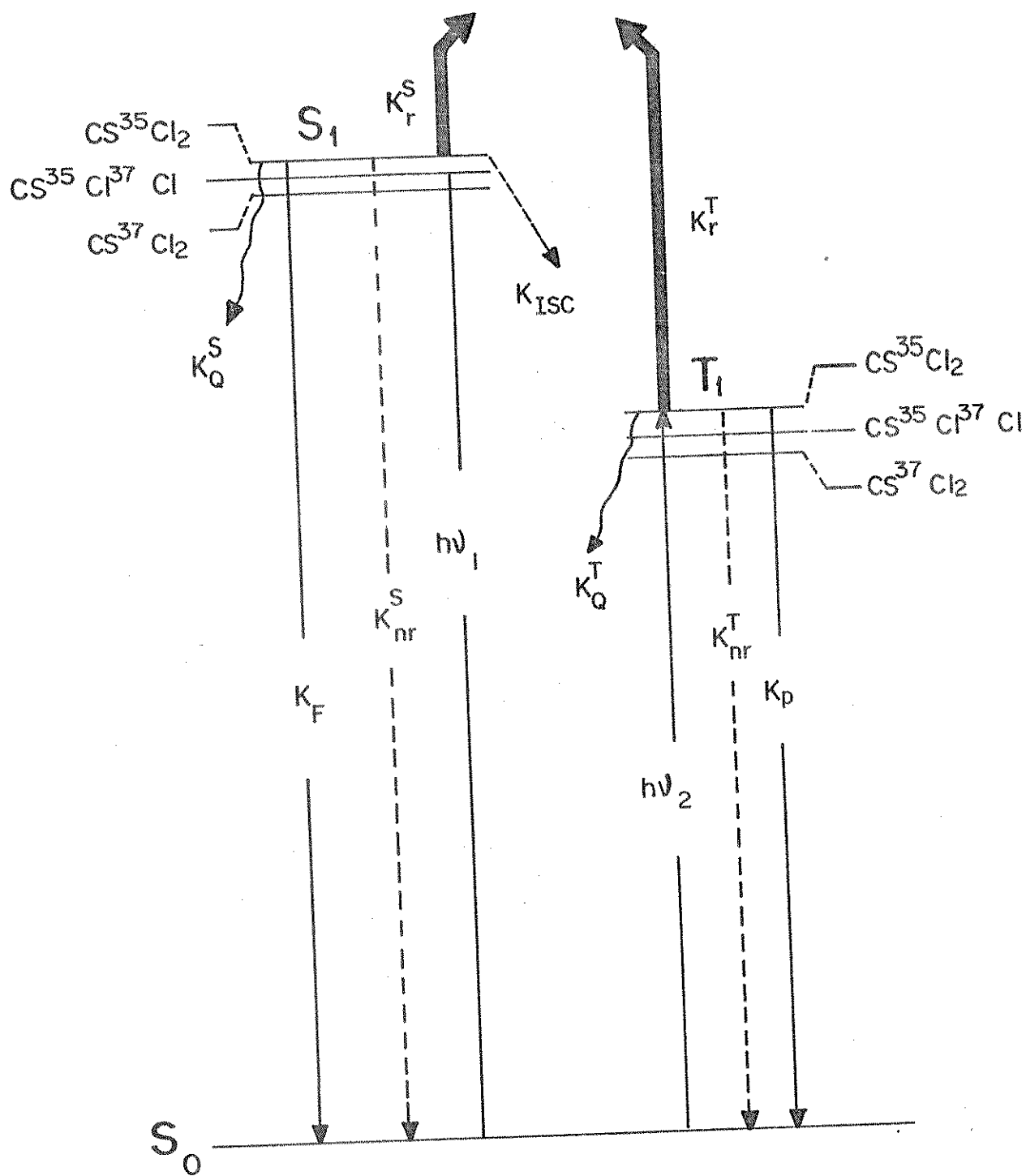
A figura IV.1 mostra os caminhos cinéticos dos estados eletrônicos singlete e triplete excitados, envolvendo as excitações ($h\nu_1$ e $h\nu_2$), as velocidades das reações fotoquímicas (K_R^S e K_R^T) e as velocidades dos diferentes processos de deativação (K_F e K_P são respectivamente as velocidades de fluorescência e fosforescência; K_{nr}^S e K_{nr}^T são as velocidades de deativação colisional do singlete e triplete, respectivamente; K_{ISC} é a velocidade do cruzamento intersistema e K_Q^S e K_Q^T são respectivamente, as velocidades de transferência resonante de energia do singlete e do triplete). Se considerarmos os isótopos de cloro, mas não os de enxofre e carbono (isto é, se todos os compostos possuírem apenas ^{32}S e ^{12}C), as abundâncias naturais relativas para os diferentes isótopos de cloro na molécula de tiofosgênio $^{12}\text{C} \ ^{32}\text{S} \ ^{35}\text{Cl}_2$ (A) = 54,2%, $^{12}\text{C} \ ^{32}\text{S} \ ^{35}\text{Cl} \ ^{37}\text{Cl}$ (B) = 35,1% e $^{12}\text{C} \ ^{32}\text{S} \ ^{37}\text{Cl}_2$ (C) = 5,7%. Admite-se que a concentração do reagente dietoxietileno (D) adicionado ao sistema de reação satisfaz os melhores processos de captura.

Com os lasers disponíveis comercialmente pode-se obter largura de linha da ordem de $0,001 \text{ cm}^{-1}$, sendo possível mo

Figura IV.1

Os processos fotoquímicos seletivos com laser envolvem a formação e o decaimento para as espécies isotópicas $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}_2$ da molécula de tiofosfênio. As linhas sólidas representam processos radiativos. As linhas ponteadas e ondeadas denotam processos não radiativos unimoleculares e bimoleculares respectivamente. A taxa para reação fotoquímica com laser efetiva para separação isotópica é indicada pelas setas mais largas. Veja o texto para as definições das várias constantes de velocidade.

REAÇÃO FOTOQUÍMICA COM LASER EFETIVA PARA SEPARAÇÃO ISOTÓPICA



dulã-los dentro da região espectral do visível. Deste modo, vamos admitir que podemos excitar seletivamente os estados singlete e triplete do tiofosgênio com fatores de frequência ν_1 e ν_2 . A formação e desaparecimento de $^1A^*$ e $^3A^*$ podem ser representados segundo o esquema da Tabela IV.1. Na condição de estado estacionário, a equação de velocidade para o estado eletrônico excitado singlete é dada por:

$$\frac{d[{}^1A^*]}{dt} = 0 = \sigma_S I_{h\nu_1} - \{K_F + K_{ISC} + K_{nr}^S + K_Q^S([B] + [C]) + K_R^S[D]\} [{}^1A^*] \quad (IV.1)$$

e a equação de velocidade para o estado eletrônico excitado triplete é dada por:

$$\frac{d[{}^3A^*]}{dt} = 0 = \sigma_T I_{h\nu_2} - \{K_P + K_{nr}^T + K_Q^T([B] + [C]) + K_R^T[D]\} [{}^3A^*] \quad (IV.2)$$

O primeiro termo do lado direito das equações (IV.1) e (IV.2), $\sigma_S I_{h\nu_1}$ e $\sigma_T I_{h\nu_2}$ são respectivamente, as velocidades de formação de $[{}^1A^*]$ e $[{}^3A^*]$. No caso do tiofosgênio, σ_S e σ_T são as secções de choque de absorção para as transições eletrônicas $\tilde{A}^1A_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$ e $\tilde{a}^3A_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$. Desde que a secção de choque de absorção é proporcional à força do oscilador da transição, obtemos o seguinte fator de absorção molecular para o tiofosgênio:

$$\frac{\sigma_S}{\sigma_T} = \frac{f(\tilde{A}^1A_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1)}{f(\tilde{a}^3A_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1)} = \frac{6,0}{1,0} \quad (IV.3)$$

Se é nossa intenção preparar seletivamente a densidade de popu

Tabela IV.1 - A Formação e Desaparecimento de tiofosgênio
 $^{12}_C\ ^{32}_S\ ^{35}_{Cl}_2$ (A) nos estados $^1A^*$ e $^3A^*$

PROCESSO	VELOCIDADE	
	SINGLETE	TRIPLETE
(1) Excitação seletiva com laser		
$A + \left\{ \begin{matrix} h\nu_1 \\ h\nu_2 \end{matrix} \right\} \rightarrow \left\{ \begin{matrix} ^1A^* \\ ^3A^* \end{matrix} \right\}$	$\sigma_S^I h\nu_1$	$\sigma_T^I h\nu_2$
(2) Emissão		
$^1, ^3A^* \longrightarrow A + \begin{matrix} \text{fluorescência} \\ \text{fosforescência} \end{matrix}$	$K_F [^1A^*]$	$K_P [^3A^*]$
(3) Cruzamento intersistema		
$^1A^* \longrightarrow \text{mistura de } \left\{ \begin{matrix} ^3A^* \\ ^3B^* \\ ^3C^* \end{matrix} \right\} + \text{calor}$	$K_{ISC} [^1A^*]$	0
(4) Deativação colisional		
$^1, ^3A^* + \text{paredes} \rightarrow A + \text{calor}$	$K_{nr}^S [^1A^*]$	$K_{nr}^T [^3A^*]$
(5) Transferência resonante de energia		
$^1, ^3A^* + \left\{ \begin{matrix} B \\ C \end{matrix} \right\} \rightarrow A + \left\{ \begin{matrix} B^* \\ C^* \end{matrix} \right\}$	$K_Q^S [^1A^*] [B]$ $K_Q^S [^1A^*] [B]$	$K_Q^T [^3A^*] [C]$ $K_Q^T [^3A^*] [C]$
(6) Reação de enriquecimento isotópico		
$^1, ^3A^* + D \longrightarrow A - D$	$K_Y^S [^1A^*] [D]$	$K_Y^T [^3A^*] [D]$

lação de $[^1A^*] = [^3A^*]$, i.e., $\sigma_S I_{h\nu_1} = \sigma_T I_{h\nu_2}$ é necessário uma potência do laser, seis vezes maior para a excitação ao estado triplete ($I_{h\nu_2}$) que para a excitação ao singlete ($I_{h\nu_1}$). Isto pode ser facilmente resolvido pelo atual estado da arte em física do laser. Deste modo discutiremos simplesmente o fator de separação isotópica em termos da velocidade de desaparecimento de $[^1A^*]$ e $[^3A^*]$, i.e., em termos da parcela do lado direito das equações de velocidades (IV.1 e IV.2).

O fator de separação isotópica por molécula seletivamente excitada é definida como:

$$\eta_S = \frac{K_r^S [D]}{K_F + K_{ISC} + K_{nr}^S + K_Q^S ([B] + [C]) + K_r^S [D]} \quad (IV.4)$$

para a excitação ao estado singlete e

$$\eta_T = \frac{K_r^T [D]}{K_P + K_{nr}^T + K_Q^T ([B] + [C]) + K_r^T [D]} \quad (IV.5)$$

para a excitação ao estado triplete. No caso do tiofosfênio, a velocidade de fluorescência K_F e de fosforescência K_P são calculadas a ser $2,4 \times 10^4 \text{ seg}^{-1}$ e $1,5 \times 10^3 \text{ seg}^{-1}$, respectivamente. De acordo com os resultados experimentais conhecidos para os carbonilas⁽²⁷⁻³¹⁾, as velocidades de deativação e de reações fotoquímicas nos estados eletrônicos excitados são estimadas a ser $K_{ISC} = 10^9 \text{ seg}^{-1}$, $K_{nr}^S = 4 \times 10^5 \text{ seg}^{-1}$, $K_Q^S = 5 \times 10^{10} \text{ seg}^{-1} \text{ torr}^{-1}$, $K_r^S = 10^6 \text{ seg}^{-1} \text{ torr}^{-1}$, $K_{nr}^T = 3 \times 10^3 \text{ seg}^{-1}$, $K_Q^T = 10^3 \text{ seg}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ e $K_r^T = 10^6 \text{ seg}^{-1} \text{ torr}^{-1}$. Se introduzirmos 0,5 torr de CSCl_2 e 1,5 torr de dietoxietileno na cela de reação, podemos calcular o fator de separação isotópica para a excitação di

reta, com laser, aos estados eletrônicos singlete e triplete:

$$n_T/n_S = 2,5 \times 10^3.$$

IV.5. Discussão e Sumário

Discutimos, portanto, um processo único para a manutenção da seletividade isotópica durante o enriquecimento isotópico seletivo via laser. Foi dado como exemplo numérico o enriquecimento isotópico de cloro a partir de uma mistura de tiofosfênio e dietoxietileno. Mostramos que o fator de separação isotópica seria no mínimo $2,5 \times 10^3$ vezes maior se fizemos uma excitação seletiva com laser ao estado n, π^* da transição triplete $\tilde{a}^3A_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$ ao invés da excitação correspondente à transição singlete $\tilde{A}^1A_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$.

É obvio que todos os métodos anteriores de excitação singlete-singlete para fotoquímica de enriquecimento isotópico seletivo com laser apresentam uma diminuição em sua eficiência devido a um fator de atenuação chamado "transferência resonante de energia" entre as espécies isotópicas excitadas A e as espécies não desejadas B ou C no estado fundamental (processo (5) na Tabela IV.1). A principal motivação desta nova proposta para separação isotópica é a resolução completa ou parcial do problema representado pelo fator de atenuação. Isto é devido ao fato de que a transferência resonante de energia de um estado triplete a um singlete envolve um processo de inversão spin ("spin-flip"). Este processo é proibido ou tem baixa probabilidade de ocorrência. Obviamente, a falta do processo de cruzamento intersistema (processo 3) na Tabela IV.1) é o longo tempo do estado eletrônico triplete comparado àquele do singlete, também

contribuem para a elevada eficiência do processo de enriquecimento isotópico proposto por nós.

É de se notar que o novo processo fotoquímico para enriquecimento isotópico proposto neste capítulo é aplicável não apenas à excitação direta ao estado triplete, mas também a toda excitação a estados metaestáveis, conquanto o estado metaestável como tal possua um processo de transferência ressonante de energia proibida e tempo de vida suficientemente longo para que a reação química possa ocorrer. Deste modo, o processo sugerido certamente pode ser usado para se obter um elevado fator de separação isotópica tanto para elementos leves (cloro, carbono, boro, oxigênio, nitrogênio) como para elementos pesados (metais de terras raras e elementos transurânicos, como ^{235}U e ^{238}U). Não levamos em conta a potência do laser, pressão da mistura de reação, alargamento da linha e a função da forma da linha. A análise detalhada de todos esses fatores para aperfeiçoar a separação isotópica seletiva com laser será dada num futuro próximo.

As evidências experimentais para nossas previsões teóricas descritas neste capítulo foram publicadas recentemente por Brenner e colaboradores⁽³²⁾ e por Stuke e Marinero⁽³³⁾. Eles mostraram que a fotoadição seletiva do isótopo de cloro-37 da molécula ICl no estado metaestável ($\tilde{\text{A}}^3\Pi_1$) à molécula de acetileno, resulta em um cloreto altamente enriquecido $1,2\text{-C}_2\text{H}_2\text{ICl}$, com fatores de enriquecimento de 100 e pureza melhor que 97% em uma única etapa. As quantidades relativas dos isômeros cis e trans são dependentes do comprimento de onda de excitação. Foi produzido em um reator fotoquímico uma quantidade acima de 70 mg dos compostos com 91% de isótopo de cloro marcado.

IV.6. Referências

- 1) H.R. Schlossberg e P.L. Kelley, Phys. Today, 25(7), 36 (1972).
- 2) C.B. Moore, Annu. Rev. Phys. Chem., 22, 387 (1971).
- 3) R.J. Pressley, "Handbook of Lasers", Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1971.
- 4) "Fundamental and Applied Laser Physics: Proceedings of the Esfahan Symposium, 1971", M. Feld, N. Kurnit and A. Javan, Ed., Wiley-Interscience, New York, N.Y., 1973.
- 5) M. Bass, T.F. Deutsch e M.J. Weber, Lasers, 3, 269 (1971).
- 6) V.S. Letokhov, Science, 180, 451 (1973).
- 7) C.B. Moore, Accts. of Chem. Res., 6, 323 (1973).
- 8) S.A. Tuccio, J.W. Dubrin, O.G. Peterson e B.B. Snavely, Post-Deadline Paper, VIII Intl. Quant. Elect. Conf. (1974).
- 9) A. Bernhardt, D. Duerre, J. Simpson e L. Wood, Post-Deadline Paper, VIII Intl. Quant. Elect. Conf. (1974).
- 10) U. Brinkmann, W. Hartig, H. Telle e H. Walther, Post-Deadline Paper, VIII Intl. Quant. Elect. Conf. (1974).
- 11) E.S. Yeung e C.B. Moore, Appl. Phys. Lett., 21, 109 (1972).
- 12) R.V. Ambartsumyan, V.S. Letokhov, G.N. Makarov and A.A. Puretskii, Zh ETfF Pis. Red., 17, 91 (1973).
- 13) N.V. Karlov, Appl. Opt., 13, 301 (1974).
- 14) S.W. Mayer, M.A. Kwok, R.W.F. Gross e D.J. Spencer, Appl. Phys. Lett. 17, 516 (1970).

- 15) M. Lamotte, H.J. Dewey, R.A. Keller e J.J. Ritter, Chem. Phys. Lett., 30, 165 (1975).
- 16) S.M. Freund e J.J. Ritter, Chem. Phys. Lett., 32, 255 (1975).
- 17) S.R. Leone e C.B. Moore, Phys. Rev. Lett., 33, 269 (1974).
- 18) S. Rockwood e S.W. Rabideau, Post-Deadline Paper, VIII Intl. Quant. Elect. Conf. (1974).
- 19) J.C.D. Brand, J.H. Callomon, D.C. Moule, J. Tyrrell e T.H. Goodwin, Trans. Faraday Soc., 61, 2365 (1965).
- 20) D.C. Moule e C.R. Subramanian, J. Mol. Spectrosc., 48, 336 (1973).
- 21) H. Gotthardt, Tetrahedron Letters, 15, 1221 (1973).
- 22) N.C. Yang, M. Kimura e W. Eisenhardt, J. Am. Chem. Soc., 95, 5058 (1973).
- 23) D.R. Arnold, Advan. Photochem., 6, 201 (1968).
- 24) N.J. Turro e P.A. Wriede, J. Am. Chem. Soc., 90, 3274 (1968).
- 25) N.J. Turro, C. Lee, N. Shore, J. Baltrop e H.A.J. Corless, J. Am. Chem. Soc., 93, 3079 (1971).
- 26) M. Niemczyk, Thesis, Columbia University (1972).
- 27) C.A. Thayer e J.T. Yardley, J. Chem. Phys., 61, 2487 (1974).
- 28) C.A. Thayer e J.T. Yardley, J. Chem. Phys., 57, 3992 (1972).
- 29) A.Z. Moss e J.T. Yardley, J. Chem. Phys., 61, 2883 (1974).
- 30) G.M. McClelland e J.T. Yardley, J. Chem. Phys., 58, 4368 (1973).
- 31) D.A. Hansen e E.K.C. Lee, J. Chem. Phys., 62, 183 (1975).
- 32) D.M. Brenner, S. Datta e R.N. Zare, J. Am. Chem. Soc., 99,

4554 (1977).

- 33) M. Stuke e E.E. Marinero, Ber. Bunsenges, Phys. Chem., 84,
657 (1980).

CAPÍTULO V

FOTOQUÍMICA SELETIVA COM LASER E CATALISADOR E
SEPARAÇÃO ISOTÓPICAV.1. Introdução

Aplicação de lasers sintonizáveis, especialmente em fotoquímica, química nuclear e bioquímica surgiram⁽¹⁻¹¹⁾ em escala plena de pesquisa há poucos anos. Isto, indubitavelmente devido ao fato que a moderna tecnologia laser oferece a possibilidade de ação seletiva da radiação laser sobre a matéria. No momento, a aplicação mais importante da excitação seletiva com laser de átomos e moléculas é a separação isotópica por laser (LIS), por se acreditar que os métodos sejam mais baratos, mais seletivos e mais flexíveis do que qualquer outro método já utilizado. Em particular, os ganhos econômicos na separação isotópica de ^{235}U e D quando a geração de energia elétrica em reatores nucleares parecem atrativos⁽¹²⁻¹⁴⁾. À parte da principal aplicação em tecnologia nuclear, o método LIS proporciona uma pesquisa científica básica para processos não térmicos em reações fotoquímicas induzidas por radiação laser. A fim de preservar a seletividade e o equilíbrio não térmico, todos os experimentos em LIS foram realizados necessariamente na fase gasosa à pressões muito baixas, unindo esforços para atingir condições livres de colisões.

Até agora, as altas eficiências de separações isotópicas foram todas atingidas⁽¹⁵⁾ sob condições de pressão muito baixas, da ordem de 500 m Torr. Isto devido ao fato que processos de transferência de energia através de canais colisionais

tornam-se mais rápidos a pressões mais altas. A rápida transferência de energia de um isótopo a outro resulta em uma perda de seletividade isotópica e limita a produção de isótopos ainda em escala laboratorial. Recentemente, nós ultrapassamos (9,10,16) esta limitação e introduzimos um novo processo "Fotoquímica Seletiva com Laser e Catalisador", para separação isotópica. Neste processo fotoquímico com laser, nós adicionamos um metal pulverizado (p.e. Ti, Pb, etc.) no sistema reacional ($\text{BCl}_3 + \text{H}_2$) e promovemos a separação isotópica, com laser, de boro. Deve-se notar que o metal pode agir como um supressor químico e também como um catalisador acelerando a reação química que envolve as espécies isotópicas seletivamente excitadas e, ao mesmo tempo diminuir a probabilidade de processos de transferência de energia entre os isótopos. Na primeira função, deve-se poder atingir uma separação de fase real, i.e., as substâncias de partida compostas de espécies isotópicas desejadas e não desejadas estão todas na fase gasosa, mas após a reação fotoquímica seletiva com laser ter ocorrido, uma das espécies isotópicas (a desejada ou não) vai para a fase líquida ou sólida. Na segunda função, deve-se conseguir realizar a separação isotópica de boro por laser usando uma pressão de amostra relativamente alta, o que é muito importante para uma produção de isótopos em larga escala.

É o propósito deste capítulo analisar e classificar as velocidades de reações fotoquímicas seletivas com laser e catalisador. A força e natureza de um catalisador que afetam os caminhos de reação em fotoquímica com laser serão discutidos. Além disso, nós mostraremos que a combinação laser-catalisador pode ser usada para produzir novos produtos químicos indus

triais e para melhorar os fatores de LIS. Os possíveis mecanismos para o aumento de eficiência de LIS usando fotoquímica la ser-catalisador, também serão apresentados.

V.2. Classificação de Fotoquímica Seletiva com Laser e Catali- sador

O efeito da radiação laser sobre processos catalíticos heterogêneos dependem da natureza da superfície (metal, isolante ou semicondutor, regular ou rugosa, etc.), da estrutura eletrônica e vibracional do sistema espécie adsorvida/superfície e, naturalmente, da frequência, intensidade, fluência e polarização do feixe do laser. Dependendo do estado físico e químico das espécies excitadas, várias formas possíveis que a radiação laser pode influenciar processos heterogêneos. Nós discutiremos a seguir alguns tipos importantes de processos na superfície, estimulados por laser e, estudos teóricos e experimentais relacionados.

V.2.1. Excitação laser de reagentes na fase gasosa localizados no volume acima da superfície

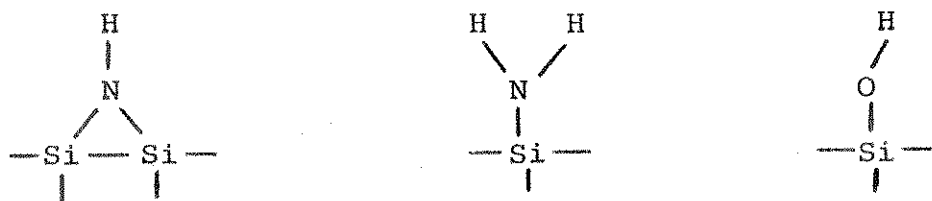
A excitação vibracional de uma molécula na fase gasosa antes de que a mesma entre em contato com uma superfície catalítica pode provocar: i) um aumento de velocidade de reação , se a energia de excitação pode ser usada para ultrapassar a barreira de reação, ou ii) uma redução de velocidade de reação devido ao decréscimo de adsorção das espécies sobre a superfície catalítica. Por exemplo, Umstead e Lin⁽¹⁷⁾ reportaram o efeito

da radiação laser sobre a decomposição catalítica de ácido fórmico sobre platina. Eles usaram um laser de CO_2 -CW ($\sim 10\text{W}/\text{cm}^2$), para irradiar HCOOH sobre um filamento de platina aquecido a 250°C . Os produtos normais resultantes da decomposição de ácido fórmico são⁽¹⁸⁾ ou CO_2 e H_2 ou CO e H_2O . Com laser, a pré-excitação das moléculas do ácido fórmico na fase gasosa resultaram em um aumento de 50% na razão dos produtos CO_2/CO quando comparado com a reação sem laser. Em outro estudo, Chuang⁽¹⁹⁾ mostrou que SF_6 vibracionalmente excitado por radiação de um laser de CO_2 foi muito reativo em relação a silício, e que a excitação apenas do substrato, silício, não pôde fazer com que a reação heterogênea ocorresse. Em nosso laboratório na UNICAMP, nós aplicamos^(9,10,16) a excitação seletiva com laser em moléculas de BCl_3 que reagiram com H_2 adsorvido na superfície do catalisador. Foi observado⁽¹⁰⁾ que os caminhos e velocidades de reação entre BCl_3 e H_2 usando o método combinado, laser-catalisador, são realmente distintos daqueles por aquecimento térmico bem como da catálise na ausência de radiação laser. Além disso, foi demonstrado que a eficiência de separação isotópica aumentou no processo estimulado por laser na superfície. Isto foi demonstrado realizando a separação isotópica por laser sob condições de pressão da amostra muito altas, onde seria esperado um fator de separação isotópica pequeno ou nulo caso catalisador não fosse introduzido no sistema reacional.

V.2.2. Excitação por laser de reagentes adsorvidos sobre uma superfície sólida

Djidoev et al⁽⁴⁾ mostraram que a ação da radiação la

ser sobre as moléculas adsorvidas, tais como



é bem diferente daquela por aquecimento puro. É conhecido ⁽²⁰⁾ que a superfície de sílica é altamente coberta por grupos hidroxila formados pela adsorção de água. Estes grupos OH podem ser completamente removidos ⁽²⁰⁾ por vácuo da amostra durante várias horas a temperaturas acima de 1100°C. Djidjoev et al ⁽⁴⁾ mostraram que desidroxilação de sílica sob irradiação laser à frequência de 950 cm⁻¹ é consideravelmente mais rápida, p.e., a concentração dos grupos OH diminui em mais da metade quando a amostra é estimulada por radiação laser por apenas alguns minutos. Foi mostrado posteriormente por Djidjoev et al ⁽⁴⁾ que a aminação da superfície de sílica usando radiação laser ocorre a velocidade muito maior do que o processo sob aquecimento convencional. Quando se usa um laser de CO₂ sintonizado em $\nu = 950 \text{ cm}^{-1}$, os grupos OH e NH₂ são quase que completamente removidos após 80 seg de irradiação, o que mostra a alta velocidade de desidroxilação das amostras cobertas por grupos amino. Eles também observaram que quando a frequência do laser empregada é 932 cm⁻¹, a diminuição de velocidade dos grupos NH₂ é varias vezes maior que a velocidade com irradiação laser em $\nu = 950 \text{ cm}^{-1}$ e pelo menos duas vezes maior que aquela correspondente a reação térmica. O modelo teórico para os mecanismos de ativação de reações heterogêneas por radiação laser foi desenvolvido por Slutsky et al ⁽²¹⁾ e Dzhidzhoev et al ⁽²²⁾. Eles indicaram que o aumento na veloci

dade de decomposição dos grupos NH_2 sobre uma superfície aerossil (SiO_2) no campo de radiação de um laser de CO_2 é via estimulação de transições eletrônica-vibracional simultânea dos grupos adsorvidos adjacentes, devido por exemplo, a transferência de elétrons.

V.2.3. Aquecimento com laser do substrato

Além das excitações do tipo seletiva (tipos V.2.1 e V.2.2), onde a energia do fóton do laser é depositada em um modo específico (o grupo funcional) do reagente, radiação laser pode também ser usada para aquecimento local do substrato e desta forma influenciar as velocidades dos processos na superfície. Uma combinação das reações pirolítica (aquecimento do substrato) e fotolítica (dissociação do reagente) foram estudadas em deposição química da fase gasosa induzida por laser⁽²³⁾, têmpera por laser (annealing)⁽²⁴⁾, dopagem fotoquímica por laser⁽²⁵⁾, fotooxidação de metais (ou semi-condutores) fotoativada por laser⁽²⁶⁾ e a "gravura" (etching) induzida por laser⁽²⁷⁾ com aplicações em microeletrônica. As vantagens dos processos ativados por laser sobre os métodos convencionais na área de fabricação de componentes para microeletrônica e circuitos ópticos integrados são: i) a técnica é por via seca e numa única etapa direta; ii) a velocidade do processo na superfície é aumentado⁽²⁸⁾ por até mais de 10^4 vezes; iii) a resolução espacial do molde microscópico na superfície foi atingida⁽²⁸⁾ para valores tão pequenos quanto $\sim 1\mu\text{m}$.

As três classes de processos estimulados por laser na superfície descritas acima, mostram (todas) sua natureza característica de seletividade. Contudo, a seletividade isotópica

na separação de isótopos por laser foi demonstrada apenas na classe V.2.1 para isótopos de boro, usando fotoquímica com laser do sistema $\text{BCl}_3|\text{H}_2|$ metais que serão relatados nas seções seguintes.

V.3. Considerações Experimentais

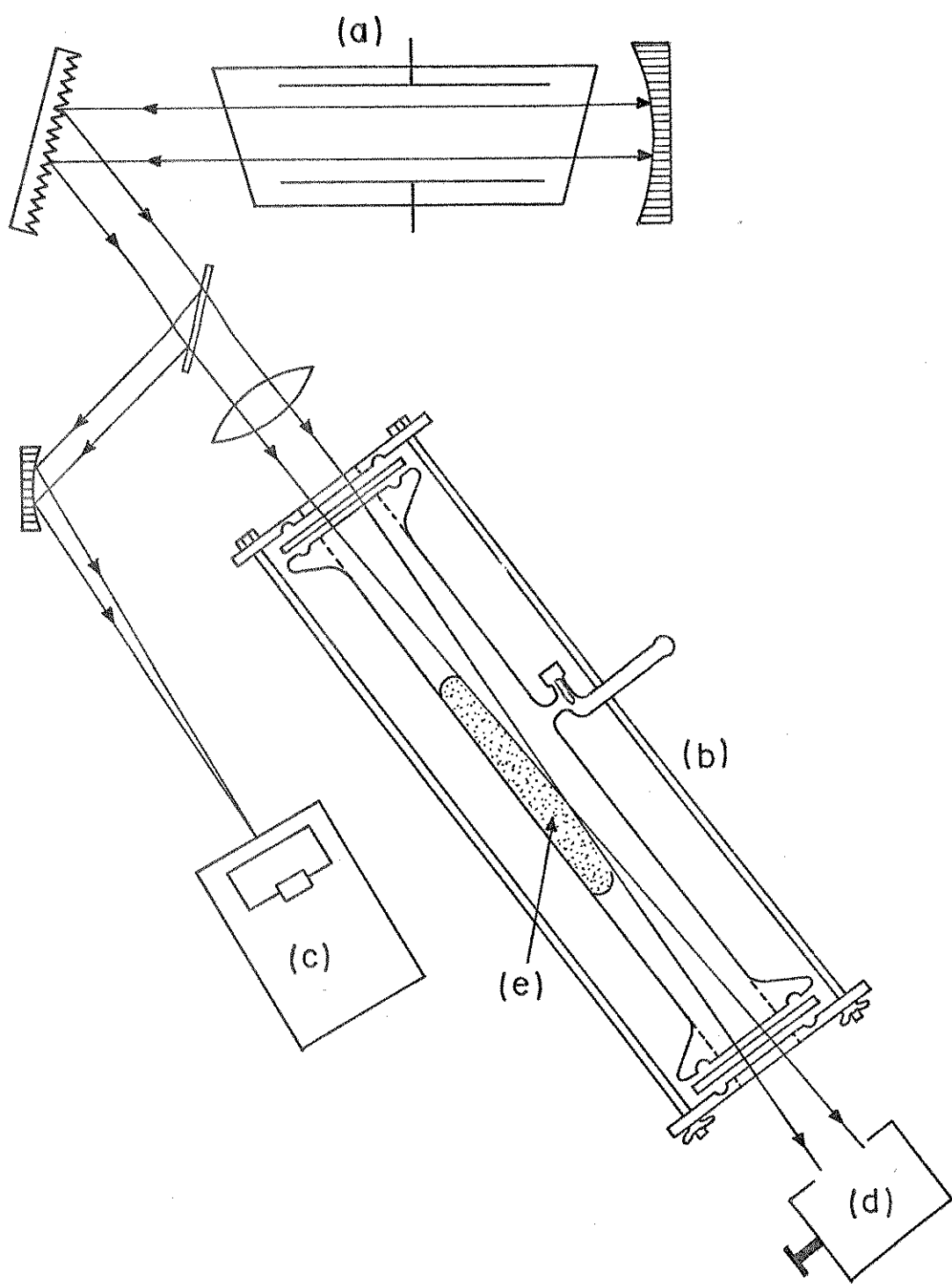
A montagem experimental consistiu de um laser de CO_2 pulsado, uma linha de vácuo acoplada com a cela de reação e um espectrômetro IV ou espectrômetro de massa. A Figura V.1. mostra a disposição experimental para a fotoquímica com laser sobre a superfície de um catalisador. O laser de CO_2 pulsado (Molelectron Corp., Model T 250) pode ser operado à velocidade de repetição (de pulso) de 10 Hz por um gerador de pulsos. A duração do pulso do laser é de 250 ns. A sintonização da frequência do laser de CO_2 foi feita por uma grade de difração SD 20. A frequência fornecida pelo laser foi calibrada com um analisador de espectro de CO_2 modelo 16A da Optical Engineering Inc. Uma lente de arseneto de gálio (GaAs) ($f = 5$ cm) foi usada para focalizar o feixe do laser no centro da cela de reação. A potência média da linha de emissão do laser de CO_2 foi medida por um medidor de potência, e o pico de potência controlado na faixa de 10^7 - 10^9 W/cm².

Uma linha de vácuo com uma configuração especial foi projetada para a mistura dos gases reagentes. A fim de impedir a interferência ou participação de graxa para vácuo (cera preta, epoxi, etc.) na reação fotoquímica com laser, torneiras de teflon tipo agulha foram usadas na construção da linha de vácuo, bem como da cela de reação. A cela usada no experimento era em vidro, tendo 10 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro. As ex

Figura V.1

Diagrama esquemático do aparato experimental para a fotoquímica com laser na superfície.

- (a) laser de CO_2 sintonizável; (b) cela de reação
- (c) analisador de espectro para laser de CO_2 ;
- (d) medidor de potência; (e) catalisador



tremidades da cela de reação eram juntas planas com encaixe de anéis circulares para a vedação. Duas janelas de NaCl foram ajustadas à cela por um par de adaptadores metálicos. Internamente, na região inferior, foi construído um depósito para os catalisadores. O arranjo é feito de tal forma que o feixe do laser pode ser ajustado para "perto" mas não "sobre" a superfície metálica, para minimizar o efeito de aquecimento pela radiação laser.

Os produtos da reação laser-catalisador foram analisados por um espectrômetro Perkin-Elmer, Modelo 180 e um espectrômetro de massa quadrupolar da Finnigan - Modelo 1015 S/L, separadamente. É importante mencionar que a cela de reação foi construída de forma a encaixar-se perfeitamente na câmara de amostras do espectrômetro IV. Isto permitiu-nos registrar o espectro sem a necessidade de transferência posterior dos produtos gasosos, da cela de reação para a cela de amostra do espectrômetro.

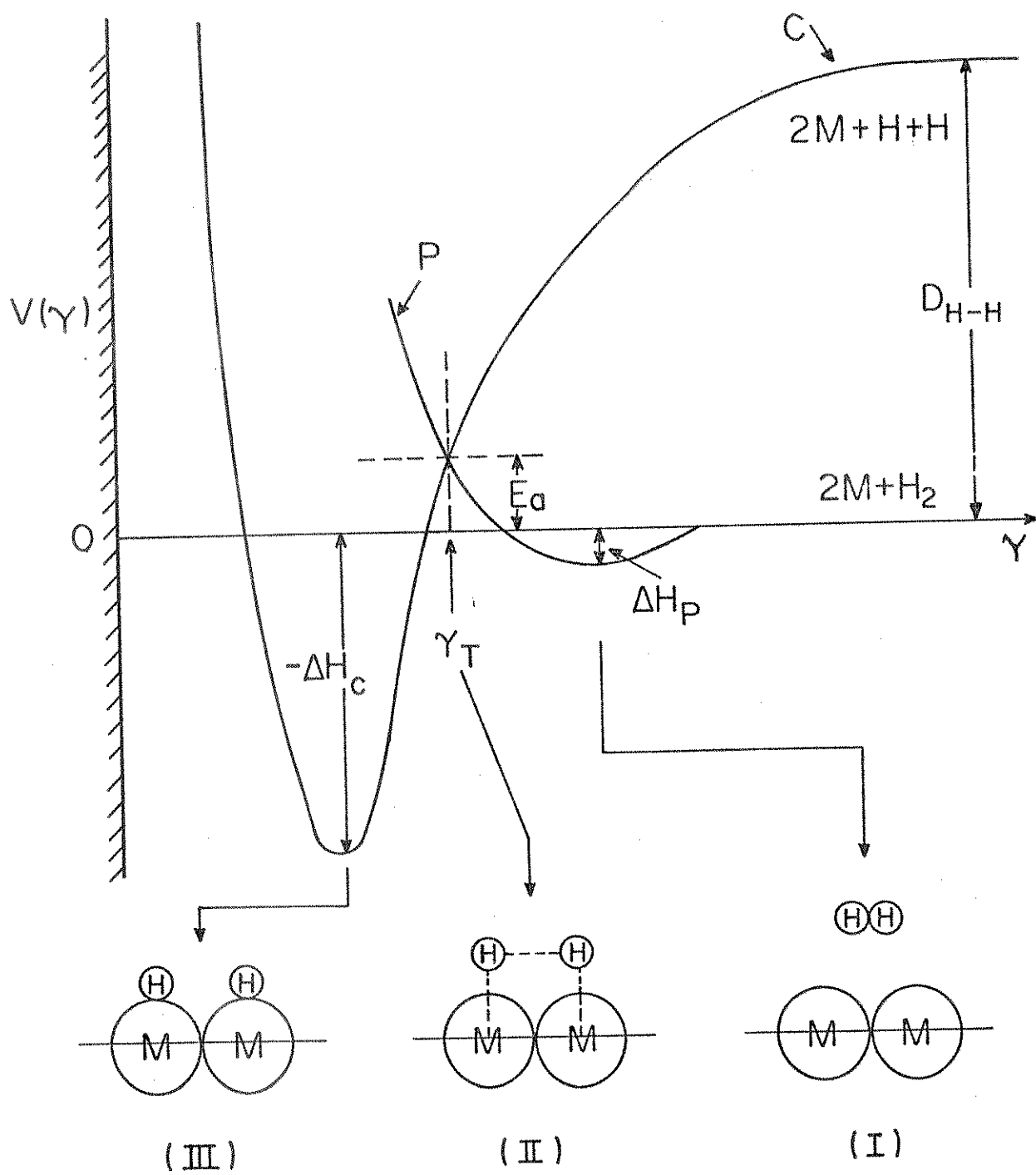
V.4. Resultados e Discussão

V.4.1. Efeitos da Radiação Laser sobre a Força de Adsorção de Hidrogênio sobre Metais

Existem dois tipos de forças que levam moléculas a reagir e ser adsorvidas sobre superfícies metálicas. Uma forte, de natureza covalente ou eletrostática que acarreta a assim chamada quimissorção. A outra é fraca, do tipo Van der Waals, que leva a adsorção física. A figura V.2. mostra as curvas de energia potencial e os estados adsorvidos para a quimissorção e

Figura V .2

Curvas de energia potencial para quimissorção e adsorção física de hidrogênio sobre metal e uma representação esquemática dos estados adsorvidos. (I): molécula de hidrogênio adsorvida fisicamente; (II): estado de transição ; (III) átomos de hidrogênio quimissorvidos.



velocidade de dessorção das espécies adsorvidas pode ser aumentada⁽²²⁾ por processo estimulado por laser na superfície conforme foi mostrado na última etapa das equações (V.1) e (V.2). A probabilidade de dessorção pode ser expressa na forma simples de Arrhenius

$$P_D \propto \exp (-E_D/KT_{ef}) \quad (V.3)$$

onde E_D é a energia de ativação de dessorção que pode ser expressa em termos da energia de ativação de adsorção, E_a , mais o calor de adsorção, ΔH ; T_{ef} é a temperatura vibracional das espécies adsorvidas excitadas seletivamente, dada por $KT_{ef} \sim \langle N \rangle / S$, $\langle N \rangle$ sendo o número médio de fótons adsorvidos pelas espécies adsorvidas com S modos vibracionais.

A técnica dinâmica, laser pulsado-espectrômetro de massa, foi empregada recentemente por Kawai et al⁽²⁹⁾ para estudar o comportamento dinâmico de fotodessorção de CO_2 e H_2O sobre ZnO e TiO_2 . Desde que a velocidade de bombeamento e campo elétrico local são governados por $I\alpha(E_{loc})^2$, a velocidade de bombeamento (p.e., a probabilidade de dessorção, a velocidade da fotoquímica, etc.) poderia ser aumentada por um fator significativo quando o campo local fosse aumentado devido a efeitos de superfície, tais como rugosidade e transferência de elétrons envolvendo o substrato.

V.4.2. Efeitos da Radiação Laser sobre as moléculas de BCl_3 na fase gasosa localizadas no volume acima da superfície

Excitação e dissociação multifotônica por laser de CO_2 , de BCl_3 foram estudadas por vários pesquisadores⁽³⁰⁻³²⁾.

Foi encontrado⁽³²⁾ que a relaxação de BCl_3^* a partir de seu estado excitado inicial estável para uma distribuição de estados excitados ocorre por um processo muito rápido V-V (transferência de energia vibracional-vibracional) com uma velocidade mínima de $2 \times 10^6 \text{ seg}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ (correspondente a uma transferência de energia de cada 13 colisões ou menos). Esta distribuição excitada relaxa subsequentemente por desativação $V \rightarrow T$ mais vagarosa ($\sim 1,7 \times 10^5 \text{ seg}^{-1} \text{ torr}^{-1}$) a partir do nível v_4 a 243 cm^{-1} . O tempo de vida de BCl_3^* foi estimado como $\tau = 0,3 - 8 \mu\text{s}$ por Ishikawa et al⁽³³⁾. Observa-se que a mesma ordem de tempo de vida ($\tau = 3-5 \mu\text{s}$) foi reportada para SF_6^* vibracionalmente superexcitado produzido por absorção multifotônica IV de SF_6 ⁽³⁴⁾.

Quando moléculas de BCl_3 são sujeitas a um laser de CO_2 pulsado operado a níveis de potência entre $2 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ até $7 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$, uma luminescência instantânea (tempo de aparecimento é $\sim 2 \times 10^{-8} \text{ s}$) na região focal observada⁽³¹⁾. Esta emissão instantânea corresponde a um espectro largo, sem estrutura definida, com um pico máximo a $5800 \text{ \AA}$, que é originado⁽³³⁾ provavelmente do radical excitado BCl_2 em uma configuração aproximadamente linear ($^2\text{B}_1$). Por outro lado, quando o mesmo laser de CO_2 foi operado a uma densidade de potência menor de $\sim 10^7 \text{ W/cm}^2$, uma luminescência atrasada (a velocidade de aparecimento da luminescência é $\sim 2,0 \times 10^6 + 0,3 \times 10^6 \cdot P_{\text{BCl}_3} \text{ s}^{-1}$ onde a pressão de BCl_3 , P_{BCl_3} , é medida em torr) foi detectada fora da região focal. Encontrou-se⁽³¹⁾ que esta emissão atrasada é dependente da pressão e tem uma velocidade de decaimento de $2,5 \times 10^5 + 0,6 \times 10^5 P_{\text{BCl}_3} \text{ s}^{-1}$. O espectro desta emissão (pico a $\sim 2720 \text{ \AA}$) coincide com aquele da transição $\tilde{\text{A}}^1\pi - \tilde{\text{x}}^1\Sigma^+$ para o radical BCl^* ⁽³¹⁾.

As espécies excitadas, formadas pelo laser, BCl_3^* ,

BCl_2^* e BCl^* podem difundir-se para a superfície metálica pela seguinte equação de transporte molecular

$$J_{iz} = -D \frac{dn_i}{dz} \quad (\text{V.4})$$

onde J_{iz} é o fluxo do componente i na direção z , em termos de moles. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, dn_i/dz é o gradiente de concentração do componente i na direção z e D é o coeficiente de difusão. Usando a teoria cinética dos gases o coeficiente de difusão para um gás ideal pode ser expresso como:

$$D = \frac{3}{8} \frac{(mkT)^{1/2}}{\pi^{1/2} \sigma^2 \rho} \quad (\text{V.5})$$

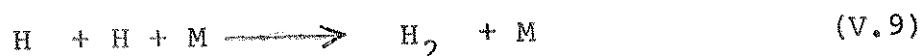
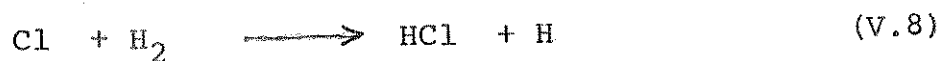
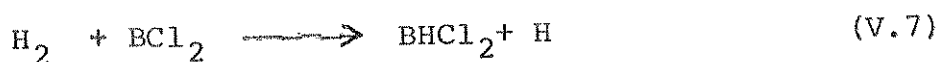
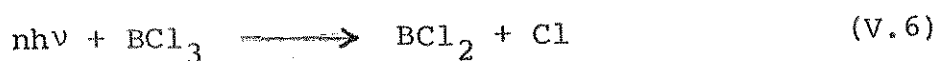
onde m é a massa de uma única molécula, ρ é a densidade do gás e σ é o diâmetro molecular

A difusão térmica induzida por laser e os efeitos de pressão ajudados pelo fóton foram reportados⁽³⁵⁾ para sistemas atômico e molecular. Foi demonstrado que as moléculas específicas absorventes de fótons laser apresentam um movimento de difusão mais rápido que aquelas que estão no estado fundamental.

V.4.3. Reação Fotoquímica com Laser de BCl_3 e H_2 , na presença e ausência de superfícies metálicas

Rockwood e Hudson⁽³⁶⁾ reportaram que fotoquímica com laser de BCl_3 e H_2 é caracterizada por uma reação não térmica fornecendo HBCl_2 e HCl como únicos produtos. O experimento foi realizado com uma densidade de potência do laser na faixa de $3 \times 10^6 - 1,6 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$ e pressão total da amostra entre 40-100 Torr. Eles interpretaram seus dados experimentais com

base em um modelo que inicia com uma fotodissociação multiquanta IV.



Recentemente, Kivel⁽³⁷⁾ estudou a teoria da fotoquímica com a ser de BCl_3 e H_2 e indicou que os dados experimentais de Rockwood e Hudson podem ser analisados satisfatoriamente em termos de um mecanismo de colisão binária de $\text{H}_2 + \text{BCl}_3^* \longrightarrow \text{BHCl}_2 + \text{HCl}$.

Em nosso experimento, nós usamos pressão da amostra (razão $\text{BCl}_3:\text{H}_2$ de 1:2 a uma pressão total de 38 Torr) e densidade de potência do laser ($\sim 3 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$) similar àquela empregada por Rockwood e Hudson, indicando que nossa reação devesse também começar com uma absorção ou dissociação multifotônica de moléculas de BCl_3 . Além disso, nós introduzimos um catalisador (Ti ou Pb) na cela de reação e sintonizamos a radiação laser em $10,55 \mu\text{m}$, para excitar seletivamente as moléculas de $^{11}\text{BCl}_3$. A figura V.3 mostra os espectros de massa observados (superior) e calculados (inferior), para fotoquímica com laser de BCl_3 e H_2 usando Ti (à direita) e Pb (à esquerda) como catalisador. O espectro está normalizado com relação ao produto formado em maior quantidade H^{35}Cl ($m/e = 36$). As intensidades espectrais para picos após $m/e = 50$ estão amplificadas pelo fator 20. A tabela V.1 dá as atribuições espectrais e a razão isotópica de boro para os produtos da reação fotoquímica com laser entre BCl_3 e H_2 . Os principais produtos para a reação catalisada $\text{BCl}_3/\text{H}_2/\text{Ti}$ fo

Figura V.3

Em cima: espectro de massa observado para fotoquímica com laser catalítica de BCl_3 (13 torr) e H_2 (25 torr) após 180 pulsos laser usando Ti (à direita) e Pb (à esquerda) como catalisadores.

Em baixo: o espectro de massa correspondente simulado pelo computador usando as abundâncias naturais de boro e cloro

INTENSIDADE RELATIVA

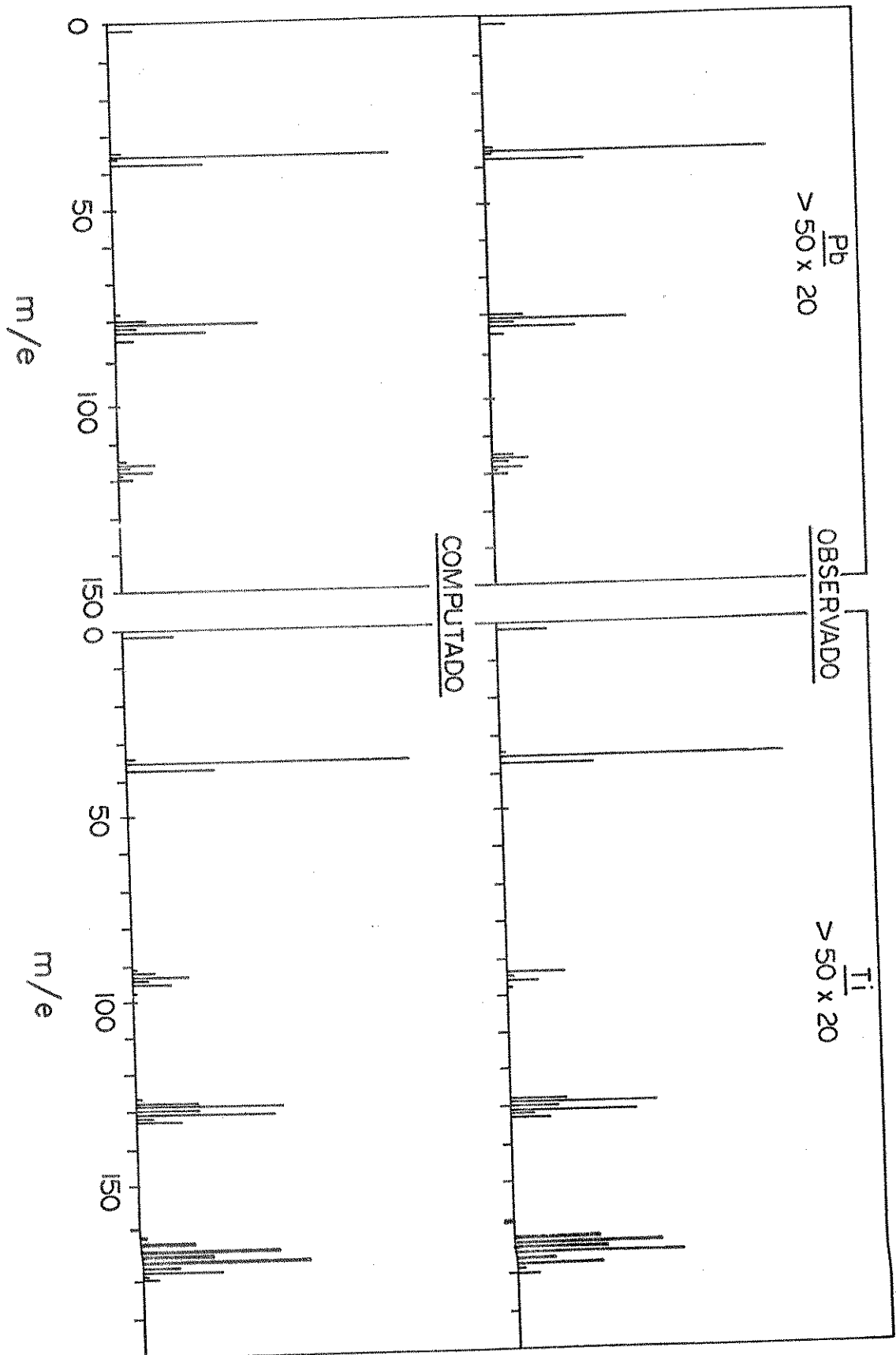


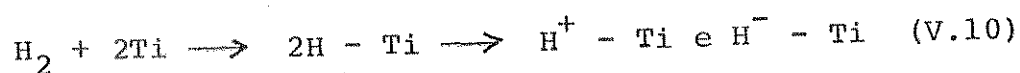
Tabela V.1 - Atribuições espectrais e razões isotópicas de boro para os produtos da reação fotoquímica com laser de BCl_3/H_2 na presença de catalisador.

Compostos	m/e (^{10}B : ^{11}B)	Intensidade Relativa	
		Observada	Computada
B^{35}Cl_3	115 : 116	1 : 1,5	1 : 4,3
$\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$	117 : 118	1 : 2,0	1 : 4,2
$\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2$	119 : 120	1 : 2,0	1 : 4,6
B^{35}Cl_2	80 : 81	1 : 3,8	1 : 4,3
$\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	82 : 83	1 : 4,0	1 : 4,3
$\text{B}^{11}\text{BH}_2^{35}\text{Cl}_4$	163 : 164	1 : 2,6	1 : 2,6
$\text{B}^{11}\text{BH}_2^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$	165 : 166	1 : 1,8	1 : 2,1
$\text{B}^{11}\text{BH}_2^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2$	167 : 168	1 : 2,0	1 : 2,2
$\text{B}^{11}\text{BH}_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_3$	169 : 170	1 : 1,5	1 : 2,0
$\text{B}^{11}\text{BH}_2^{35}\text{Cl}_3$	128 : 129	1 : 2,5	1 : 2,3
$\text{B}^{11}\text{BH}_2^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$	130 : 131	1 : 2,4	1 : 2,2
$\text{B}^{11}\text{BH}_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2$	132 : 133	1 : 1,6	1 : 2,2
$\text{B}^{11}\text{BH}_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	95 : 96	1 : 3	1 : 2,3
$\text{B}^{11}\text{BH}_2^{37}\text{Cl}_2$	97 : 98	1 : 1,8	1 : 2,0

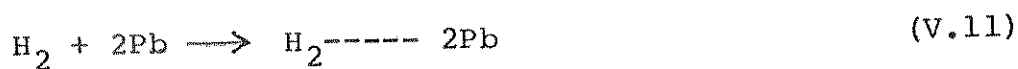
Precisão estimada $\pm 0,2$

ram identificados⁽¹⁰⁾ com $B_2H_2Cl_4$ e HCl , enquanto que para $BCl_3/H_2/Pb$ foram detectados B_2Cl_4 e HCl . Na tabela V.1, observa-se também que não foi constatada seletividade isotópica nos produtos de reação. Os produtos de reação observados em nosso experimento são definitivamente diferentes daqueles que Rockwood e Hudson⁽³⁶⁾ encontraram. Isto fornece um exemplo de efeitos catalíticos sobre os caminhos da reação fotoquímica com laser, i.e., $B_2H_2Cl_4$ e B_2Cl_4 são prontamente gerados sobre a superfície dos catalisadores metálicos mas $BHCl_2$ não. É muito importante notar que a reação fotoquímica com laser entre BCl_3 e H_2 pode proceder apenas sobre o metal quando as velocidades das espécies BCl_3 excitadas difundem para a superfície mais rápido do que as espécies H_2 desorvem a partir da superfície. Usando as equações (V.3) e (V.4), elas parecem indicar que $P_D(H_2) \ll J_{iz}(BCl_3)$ sob condições de densidade de potência de $\sim 3 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$.

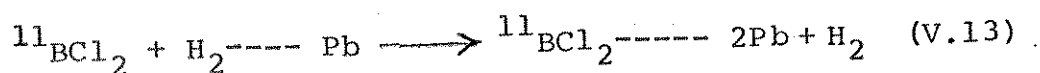
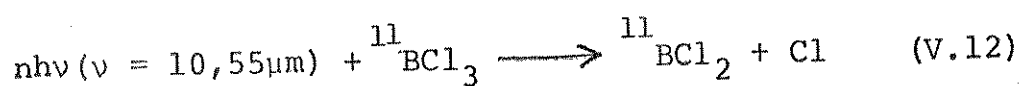
Conforme havíamos discutido na seção V.4.1, a adsorção de H_2 sobre a superfície metálica de Ti é um processo de quimissorção, i.e.,

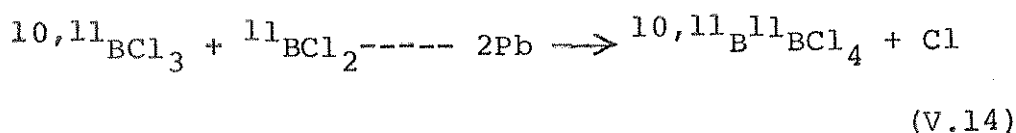


enquanto que sobre a superfície de Pb metálico é uma adsorção física, i.e.,



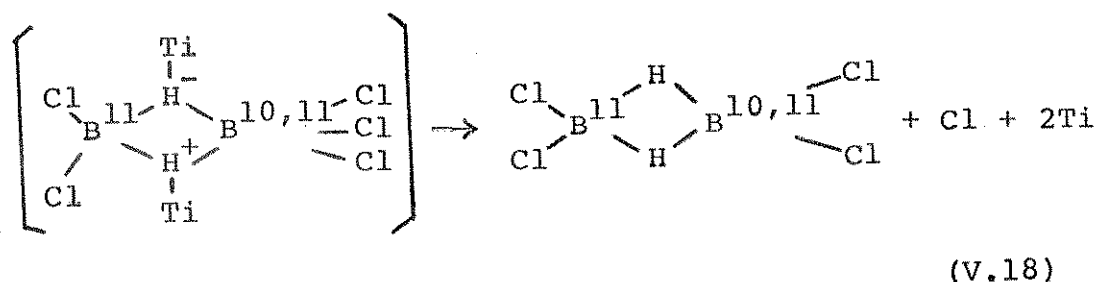
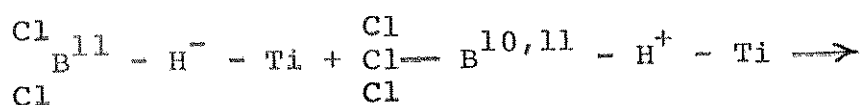
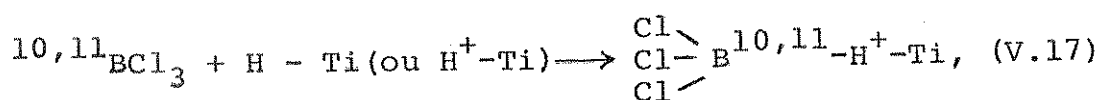
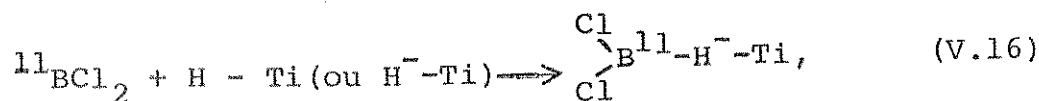
O mecanismo para a fotoquímica laser de BCl_3 e H_2 sobre a superfície de Pb pode ser proposto da seguinte forma:





A reação (V.12) é uma dissociação multifotônica seletiva de $^{11}\text{BCl}_3$ fornecendo radicais $^{11}\text{BCl}_2$. Quando o radical $^{11}\text{BCl}_2$ cineticamente energizado aproxima-se da superfície de chumbo metálico, a energia cinética do radical seria presumivelmente suficiente para dessorver as moléculas de H_2 , conforme mostrado na reação (V.13). A reação (V.14) mostra que os radicais $^{11}\text{BCl}_2$ isotopicamente seletivos reagem não seletivamente com moléculas de BCl_3 fornecendo produtos de reação não seletivos.

O possível mecanismo de reação para o caso $\text{BCl}_3/\text{H}_2/\text{Ti}$ também é iniciado pela reação (V.12) seguida pelos processos:



O radical Cl reagirá então com H_2 e produzirá HCl , seguindo a reação (V.15). Pode-se ver que a energia cinética de $^{11}\text{BCl}_2$

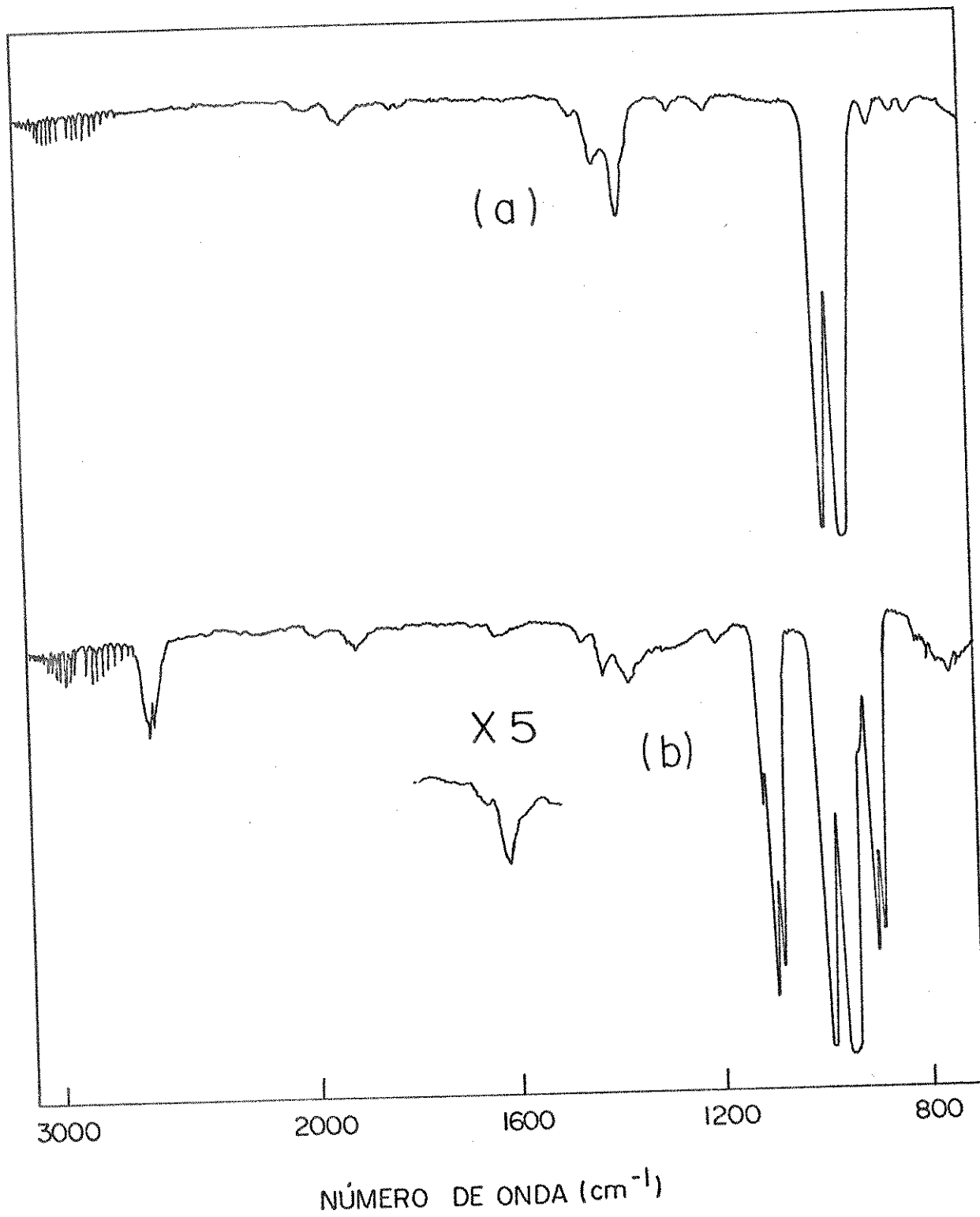
não é alta suficiente para quebrar a ligação H-Ti. Ao invés de dessorção de H_2 (átomo de H), uma reação ácido-base de Lewis ocorre sobre a superfície de Ti para as espécies $^{11}B^{11}Cl_2$, $^{10}B^{11}Cl_3$ e $^{11}B^{11}Cl_3$ como mostram as reações (V.16) e (V.17). A configuração exata para a formação de compostos entre $^{10}B^{11}BH_2Cl_4$ e $^{11}B^{11}BH_2Cl_4$ não é conhecida. Presumivelmente, a característica (força e natureza) da superfície metálica de Ti permite um estado de transição da reação (V.18) para formá-lo.

Conforme ilustramos nas seções V.4.2 e V.4.3 a dependência da densidade de potência do laser com $P_D(H_2)$ é quadrática, enquanto que com $J_{iz}(BCl_3)$ é linear. Certamente, nós devemos esperar que $P_D(H_2)$ deveria ocorrer mais rapidamente que $J_{iz}(BCl_3)$ a um nível de potência do laser mais alto, i.e., a reação fotoquímica com laser de BCl_3/H_2 /metal será forçada a ocorrer fora da superfície metálica. Isto significa que nós devemos obter $BHCl_2$ como produto principal da reação que é similar ao observado para a reação na ausência de catalisador, de Rockwood e Hudson⁽³⁶⁾. Recentemente, nós atingimos⁽³⁸⁾ esta predição. Com uma densidade de potência do laser $> 1GW/cm^2$ a fotoquímica com laser de CO_2 para os dois sistemas: $BCl_3/H_2/Ti$ e $BCl_3/H_2/Pb$ forneceu $BHCl_2$ como produto principal da reação. Como exemplo, a figura V.4b. mostra o espectro IV dos produtos de reação formados. As novas bandas que aparecem em $880-920cm^{-1}$ (ν_5 , deformação no plano $HBCl$), $1080-1110 cm^{-1}$ (ν_4 estiramento assimétrico B-Cl) e $2617 cm^{-1}$ (ν_2 , estiramento B-H) são claramente identificadas como devidas a $BHCl_2$ ⁽³⁹⁾. Após mistura da amostra de BCl_3 (20 Torr) e H_2 (40 Torr), sujeitamo-la a 1800 pulsos do laser. Os rendimentos da reação de $HBCl_2$ foram encontrados como segue: i) $\phi(BCl_3/H_2/Pb) \approx 1,5 \phi(BCl_3/H_2/Ti)$ e

Figura V.4

Espectro IV da mistura BCl_3 (20 torr)/ H_2 (40 torr)/Ti (~ 1 g),
a) antes e b) após 1800 pulsos laser. O laser de CO_2 foi
operado a $10,55\mu\text{m}$, sintonizado na linha P(16) com uma densi-
dade de potência $>1 \text{ GW/cm}^2$.

INTENSIDADE RELATIVA



ii) $\Phi(\text{BCl}_3/\text{H}_2/\text{Ti}) \approx 2 \Phi(\text{BCl}_3/\text{H}_2)$. A observação i) é esperada porque o calor de adsorção (ΔH) para H_2 sobre Pb é menor do que aquele para H_2 sobre Ti, a velocidade de desorção de H_2 a partir da superfície metálica, sob densidade de potência do laser $> 1\text{GW}/\text{cm}^2$, é $P_D(\text{H}_2/\text{Pb}) > P_D(\text{H}_2/\text{Ti})$. A observação ii) pode ser explicada devido ao fato que $\text{BCl}_3^* + \text{H}_2^*$ (hidrogênio desorvido conforme mostrado nas equações (V.1) e (V.2)) $\rightarrow \text{BHCl}_2 + \text{HCl}$, é energeticamente mais favorável que $\text{BCl}_3^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{BHCl}_2 + \text{HCl}$. Este resultado é evidência direta dos efeitos de um catalisador a velocidade da fotoquímica com laser.

V.4.4. Separação Isotópica com Laser usando Catálise

Quimiluminescência visível foi observada a partir de BCl_3 puro⁽³⁰⁻³²⁾, misturas de $\text{BCl}_3/\text{H}_2\text{S}$ ^(40,41) e misturas de BCl_3/H_2 ^(36,42,43), quando os sistemas foram submetidos a radiação laser IV intensa. Evidentemente, as luminescências observadas foram identificadas como tendo origem de moléculas ou radicais excitados através de processo de desativação radiativo. Fluorescência visível não foi observada em nossa reação usando a combinação laser-catalisador sob ambas condições de $P_D(\text{H}_2) \ll J_{iz}(\text{BCl}_3)$ e de $P_D(\text{H}_2) \gg J_{iz}(\text{BCl}_3)$. A explicação provável para nossa observação negativa da fluorescência é que o catalisador (Ti ou Pb) acelerou a velocidade da reação fotoquímica com laser, e os radicais ou moléculas excitadas reagiram prontamente para formar compostos estáveis no estado fundamental antes de ter chance de desativar e emitir.

Na separação isotópica por laser, quando uma espécie isotópica específica é seletivamente excitada a seu estado rea

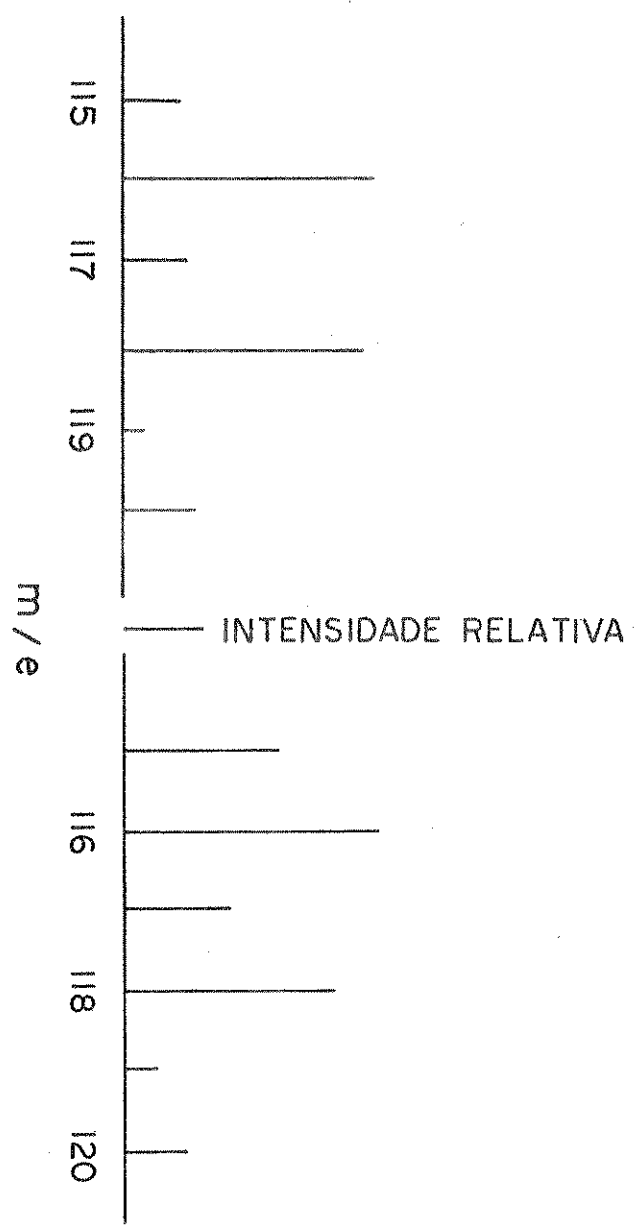
tivo, ela pode reagir com um supressor e separar-se das outras espécies isotópicas. Ao mesmo tempo, o isótopo excitado pode também sofrer um processo fotofísico e transferir a energia de excitação para o outro isótopo. Portanto, a seletividade em LIS é prontamente controlada por velocidades relativas entre os processos fotoquímicos e fotofísicos. Isto significa que se um catalisador age no sentido de acelerar a reação fotoquímica, de ve-se observar um fator de separação isotópica maior no sistema combinado laser-catalisador do que para o sistema na ausência de catalisador.

Sob a condição de $P_D(H_2) \ll J_{iz}(BCl_3)$, fotoquímica com laser de BCl_3 (13 Torr)/ H_2 (25 Torr) usando catálise (Ti ou Pb), teve origem em nosso laboratório. Radiação de $10,55\mu m$ a partir de um laser de CO_2 TEA pulsado, de alta potência ($\geq 3 \times 10^7$ W/cm²) foi usado para excitar seletivamente as moléculas de $^{11}BCl_3$. A figura V.5 mostra o espectro de massa de BCl_3 antes (à esquerda) e após (à direita) 180 pulsos laser. Os picos espectrais a $m/e = 115, 116, 117, 118, 119$ e 120 são originados das espécies isotópicas $^{10}B^{35}Cl_3$, $^{11}B^{35}Cl_3$, $^{10}B^{35}Cl_2^{37}Cl$, $^{11}B^{35}Cl_2^{37}Cl$, $^{10}B^{35}Cl^{37}Cl_2$ e $^{11}B^{35}Cl^{37}Cl_2$, respectivamente. A razão isotópica de boro ($^{10}B : ^{11}B$) pode então ser obtida calculando-se as razões de intensidades dos picos $115 : 116, 117 : 118$ e $119 : 120$. Os resultados fornecem a razão de intensidade de $I_{^{10}BCl_3} : I_{^{11}BCl_3} = 1 : 1,8$ após a irradiação e $1 : 4,4$ antes da irradiação. Isto indica que a concentração de $^{10}BCl_3$ do gás BCl_3 que não reagiu aumentou de 20% (a concentração de BCl_3 de nossa amostra inicial) para 37%, i.e., nós duplicamos a concentração de $^{10}BCl_3$ em nosso experimento.

Por outro lado, quando fotoquímica com laser de CO_2

Figura V.5

Espectro de massa de BCl_3 : à esquerda: antes da irradiação.
à direita: BCl_3 que não reagiu após reação com laser e ca
talisador.



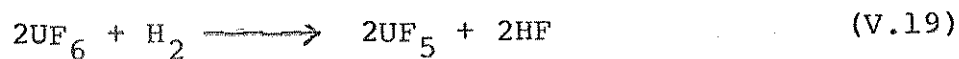
de BCl_3 (20 Torr)/ H_2 (40 Torr)/Ti ou Pb (~ 1 g) foi realizada sob condições de $P_D(\text{H}_2) \gg J_{iz}(\text{BCl}_3)$, o enriquecimento isotópico de ^{10}B foi também obtido⁽³⁸⁾ com a excitação seletiva de moléculas de $^{11}\text{BCl}_3$. Conforme mostrado na figura V.4, a razão isotópica observada de $^{10}\text{BCl}_3 : ^{11}\text{BCl}_3$ foi medida pela integração de intensidades de bandas espectrais $\nu_3(^{10}\text{BCl}_3: 995\text{cm}^{-1}, ^{11}\text{BCl}_3: 956\text{cm}^{-1})$, $3\nu_2(^{10}\text{BCl}_3: 1429\text{cm}^{-1}, ^{11}\text{BCl}_3: 1387\text{cm}^{-1})$ e $2\nu_3(^{10}\text{BCl}_3: 1995\text{cm}^{-1}$ e $^{11}\text{BCl}_3: 1912\text{cm}^{-1})$. Após 1800 pulsos do laser, a concentração de $^{10}\text{BCl}_3$ na mistura de BCl_3 foi aumentada de 32% (a concentração inicial de $^{10}\text{BCl}_3$ é 20%) que é ligeiramente mais baixa que para o caso de $P_D(\text{H}_2) \ll J_{iz}(\text{BCl}_3)$. Este baixo fator de enriquecimento isotópico obtido no caso de $P_D(\text{H}_2) \gg J_{iz}(\text{BCl}_3)$ é presumivelmente devido a nada mais que a alta pressão da amostra usada.

A alta eficiência da separação isotópica, por laser, de boro a partir de reação química na ausência de catalisador de BCl_3/H_2 foi reportada⁽⁴²⁾, sob condições de pressão da amostra muito baixa, p.e., razão $\text{BCl}_3 : \text{H}_2$ de 1:4 à pressão total de 3 torr foi usada. Claramente isto é devido ao fato que processos de transferência de energia através de canal colisional tornam-se mais rápidos a pressões mais altas. A rápida transferência de energia de um isótopo para outro, resulta em uma perda de seletividade isotópica. Com isto em mente, nós devemos esperar um rápido processo de transferência de energia colisional entre $^{11}\text{BCl}_3$ e $^{10}\text{BCl}_3$ para nosso experimento realizado a alta pressão. Isto significa que um baixo ou nulo fator de enriquecimento isotópico é esperado se o catalisador não for introduzido em nosso sistema reacional. Nossas observações positivas de separação isotópica de boro fornece uma evidência clara para o efeito de um catalisador sobre a velocidade de química

com laser.

V.5. Observações

Nós mostramos que os efeitos catalíticos sobre fotoquímica com laser podem aumentar a seletividade isotópica, a produtividade química e gerar novos produtos químicos. Os principais efeitos podem ser explicados pelo que segue: 1) a força de adsorção da superfície; 2) o campo local aumentado na superfície agindo sobre as espécies adsorvidas; 3) a velocidade de dissipação de energia molecular para a superfície e 4) a probabilidade das espécies excitadas reagirem sobre/com a superfície. É bem conhecido que separação isotópica por laser de urânio (^{235}U e ^{238}U) procedem de duas formas diferentes. Um método é iniciado com vapor de urânio metálico e o outro parte de moléculas de UF_6 . No caso do método molecular, o sistema fotoquímico com laser para enriquecimento de urânio é:



De acordo com evidências dadas acima, nós acreditamos que o fator de separação isotópica seria aumentado em muito, se introduzíssemos um catalisador (Ti, Pt, Pb, etc.) na reação fotoquímica com laser entre UF_6 e H_2 .

V.6. Referências

- 1) V.S. Letokhov, Science, 180, 451 (1973).
- 2) C.B. Moore, Accounts Chem. Res., 6, 323 (1973).
- 3) J.P. Aldrige, J.H. Birely, C.D. Cantrell e D.C. Cartwright in Physics of Quantum Electronics, Vol. 4, edited by S.F. Jacobs, M. Sargent III, M.O. Scully e C.T. Walker (Addison-Wesley), Reading, Massachusetts, 1976), p. 57 ff.
- 4) Tunable Lasers and Applications, "Proceedings of the Loen Conference, Norway, 1976, edited by A. Mooradian, T. Taeger e P. Stokseth (Springer, Berlin, 1976).
- 5) V.S. Letokhov e C.B. Moore, Sov. J. Quant. Electron, 6, 129 (1976).
- 6) N. Bloembergen e E. Yablonovitch, Phys. Today, 31, 23 (1978).
- 7) C.T. Lin, Spectrosc. Lett., 8, 901 (1975).
- 8) C.T. Lin, Spectrosc. Lett., 9, 615 (1976).
- 9) C.T. Lin, T.D.Z. Atvars e F.B.T. Pessine, J. Appl. Phys., 48, 1720 (1977).
- 10) C.T. Lin e T.D.Z. Atvars, J. Chem. Phys., 68, 4233 (1978).
- 11) C.T. Lin e C.A. Bertran, J. Phys. Chem., 82, 2299 (1978).
- 12) R.J. Jensen, J.G. Marinuzzi, C.P. Robinson e S.D. Rockwood, Laser Focus, May 1976, p. 51.
- 13) C.T. Lin e S.P.S. Porto, Convênio CNEN-CTA, 103092/74, Brasil, Agosto, 1975.
- 14) J.C. Vanderleeden, Laser Focus, Junho 1977, p. 51.
- 15) V.S. Letokhov e C.B. Moore, Sov. J. Quant. Electron, 6, 259 (1976); 6, 129 (1976).

- 16) C.T. Lin, S.P.S. Porto e R. dos Santos, "Selective Laser-Catalyst Photochemistry", proceedings of the 6th Vavilov Conference on Nonlinear Optics, Akademgorodok, Novosibirsk, USSR, Junho 20-23 (1979).
- 17) M.E. Umstead e M.C. Lin, J. Phys. Chem., 82, 2047 (1978).
- 18) H.C. Tingey e C.N. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 121, 1668 (1922).
- 19) T.J. Chuang, J. Chem. Phys., 74, 1453 (1980).
- 20) A.V. Kiselev e V.I. Lygin, "Infrared Spectra of Surface Compounds", (Nauka, Moscow, 1972).
- 21) M.S. Slutsky e T.F. George, J. Chem. Phys., 70, 1231 (1979).
- 22) M.S. Dzhydzhoev, A.I. Osipov, V. Ya. Panchenko, V.T. Platonenko, R.V. Khokhlov e K.V. Shaitan, Sov. Phys. JETP, 47, 684 (1978).
- 23) T.F. Deutsch, D.J. Ehrlich e R.M. Osgood, Jr., Appl. Phys. Letters, 35, 175 (1979).
- 24) A. Gat., L. Gerzberg, J.F. Gibbons, T.J. Magee, J. Peng e J.D. Hong, Appl. Phys. Lett., 33, 775 (1978).
- 25) T.F. Deutsch, D.J. Ehrlich, R.M. Osgood, Jr. e Z.L. Lian, Appl. Phys. Lett., 36, 847 (1980).
- 26) R.F. Marks, R.A. Pollak, Ph. Avouris, C.T. Lin e Y.L. Thefaine "Laser-pulsed plasma chemistry: Oxidation of Niobium Surfaces" proceedings of Thin Film Chemistry Symposium, Burlington, VT, Nov. 30-Dec. 1, 1982.
- 27) D.J. Ehrlich, R.M. Osgood, Jr. e T.F. Deutsch, Appl. Phys. Lett., 38, 1081 (1981).
- 28) D.J. Ehrlich, R.M. Osgood, Jr. e T.F. Deutsch, Appl. Phys.

- Lett., 36, 698 (1980).
- 29) T. Kawai e T. Sakata, Chem. Phys. Lett., 69, 33 (1980).
- 30) N.V. Karlov, Appl. Opt., 13, 301 (1974).
- 31) R.V. Ambartzumian, N.V. Chekalin, V.S. Doljikov, V.S. Letokhov, E.A. Ryabov, Chem. Phys. Lett., 25, 515 (1974).
- 32) P.L. Houston, A.V. Nowak e J.I. Steinfeld, J. Chem. Phys., 58, 3373 (1973).
- 33) Y. Ishikawa, O. Kurihara, R. Nakane e S. Arai. Chem. Phys., 52, 143 (1980).
- 34) R.V. Ambartzumian e V.S. Letokhov, in "Chemical and Biocemical Applications of Lasers", vol. 3, ed. C.B. Moore (Academic Press, New York, 1977) p. 167.
- 35) T. Arisawa, M. Kato e Y. Nasuse, Chem. Phys. Lett., 86, 91 (1982).
- 36) S.D. Rockwood e J.W. Hudson, Chem. Phys. Lett., 34, 542 (1975).
- 37) B. Kivel, J. Chem. Phys., 68, 5378 (1978).
- 38) M.E.D. Zaniquelli, Tese de Mestrado, 1982.
- 39) C.D. Bass, L. Lynds, T. Wolfram and R.E. DeWames, J. Chem. Phys., 40, 3611 (1964).
- 40) S.M. Freund e J.J. Titter, Chem. Phys. Lett., 32, 255 (1955).
- 41) S.D. Rockwood, Chem. Phys., 10 453 (1975).
- 42) J.L. Lyman e S.D. Rockwood, J. Appl. Phys., 47, 595 (1976).
- 43) N.V. Karlov, N.A. Karpov, Y.N. Petrov, A.M. Prokhorov e O.M. Stel'makh, Zh. Eksp. Teor. Fiz. Pis'ma Red., 14, 214 (1971).

CAPÍTULO VI

SEPARAÇÃO ISOTÓPICA DE DEUTÉRIO E PRODUÇÃO DE ÁGUA PESADA

VI.1. Introdução

Três sistemas foram desenvolvidos nas pesquisas correntes que se apresentam fotoquimicamente satisfatórias para a produção de água pesada em larga escala usando laser. O primeiro é a dissociação multifotônica por laser no infravermelho de CDF_3 , CHDF_2 , CF_3CDCl_2 que foi desenvolvido e executado no Laboratório Lawrence Livermore nos EUA⁽¹⁻⁵⁾. O segundo é a Fotodissociação de HDCO usando laser ultravioleta, iniciado pela Universidade da Califórnia - Berkeley também nos EUA⁽⁶⁾ e efetuado pela Ontario Hydro do Canadá⁽⁷⁾. O terceiro é a dissociação multifotônica de NH_2D usando laser no infravermelho, idealizado e levado a efeito pelo meu grupo de pesquisas no Brasil⁽⁸⁾. Neste capítulo descrevemos nossos mais recentes resultados experimentais na separação isotópica de deutério usando laser e a produção de água pesada a partir de NH_2D . As vantagens de nosso método sobre os dois primeiros sistemas serão aqui indicadas.

VI.2. Experimental

Os produtos gasosos NH_3 , ND_3 e O_2 foram obtidos da Matheson, prochem. B.O.C. Limited e da Oxigênio do Brasil, respectivamente. A cela de amostra usada neste experimento foi um tubo de vidro de 10 cm de comprimento por 2,5 cm de diâmetro. Os terminais da cela de reação são superfícies achatadas conectadas

toras do tipo "o-ring". Duas janelas de seleneto de zinco (Irtran IV) foram fixadas à cela por meio de um par de adaptadores de metal. Uma linha de vácuo com uma configuração especial foi desenhada para preparar NH_2D e para misturar os gases. Com o intuito de prevenir a interferência ou participação de graxa de vácuo, adesivo negro, epoxi, etc., na fotooxidação de NH_2D foram usadas torneiras de teflon do tipo agulha para construir a linha de vácuo bem como a cela de reação.

Moléculas de NH_2D foram preparadas sob vácuo, condensando NH_3 e ND_3 à temperatura de N_2 líquido. A troca isotópica alcança sua totalidade após 3 horas de retirar o "trap" frio. Amostras com NH_2D preparado dessa maneira e gás O_2 foram introduzidas na cela de reação. Um laser de CO_2 da Lumonics, modelo TEA-801 A foi usado como fonte de excitação. Uma unidade seletora de comprimento de onda acoplada (Lumonics, modelo 501 sintonizador e modelo 501RCO₂ grade mestre) foi usada para isolar as linhas $P(20) = 944,21 \text{ cm}^{-1}$, $P(14) = 949,49 \text{ cm}^{-1}$ e $R(12) = 970,56 \text{ cm}^{-1}$ do laser de CO_2 . A frequência de saída do laser foi calibrada com um analisador de espectro modelo 16-A CO_2 da Optical Engineering Inc. . Uma lente de fluoreto de Bário (BaF_2) ($f = 5 \text{ cm}$) foi usada para focalizar o feixe do laser no centro da cela de reação. A potência pico no ponto focal é mantida menor que 1 GW/cm^2 . O laser pulsado é operado a uma taxa de repetição de 3 pps por um gerador de pulsos. A duração de cada pulso é de 100 ns.

Os produtos da fotooxidação do NH_2D por meio de laser foram analisados por um espectrômetro Perkin-Elmer modelo 180 e um espectrômetro de massa quadrupolar Finnigan Modelo 1015 S/L separadamente. É importante mencionar que as dimensões da cela de reação foram calculadas para que esta coubesse perfeitamente

dentro da câmara de amostra do espectrômetro IV. Isto nos permite tirar o espectro sem que seja necessária nenhuma transferência dos produtos gasosos da cela de reação para uma cela de amostra IV.

VI.3. Resultados

VI.3.1. Excitação Seletiva

As bandas de vibração-rotação para o estado eletrônico fundamental do NH_2D tem sido já medidas por vários investigadores⁽⁹⁻¹³⁾. A molécula existe em uma configuração piramidal. A inversão do núcleo no centro de massa origina duas possíveis configurações piramidais que correspondem à energia mínima de uma superfície de potencial dupla. Devido ao efeito de "tunneling", cada nível de energia do modo de vibração fora do plano (ν_2) é desdobrado em dois componentes $0^- \leftrightarrow 0^+$, $1^- \leftrightarrow 1^+$, etc. . O mais baixo nível de energia de cada par corresponde à uma função de onda que é simétrica com respeito à reflexão na origem, e é normalmente classificada como "+". O nível de energia superior de cada par corresponde à função de onda que é antissimétrica com respeito a reflexão na origem e é usualmente classificada como "-". Para as moléculas de NH_2D , o desdobramento da inversão $0^- \leftrightarrow 0^+$ foi achado⁽⁹⁻¹³⁾ ser de $0,8 \text{ cm}^{-1}$, enquanto que as transições de $0^+ \leftrightarrow 1^-$ e $0^- \leftrightarrow 1^+$ foram assinaladas como 894 cm^{-1} e 870 cm^{-1} , respectivamente, como está mostrado nas figuras VI.7 e VI.8.

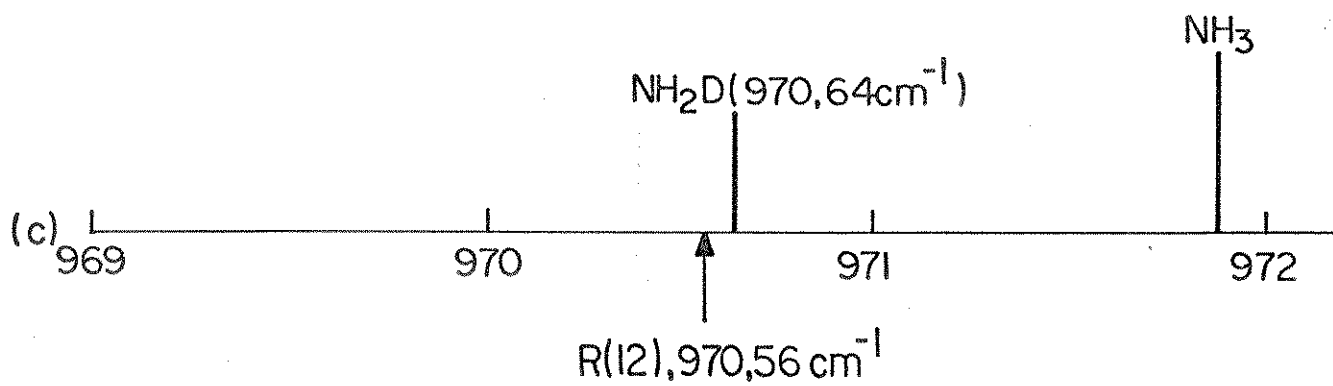
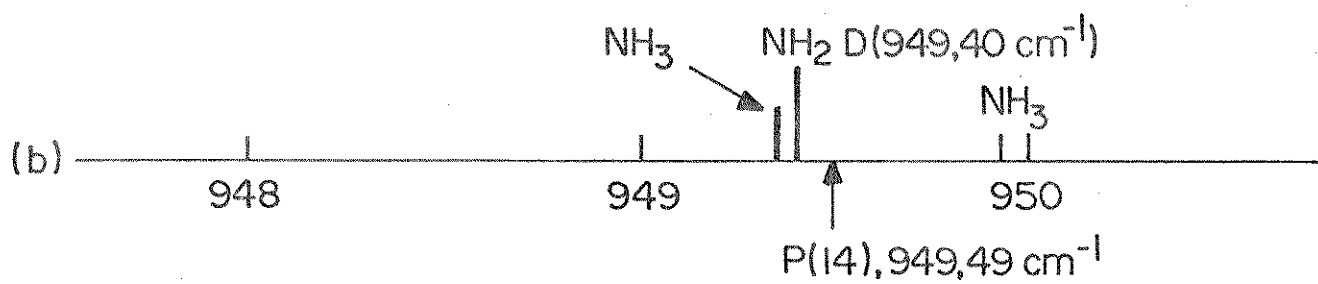
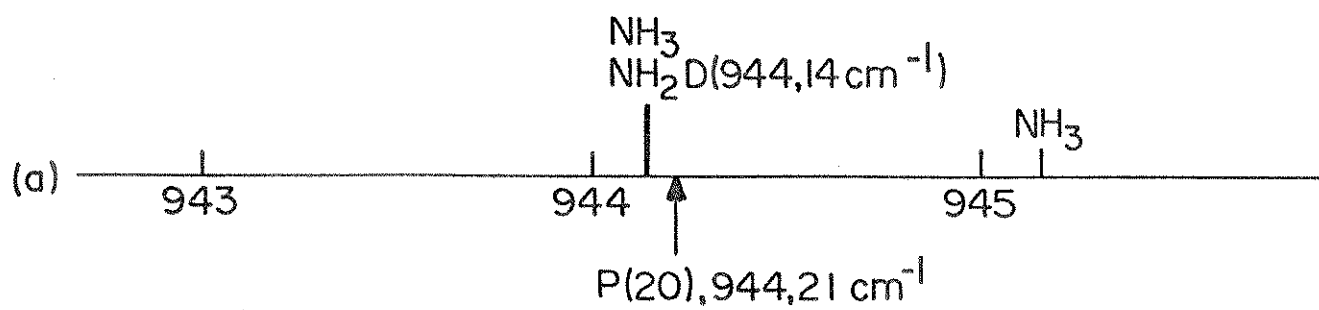
Recentemente surgiram evidências⁽¹⁴⁻¹⁶⁾ que três transições ro-vibracionais da banda ν_2 do NH_2D estão em ressonância

ou quase ressonância com as linhas P(20), P(14) e R(12) da transição $00^0_1-10^0_0$ do laser de CO_2 , respectivamente. Os experimentos mostraram⁽¹⁴⁻¹⁶⁾ que todas as três transições são do tipo $\nu_2(\text{V}, J_{-\text{KK}})$. A figura VI.1 mostra a diferença de frequência entre as transições ro-vibracionais do NH_2D e as linhas do laser de CO_2 disponíveis: Diagrama acima a) $(0^-, 4_{04}) \longleftrightarrow (1^-, 5_{05})$ do NH_2D ocorre a $944,14 \text{ cm}^{-1}$ afastado $0,07 \text{ cm}^{-1}$ da linha P(20) do laser de CO_2 . Note-se que uma transição vibracional do NH_3 extremamente fraca mostra-se no topo da transição do NH_2D . Outro pico de absorção fraco do NH_3 está a $1,01 \text{ cm}^{-1}$ mais alto em frequência do que a desejada transição do NH_2D ; Diagrama central b), O pico de absorção a $949,40 \text{ cm}^{-1}$ corresponde à transição $(0^-, 4_{04}) \longleftrightarrow (1^+, 5_{14})$ do NH_2D que está a $0,09 \text{ cm}^{-1}$ menor em frequência que a linha P(14) = $949,49 \text{ cm}^{-1}$ do laser. Para o NH_3 , um forte pico a $949,34 \text{ cm}^{-1}$ e um fraco a $949,92 \text{ cm}^{-1}$ então na região da transição do NH_2D e o diagrama inferior c), é observada uma diferença de frequência de $0,08 \text{ cm}^{-1}$ entre a transição espectral do NH_2D $(0^+, 4_{14}) \longleftrightarrow (1^-, 5_{24})$ e a linha R(12) do laser de CO_2 . Uma transição bastante forte do NH_3 está também presente em $971,89 \text{ cm}^{-1}$.

A fotooxidação do NH_2D foi efetuada usando três diferentes linhas do laser; P(20), P(14) e R(12). Para cada linha usada, as composições das misturas gasosas foram de 40 torr de NH_2D e 40 torr de O_2 e o tempo de irradiação com laser foi de 10 min. Achou-se que a fotoquímica seletiva com laser do NH_2D e O_2 ocorria somente quando usada a linha P(20) do laser, sugerindo o possível uso da linha P(20) para a fotooxidação seletiva do NH_2D e a produção de D_2O . As possíveis explicações para a linha P(20) e não as linhas P(14) e R(12) ser a fonte de exci

Figura VI.1

Possíveis transições de NH_2D para excitação seletiva com laser de CO_2 .



tação preferencial são duas: Primeiramente, os coeficientes de absorção relativos para as transições do $\text{NH}_2\text{D}^{(9-13)}$ são da ordem de $\alpha(944,14 \text{ cm}^{-1}) > \alpha(949,40 \text{ cm}^{-1}) \approx \alpha(970,64 \text{ cm}^{-1})$ enquanto que para as transições próximas do $\text{NH}_3^{(9-13)}$ são da ordem de $\alpha(971,89 \text{ cm}^{-1}) \approx 10\alpha(945,15 \text{ cm}^{-1})$; $\alpha(949,34 \text{ cm}^{-1}) \approx 3\alpha(945,15 \text{ cm}^{-1})$ e $\alpha(945,15 \text{ cm}^{-1}) \approx \alpha(949,92 \text{ cm}^{-1}) \approx 4\alpha(944,14 \text{ cm}^{-1})$. Isto indica que uma alta seletividade para a excitação do NH_2D nas misturas de amônia é somente alcançável para a transição $(0^-, 4_{04}) \longleftrightarrow (1^-, 5_{05})$ mas não para as transições $(0^-, 4_{04}) \longleftrightarrow (1^+, 5_{14})$ e $(0^+, 4_{14}) \longleftrightarrow (1^-, 5_{24})$. Segundo, desde que a energia de saída para as linhas individuais do laser segue a ordem $P(20) > P(14) > R(12)$, a excitação do NH_2D usando a linha $P(20)$ é claramente mais efetiva.

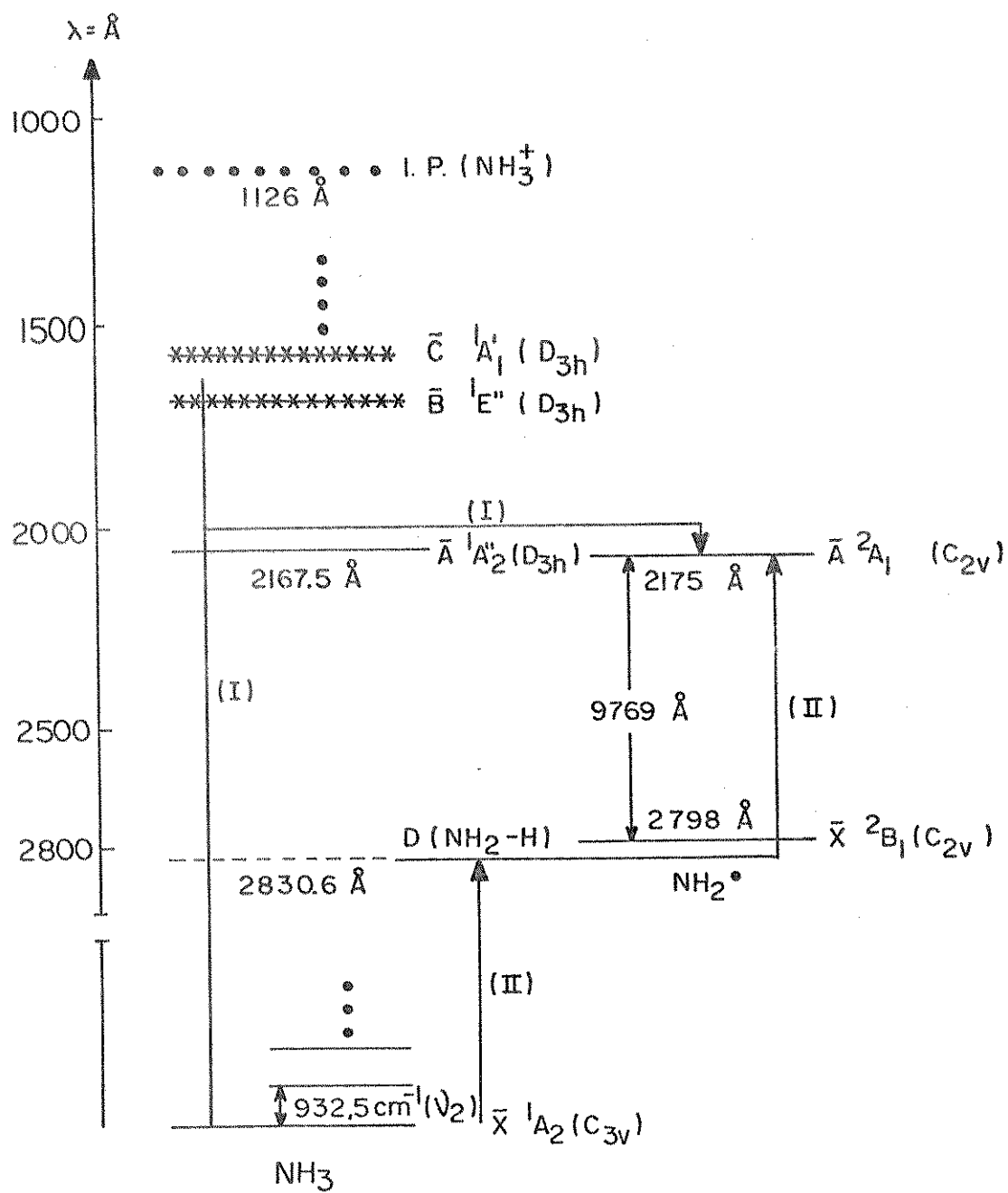
VI.3.2. Características da reação de NH_3 com O_2

É conhecido⁽¹⁷⁻²¹⁾ que a excitação multifotônica no infravermelho(EMFIV) e a dissociação multifotônica no infravermelho (DMFIV) de moléculas de NH_3 produz radicais $\text{NH}_2^\cdot$ como seus produtos primários de reação. Quando a fotoquímica do NH_3 com laser IV é levada a efeito a baixa pressão de amostra e baixa densidade de potência laser, os radicais $\text{NH}_2^\cdot$ são gerados no estado fundamental eletrônico ($\tilde{X}^2B_1$). Por outro lado, radicais $\text{NH}_2^\cdot$ excitados eletronicamente ($\tilde{A}^2A_1$) são obtidos quando empregam-se altas pressões de amostra e altas densidades de potência do laser. A figura VI.2 mostra os diagramas de energia para NH_3 e $\text{NH}_2^\cdot$.

No presente estudo usamos uma mistura com taxa de 1:1 para NH_3 e O_2 a várias pressões totais de amostra. Empregou-se

Figura VI.2

Diagramas de energia e simetrias para NH_3 e NH_2 . Há dois caminhos de reação (I e II) pelo qual se pode obter $[\tilde{\text{A}}^2\text{A}_1(\text{C}_{2v})]$ a partir de NH_3 $[\tilde{\text{X}}^1\text{A}_2(\text{C}_{3v})]$.



a linha P(32) (transição $00^0_1-10^0_0$) de um laser de CO_2 TEA com uma duração de pulso de 100 ns. A densidade de potência no ponto focal variou de 1 MW/cm^2 a 10 GW/cm^2 . O laser foi operado a uma taxa de repetição de 3pps e foi usado para excitar a banda ν_2 do NH_3 . Foi achado que a característica da reação para a fotooxidação de NH_3 com laser no infravermelho é bastante sensível à pressão total da amostra de NH_3 e O_2 usada, tem como a densidade de potência empregada no laser. A figura VI.3 mostra um plotamento da pressão total efetiva (P_{ef}) vs a densidade de potência do laser para a característica de reação de NH_3 e O_2 . Como se pode observar na figura VI.3 a reação é do tipo explosivo do lado direito da curva enquanto que no lado esquerdo da curva possui um caráter não explosivo.

Examinemos agora os produtos de reação para a fotooxidação de NH_3 com laser IV empregando potência pico do laser constante no ponto focal de 1 GW/cm^2 . Quando a pressão total da amostra de NH_3 e O_2 é igual ou maior que 100 mmHg, a reação é do tipo explosivo e acompanhada por uma luminescência relâmpago (flash) de cor amarela. O espectro IV dos produtos da reação explosiva é mostrado na figura VI.4. Os produtos principais no espectro IV são analisados como H_2O líquida (banda larga $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$), H_2O vapor (estruturas rotacionais finas, $1700-1400 \text{ cm}^{-1}$) e NH_4NO_3 (banda larga, $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ e um contorno de banda distorcido, $\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$). Quando a fotooxidação de NH_3 com laser IV é levada a efeito com pressão total de amostra menor que 100 torr, a reação é não-explosiva e não se observa aparentemente nenhuma luminescência durante a reação.

Na figura VI.5, comprovamos o espectro IV da fotooxidação de NH_3 do tipo não explosivo antes (A) e depois (B) de apli

Figura VI.3

Característica da reação de NH_3 e O_2 , um diagrama da pressão total efetiva da amostra ($\text{NH}_3:\text{O}_2 = 1:1$) com respeito a densidade de potência do laser.

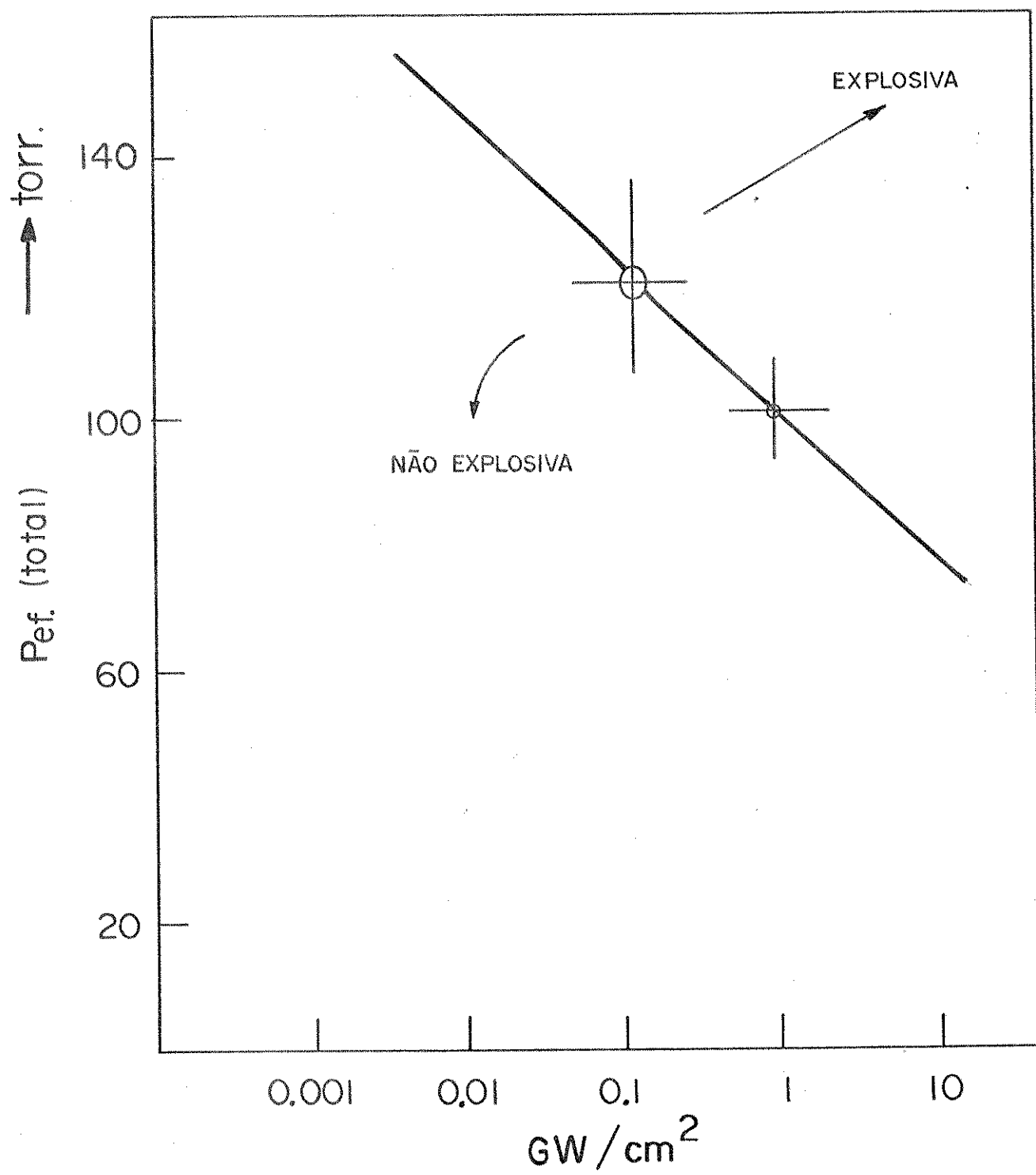


Figura VI.4

Espectro IV dos produtos de fotooxidação de NH_3 após uma mistura de 60 torr de NH_3 e 60 torr de O_2 ser submetida a um simples pulso de laser de CO_2 a $10,719 \mu\text{m}$ e densidade de potência laser = 1 GW/cm^2 .

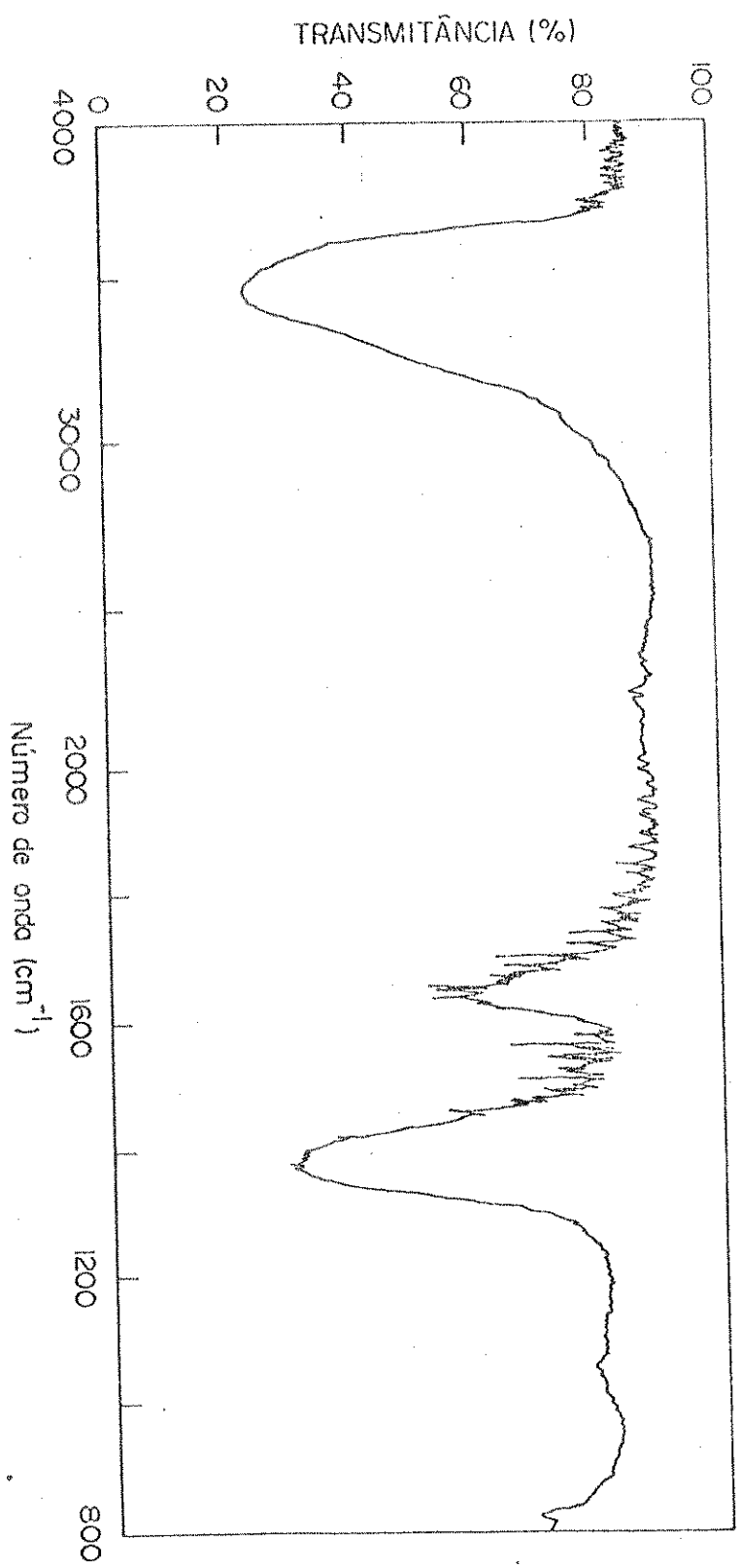
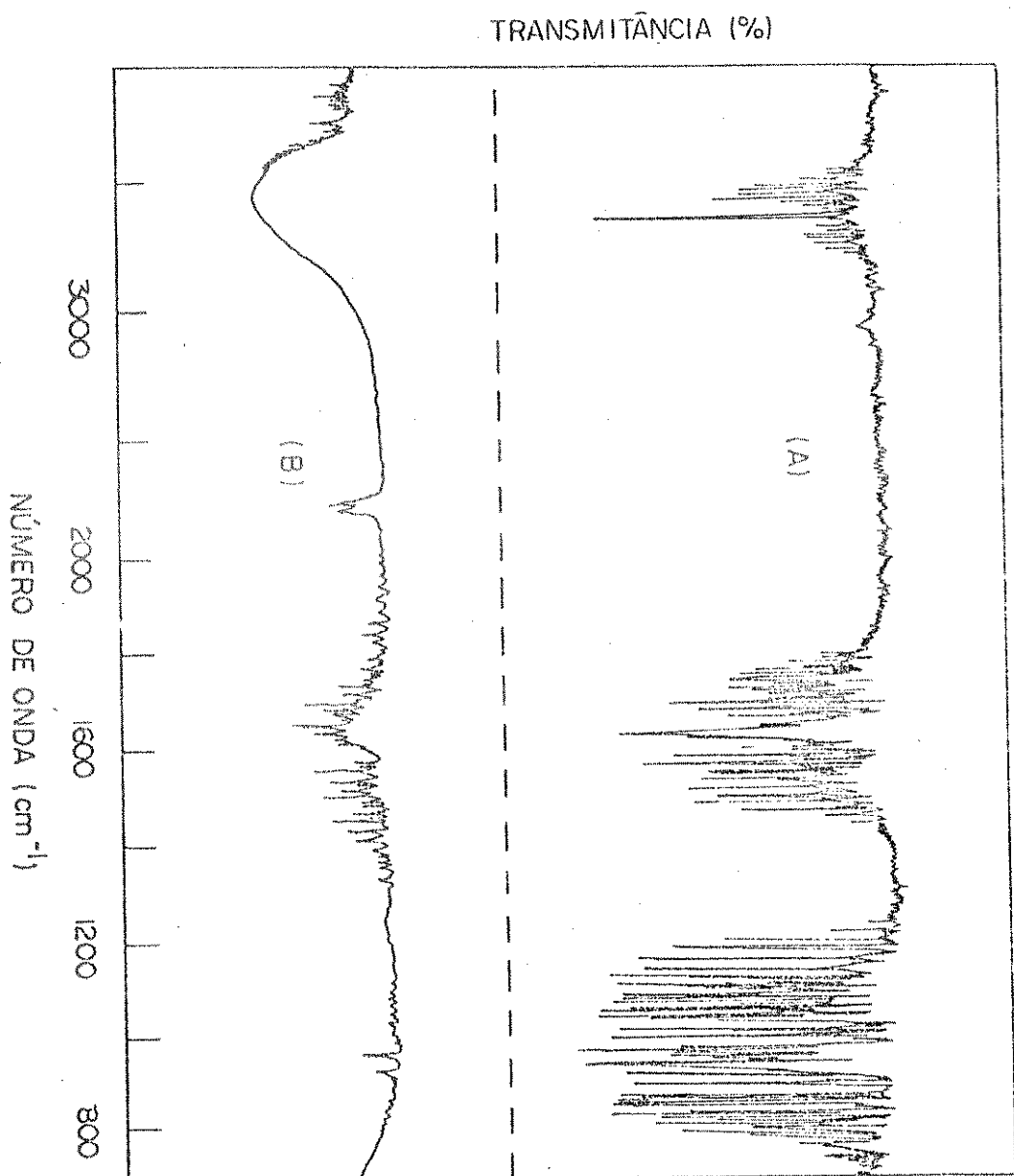


Figura VI.5

Espectros IV - (A) Mistura de 30 torr de NH_3 e 30 torr de O_2 registrado usando 10 cm de caminho ótico; (B) Produtos de fotooxidação da amônia após expor a mistura (A) a 1800 pulsos de um laser de CO_2 a $10,719 \mu\text{m}$ e densidade de potência laser no ponto focal = 1 GW/cm^2 .

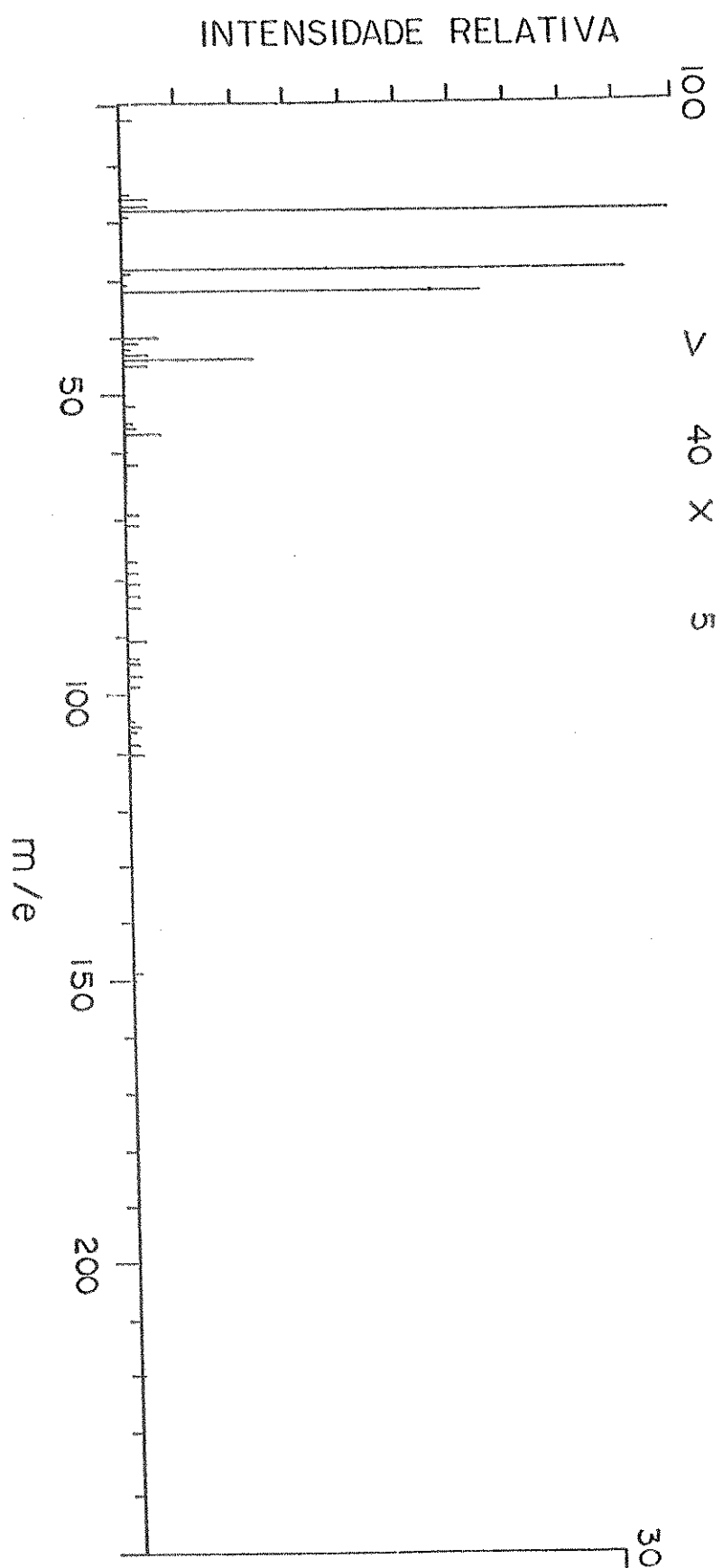


car 1800 pulsos de um laser de CO_2 a $10,719 \mu\text{m}$. É facilmente perceber que as bandas rovibracionais da amônia⁽⁹⁻¹³⁾ a $3336(\nu_1)$, $3443(\nu_3)$ e $1626 \text{ cm}^{-1}(\nu_4)$ desaparecem completamente após a irradiação. Entretanto, a banda mais forte ν_2 a 932 cm^{-1} ainda permanece visível. Essas observações indicam que a concentração de NH_3 nas misturas dos produtos de reação é muito pequena. Por outro lado, um forte máximo de uma banda larga a 3470 cm^{-1} aparece no espectro (B) da figura VI.5. Esta banda sem dúvida corresponde à água líquida que está condensada nas janelas da cela de reação. As três bandas rovibracionais bem resolvidas a $3657(\nu_1)$, $1595(\nu_2)$ e $3756 \text{ cm}^{-1}(\nu_3)$ são assinaladas para vapor de H_2O ^(22,23). Uma estrutura dublete a 2211 e 2224 cm^{-1} é também observada. Esse dublete é característico da forte transição (ν_1) da molécula N_2O ⁽²⁴⁾.

A figura VI.6 mostra o espectro de massa para a fotooxidação da amônia por laser do tipo não explosivo. O espectro é normalizado com respeito ao pico da água a $m/e = 18$. A intensidade espectral relativa é ampliada 5 vezes após $m/e = 40$. Entretanto os fracos picos após $m/e = 40$ são negligenciados no assinalamento espectral. Sob essa condição, o espectro de massa para a fotooxidação de NH_3 por laser de CO_2 pode ser assinalado facilmente como $m/e = 2(\text{H}_2)$, $16(\text{NH}_2)$, $17(\text{NH}_3)$, $18(\text{H}_2\text{O})$, $28(\text{N}_2)$, 32 (superposição de N_2H_4 e O_2) e $44(\text{N}_2\text{O})$. Vê-se que temos assinalado o pico a $m/e = 32$ como uma combinação de O_2 e N_2H_4 . Esse assinalamento é suportado pelos fatos seguintes: 1) se são comparados os picos a $m/e = 32$ e $17(\text{NH}_3)$, a intensidade do pico $m/e = 32$ parece muito forte para ser O_2 isolado; 2) no espectro de massa do NH_3 puro, a intensidade relativa do pico $m/e = 16$ com respeito ao $m/e = 17$ é bem pequena. Entretanto, observamos

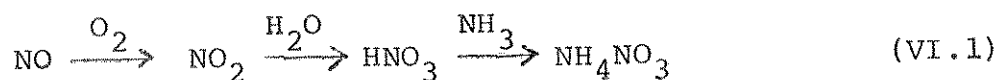
Figura VI.6

Espectro de massa dos produtos de reação para a reação da figura VI.5. O espectro foi tirado a uma pressão de $6,8 \times 10^{-6}$ torr. A intensidade relativa após $m/e = 40$ está multiplicada por 5.



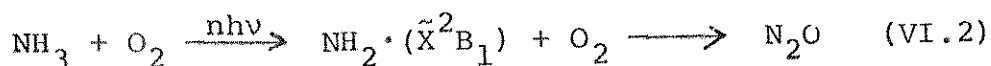
intensidades igualadas entre esses dois picos. Isso significa que o pico a $m/e = 16$ devia ser assinalado para a fragmentação de N_2H_4 , i.e., NH_2^+ .

Na tentativa de explicar os dois caminhos de reação mencionados acima para a fotooxidação de NH_3 com laser, precisamos correlacionar nossos experimentos com os experimentos de reação térmica catalítica entre NH_3 e O_2 feitos por Von Nagel em 1930⁽²⁵⁾. Von Nagel observou que as moléculas de N_2O eram os principais produtos quando ele usava uma pequena percentagem por peso de NH_3 com O_2 e efetuava a reação a limites de temperatura baixa. Esse resultado é similar àquele nosso experimento com baixa pressão de amostra e baixa densidade de potência no laser. Ademais, quando a reação térmica catalítica de NH_3 e O_2 foi feita a uma alta porcentagem de peso de NH_3 com O_2 e alta temperatura, Von Nagel⁽²⁵⁾ detetou moléculas de NO como produtos de reação. É fato conhecido que a molécula de NO pode ser transformada em NH_4NO_3 seguindo a reação:

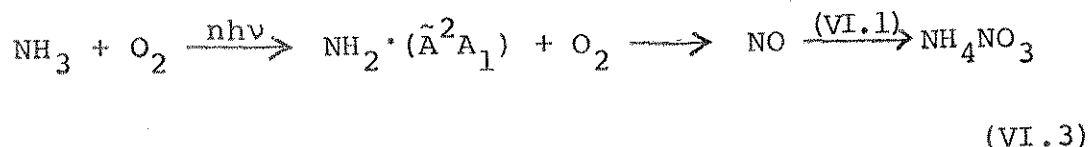


Portanto, não é de surpreender que em nossos experimentos com alta pressão de gás e alta densidade de potência no laser para a fotooxidação da amônia com laser forneça também como produto de reação NH_4NO_3 .

A partir das discussões e correlação acima, as prováveis explicações para nossa fotoquímica com laser IV de NH_3 e O_2 são as seguintes: 1) o mecanismo de reação a baixa pressão de amostra e baixa densidade de potência no laser (baixa fluência de energia no laser) é:



e 2) o mecanismo de reação para alta pressão de gás e alta densidade de potência no laser é:



Em suma, nossos experimentos de fotooxidação de NH_3 com laser têm demonstrado que a reação de super-excitação (canal de reação de alta energia, $(\text{NH}_2 \cdot (\tilde{\text{A}}^2\text{A}_1) + \text{O}_2)$) tem realmente um mecanismo de reação diferente, e é provavelmente mais efetivo que o canal de reação normal de baixa energia $(\text{NH}_2 \cdot (\tilde{\text{X}}^2\text{B}_1) + \text{O}_2)$. Entretanto, desde que o canal de reação normal de baixa energia é do tipo não-explosivo, deveria ser seguido para a separação isotópica de deutério e a produção de D_2O a partir da fotooxidação de NH_2D com laser no IV.

VI.3.3. Fotooxidação de NH_2D com Laser no IV

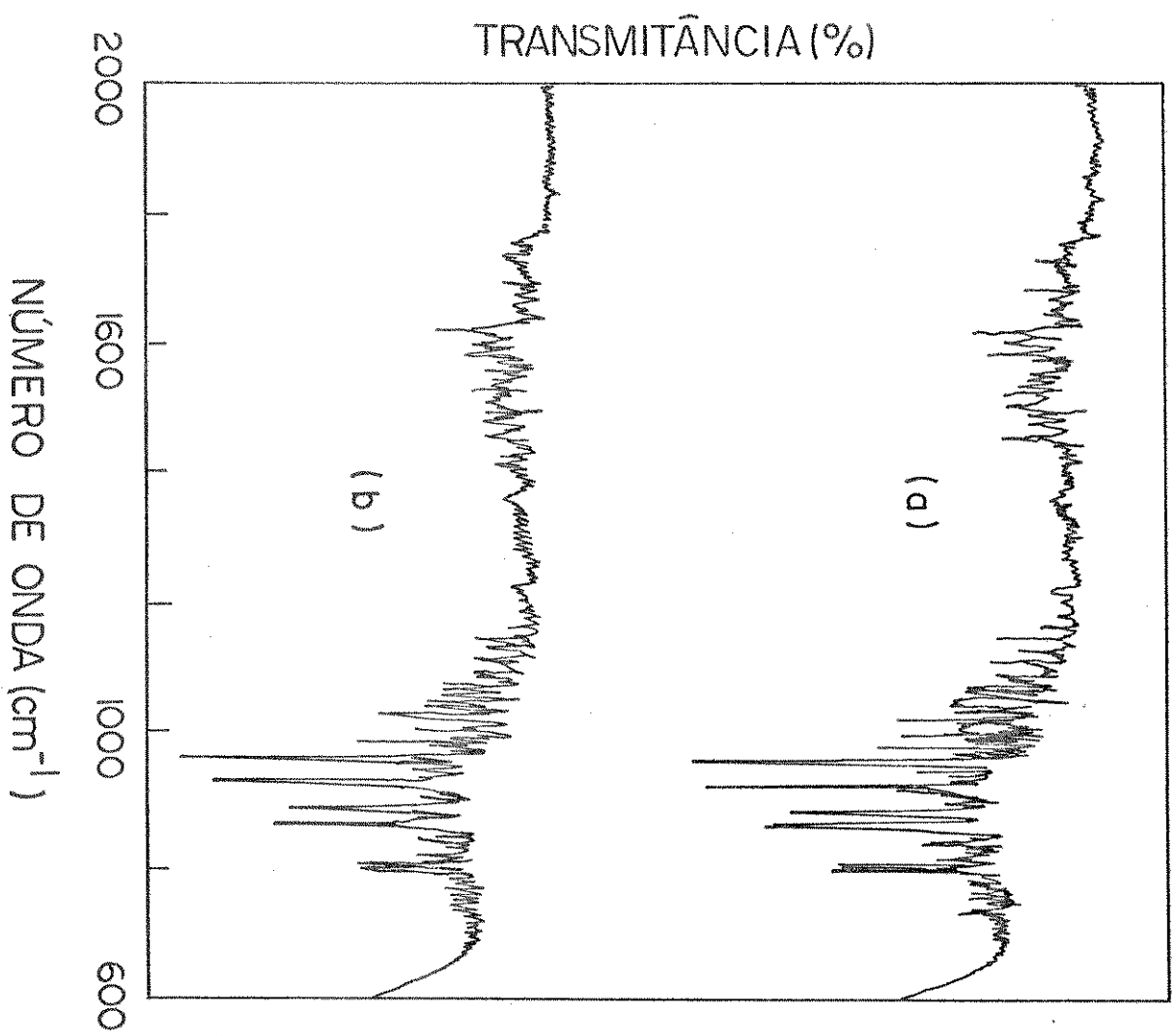
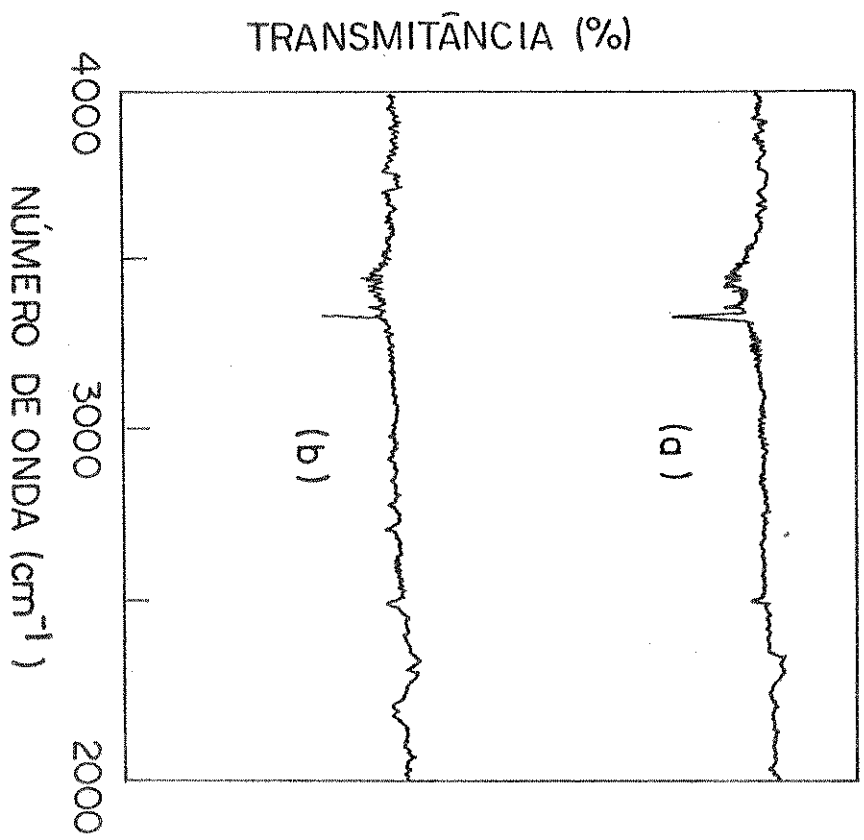
Os resultados de VI.3.1 e VI.3.2 acima tem provido as condições chaves para a fotoquímica seletiva isotopicamente de NH_2D e O_2 com laser de CO_2 . Preparamos uma mistura de amônia com composição isotópica (MACI) com 44% de NH_3 , 30% de NH_2D , 20% de NHD_2 e 6% de ND_3 , referida como MACI no texto seguinte. A taxa de concentração do deutério para o hidrogênio I_D/I_H em MACI foi calculada como 42,1%. O experimento foi executado para misturas gasosas de 26 torr de MACI e 78 torr de O_2 . A linha $P(20) = 944,21 \text{ cm}^{-1}$ de um laser de CO_2 TEA foi sintonizada para

excitar seletivamente as moléculas de NH_2D . Uma potência pico constante de $\sim 7 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ (menos que 1 GW/cm^2) no ponto focal do laser é aplicada durante o experimento. Aparentemente a fotooxidação de NH_2D com laser pulsado de CO_2 sob as condições descritas é do tipo não explosivo. Na figura VI.7 comparamos o espectro IV dos produtos da fotooxidação do tipo não-explosivo de NH_2D (a) antes e (b) depois de aplicar 900 pulsos de um laser de CO_2 a $944,21 \text{ cm}^{-1}$. Evidentemente, a reação procede-se a uma taxa bastante lenta, i.e., os produtos de reação observados são pobremente notados nas faixas espectrais do IV de 1403,2211, 2224, 2720 e 3750 cm^{-1} . Entretanto, a aparição de um dublete a 2211 e 2224 cm^{-1} para moléculas de N_2O provê uma indicação direta de que a fotoquímica de NH_2D e O_2 com laser no IV mostrada na figura VI.7 é do tipo não-explosivo. Quando é analisada a composição da amônia que não reagiu nas misturas de reação acha-se que as composições da amônia no espectro (B) da figura VI.7 muda ligeiramente para 46% de NH_3 , 31% de NH_2D , 18% de NHD_2 e 5% de ND_3 . Isso significa que I_D/I_H é 36% para a MACI após a reação, em comparação com o valor de 42,1% antes da aplicação dos pulsos de laser. Em qualquer caso, o decréscimo de 6,1% na concentração de deutério indica que temos alcançado a fotooxidação por laser de amônia seletiva em deutério.

Lin e colaboradores⁽²⁶⁻²⁸⁾ têm demonstrado experimentalmente que uma combinação de fotoquímica com laser e catalisador pode ser útil para uma produção de isótopos em larga escala. O fato de que um catalisador pode aumentar a velocidade da reação fotoquímica e ao mesmo tempo decrescer a probabilidade de processos de transferência de energia entre isótopos, nos permite realizar a separação isotópica com laser usando uma pressão

Figura VI.7

Espectros IV - (A) Mistura de 26 torr de MACI (44% NH_3 , 30% NH_2D , 20% NHD_2 e 6% ND_3) e 78 torr de O_2 registrado usando 10 cm de caminho ótico; (B) Produtos da fotooxidação de NH_2D após submeter a mistura (A) a 900 pulsos de laser de CO_2 a $944,21 \text{ cm}^{-1}$ e densidade de potência laser no ponto focal = $7 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$.

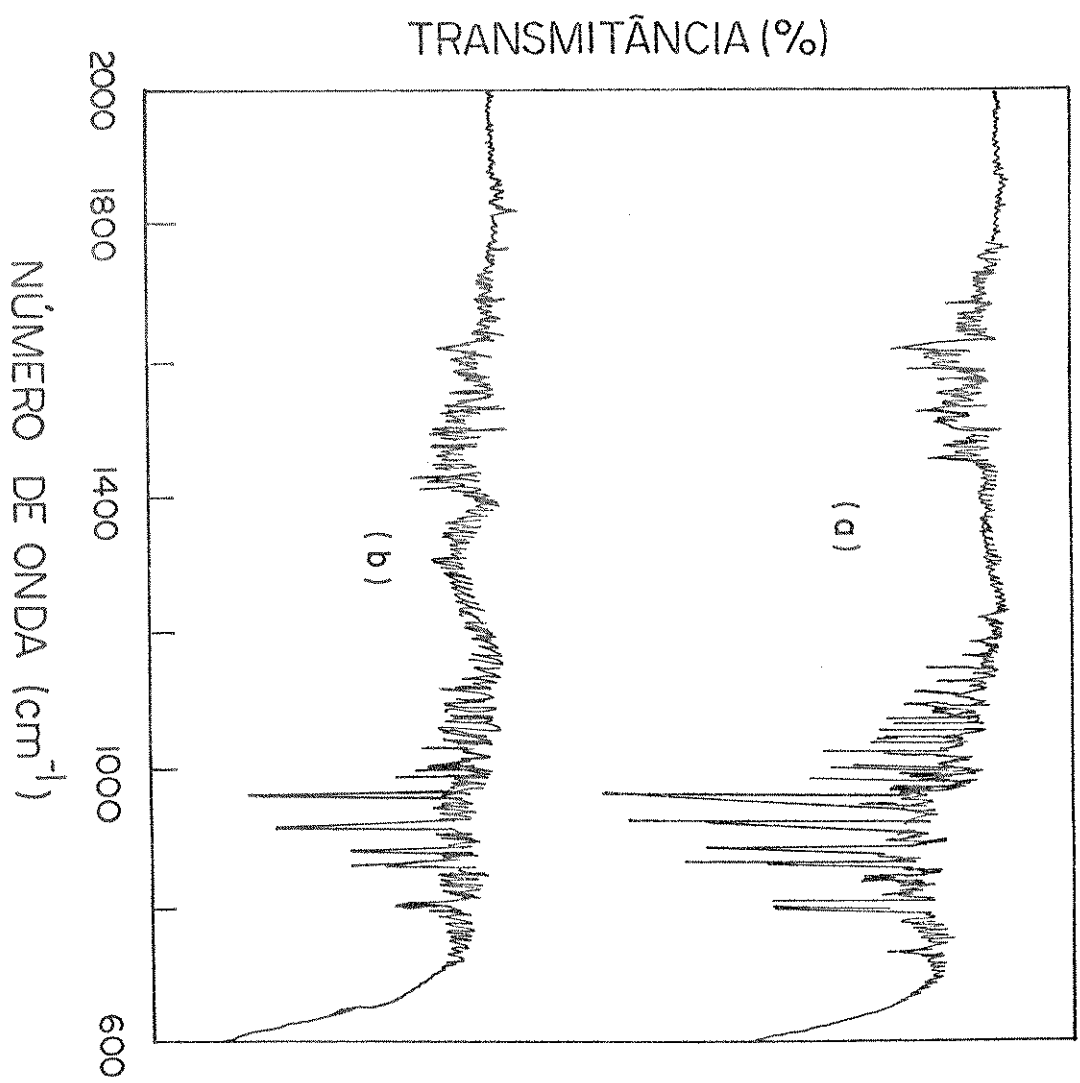
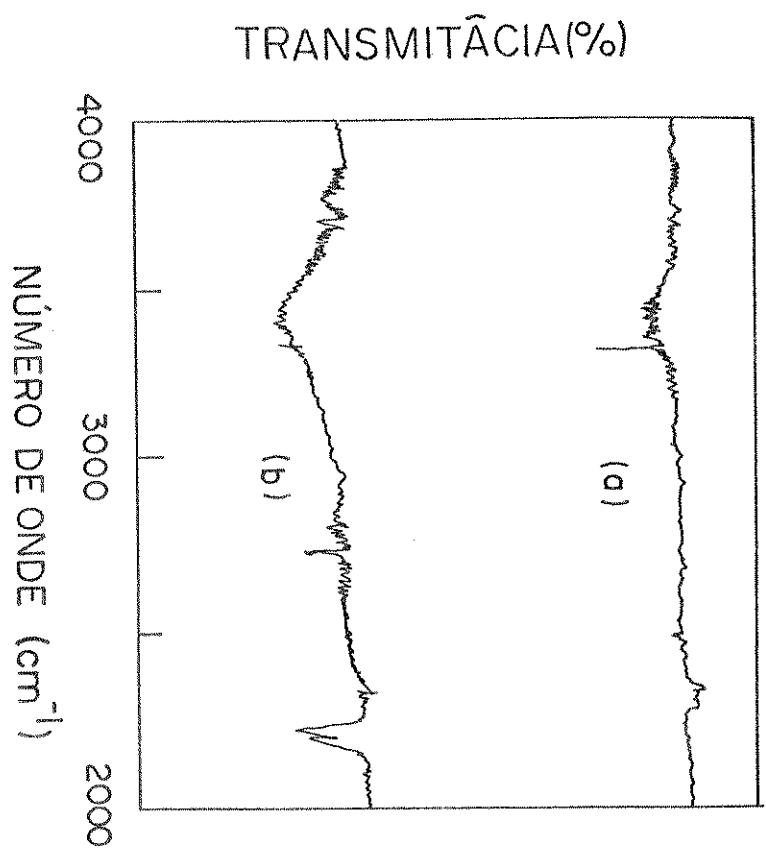


de amostra relativamente alta, i.e., podemos obter uma grande quantidade do isótopo desejado em um curto período de tempo. Por essas razões tentamos estudar também o efeito catalítico na fotooxidação seletiva de NH_2D com laser esperando um aumento na produtividade de água pesada.

O experimento com laser e catalizador foi efetuado usando uma condição que se identifica à descrita na figura VI.7, exceto que pó de Ti foi introduzido na cela de reação como catalizador. Na figura VI.8 mostramos o espectro IV dos produtos da reação de fotooxidação de NH_2D com laser e catalizador antes (a) e depois (b) que as misturas de reação foram expostas a 900 pulsos de um laser infravermelho a $944,21\text{ cm}^{-1}$. Quando se compara o espectro (b) da figura VI.8 e o espectro (b) da figura VI.7, vê-se facilmente que a intensidade das bandas nas regiões espectrais de 1403 cm^{-1} ($1300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$), 2211 cm^{-1} , 2224 cm^{-1} , 2720 cm^{-1} ($2600\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$) e 3750 cm^{-1} ($3500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) na figura VI.8 são definitivamente mais fortes que aquelas na figura VI.7. A observação sugere que o pó de Ti catalizador realmente aumenta a fotooxidação seletiva de NH_2D por laser. Por outro lado, se examina a composição da amônia não reagida nas misturas de reação, se vê que ela mudou drasticamente para 51% de NH_3 , 31% de NH_2D , 15% de NHD_2 e 3% de ND_3 , i.e., as misturas de amônia após a irradiação com laser e catalizador fornecem uma taxa $I_D/I_H = 30,6\%$. Isso indica que os 900 pulsos do laser de CO_2 (ou os 5 minutos de irradiação com laser) extraiu seletivamente $11,5\% = 42,1\% - 30,6\%$ do deutério das misturas. Desde que o tempo de irradiação com o laser é de 5 minutos para ambas as figuras VI.7 e VI.8, o aumento da separação de deutério em nossos experimentos deveria ser $(\Delta I_D/\Delta I_H)$ com catalizador : $(\Delta I_D/\Delta I_H)$

Figura VI.8

Espectro IV para as reações da Figura VI.7 quando o pó de Ti é introduzido na cela de reação como catalisador.



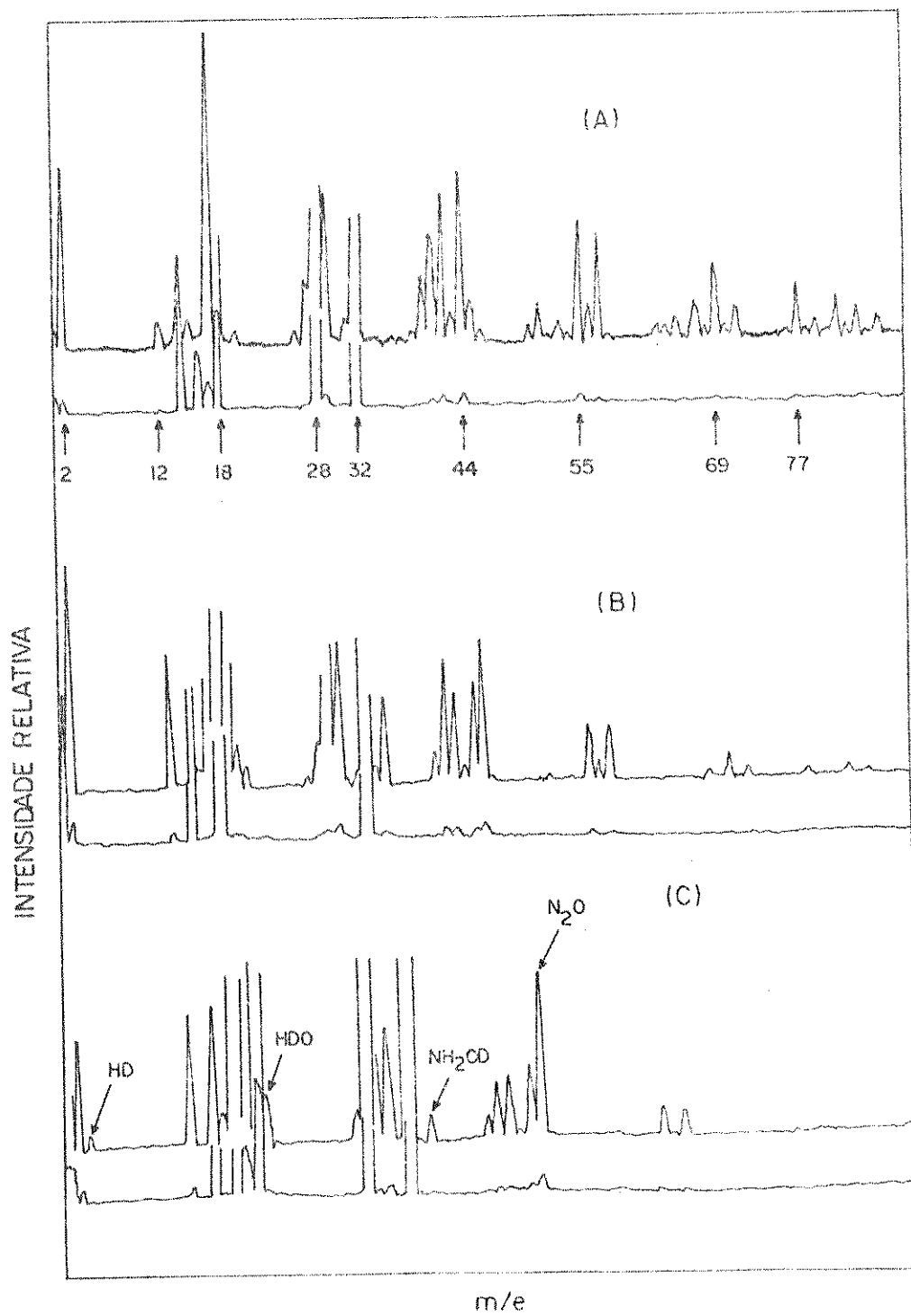
sem catalisador = $(42,1 - 30,6) : (42,1 - 36) = 11,5\% : 6,1\% \approx 2$.

Conforme discutimos na sessão VI.3.2, os picos espectrais que aparecem no espectro IV da fotooxidação de NH_3 com laser do tipo não-explosivo são de moléculas de vapor de H_2O e N_2O . Conservando isso em mente, o espectro IV (b) na figura VI.8 não é difícil de ser assinalado. As três bandas rovibracionais bem resolvidas em 1403 cm^{-1} (ν_2), 2720 cm^{-1} (ν_1) e 3750 cm^{-1} (ν_3) são de vapor HDO^(22,23). Espectroscopicamente, as bandas rovibracionais a 3750 cm^{-1} ($3500\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$) podem ser assinaladas para os modos ν_1 e ν_3 do vapor de água ou para a transição ν_3 do vapor de HDO mas como mostra a figura VI.5., a intensidade espectral da banda para o vapor de água segue a sequência $I\nu_2(1595 \text{ cm}^{-1}) > I\nu_1(3657 \text{ cm}^{-1}) \approx I\nu_3(3756 \text{ cm}^{-1})$. O fato que não é observada nenhuma estruturas de bandas rovibracionais a 1595 cm^{-1} na figura VI.8, nos leva a assinalar as estruturas rovibracionais a 3750 cm^{-1} na figura VI.8 como sendo o modo ν_3 do vapor de HDO. Isso significa que não é produzida H_2O na fotooxidação seletiva de NH_2D com laser de CO_2 . Note-se que examinamos muito cuidadosamente também as possíveis bandas de absorção para vapor de D_2O , $\nu_1(2666 \text{ cm}^{-1})$, $\nu_2(1179 \text{ cm}^{-1})$ e $\nu_3(2789 \text{ cm}^{-1})$. Entretanto, não são observadas quaisquer bandas IV de vapor de D_2O na figura VI.8, i.e., se D_2O é produzido na fotoquímica seletiva de NH_2D e O_2 com laser, a quantidade deve ser bastante pequena.

Na figura VI.9 mostramos o espectro de massa dos produtos de reação para a fotoquímica catalítica com laser de NH_2D e O_2 antes (B) e depois (C) que as misturas de reação fossem submetidas a 900 pulsos de um laser de CO_2 a $10,5909 \mu\text{m}$. O espectro (A) da figura VI.9 é o espectro de fundo das substâncias residuais que existiam na câmara do espectrômetro. É im

Figura VI.9

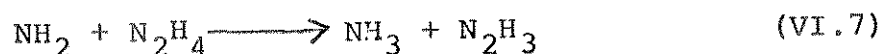
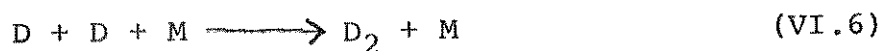
Espectro de massa de produtos de reação para a reação da figura VI.8 (A) O fundo; (B) antes da irradiação e (C) após a excitação com laser.

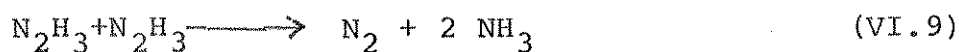
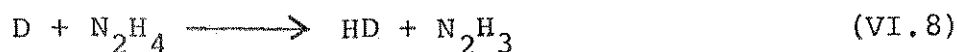


portante mencionar que não subtraímos o espectro de fundo (A) dos espectros (B) e (C) na figura VI.9. Quando comparamos o espectro (B) e o espectro (C) da figura VI.9 observamos as seguintes características espectrais: 1) apareceram dois novos picos a $m/e = 3$ e 34 , indicando a produção de HD e NH_2OD , respectivamente, e 2) as intensidades dos picos espectrais a $m/e = 16, 18, 28, 32$ e 44 aumentam drasticamente. Seguindo o assinalamento espectral da seção VI 3.2., os picos a $m/e = 16$ e 32 relacionam-se à produção de N_2H_4 , e os picos a $m/e = 28$ e 44 representam a produção de N_2 e N_2O , respectivamente. O aumento na intensidade espectral de $m/e = 19$ é uma evidência da formação de HDO. De fato, o assinalamento de HDO e N_2O para o espectro de massa da figura VI.9 está em boa concordância com o espectro IV da figura VI.8.

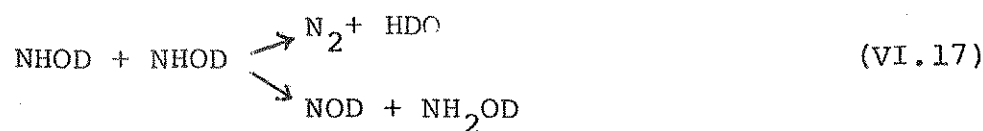
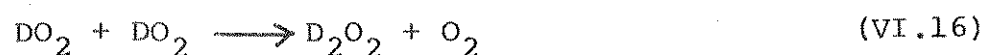
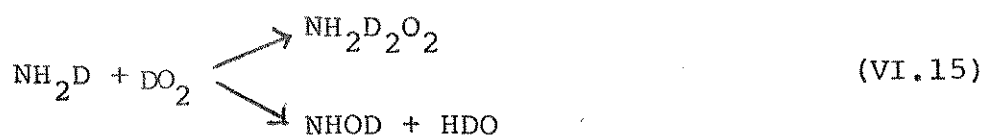
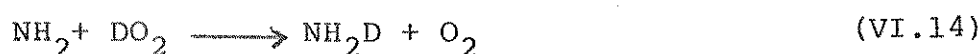
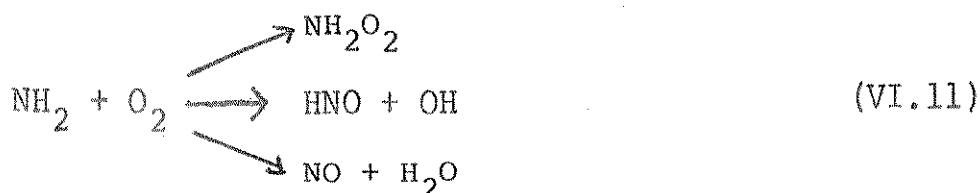
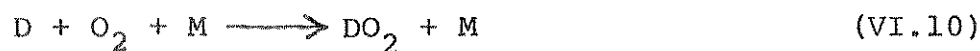
VI.4. Mecanismos

Temos ilustrado que os produtos de reação para a foto oxidação de NH_2D com laser de CO_2 foram indetificados como HD, HDO, D_2O (bem pouca quantidade ou quase nada), N_2 , N_2O , NH_2OD , e N_2H_4 . Em geral, os mecanismos possíveis para EMFIV e DMFIV de NH_2D na ausência de O_2 são os seguintes:





Com adição de oxigênio, as reações (VI.10)-(VI.18) devem ser levadas em conta:



As constantes de velocidade para os mecanismos químicos acima foram determinados ⁽²⁹⁾ como: $K_5 = 1,6 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$, $K_6 \leq 8,0 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$, $K_7 = 3,1 \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$, $K_8 = 2,0 \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$, $K_9 = 1,0 \times 10^{11} M^{-1}s^{-1}$, $K_{10} = 5 \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$, $K_{11} \leq 5,0 \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$,

$K_{12} = 2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $K_{13} = 1,6 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $K_{14} = 1,6 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Desde que observamos uma grande quantidade de N_2O em nossos experimentos, as reações (VI.18), (VI.17) e (VI.15) deveriam ser consideradas automaticamente na fotooxidação de NH_2D com laser pulsado de CO_2 . De fato, nós detetamos os produtos de reação NH_2OD , N_2 , HDO no espectro de massa da figura VI.9, o que suporta também as reações (VI.15) e (VI.17) favoravelmente. Ademais, a reação (VI.15) foi estimada⁽²⁹⁾ como sendo exotérmica por 26 Kcal/mol, assumindo $\Delta H_f(\text{NHOH}) = 25 \text{ Kcal/mol}$.

As reações (VI.12), (VI.13) e (VI.14) são os caminhos de reação que levam à regeneração de NH_2D e O_2 , i.e., às reações (VI.12)-(VI.14) não fornecem produtos desejados. A reação (VI.16) não é importante desde que não observamos D_2O_2 no IV bem como no espectro de massa. Mais ainda, as reações (VI.11) e (VI.6) não deveriam ser consideradas devido às suas taxas de reação relativamente pequenas. Resumindo, os mecanismos de reação para a fotoquímica com laser de NH_2D e O_2 do tipo não explosivo deveriam incluir as reações (VI.4), (VI.5), (VI.7), (VI.8), (VI.9), (VI.10), (VI.15), (VI.17) e (VI.18).

VI.5. Discussões e Observações

Nossos resultados na fotooxidação de NH_2D com laser de CO_2 pulsado mostraram a produção principalmente de HDO e provavelmente, uma pequena quantidade de D_2O . Ademais, H_2O não é gerada em nosso experimento. Esses resultados oferecem a conclusão de que o fator de separação para deutério em uma etapa simples é $[\text{D}_2\text{O}]/[\text{H}_2\text{O}] > 50\%$ significativamente mais alto que o do valor teórico $[\text{D}_2\text{O}]/[\text{H}_2\text{O}] < 33\%$ (i.e., 33% de D na molécula de

NH_2D). De fato, a alta eficiência observada na separação de deutério não é surpreendente se acredita-se que processos fotoquímicos com laser podem ser poderosos caminhos para aumentar o fator de separação isotópica. Os resultados presentes podem ser explicados como segue: 1) se as reações (VI.10) e (VI.11) têm a mesma constante de velocidade, ou se a reação (VI.5) é lenta, poderíamos obter um valor máximo de 33% no enriquecimento. Desde que a característica química fornece $K_5 > K_{10} \gg K_{11}$, nós observamos um fator de separação de deutério $[\text{D}_2\text{O}]/[\text{H}_2\text{O}] > 50\%$. Entretanto nós estamos limitados a um fator de enriquecimento de deutério de 50% que é devido a ocorrência da reação (VI.15). Quimicamente é possível eliminar o DO_2 produzido na reação (VI.10) antes da reação (VI.15) ocorrer. Sob essa condição deveríamos ter um fator de separação de deutério de 100%, i.e., seríamos capazes de produzir puramente moléculas de D_2O .

O principal sucesso em nossos processos de separação de deutério e produção de água pesada é obviamente devido ao fato que $K(\text{NH}_2 + \text{NH}_2) \gg K(\text{NH}_2 + \text{O}_2)$, i.e., D reage com O_2 para dar D_2O , e NH_2 recombina-se consigo mesmo para produzir N_2H_4 . Examinemos agora os sistemas fotoquímicos seletivos usando la ser utilizados por outros países, i.e., $\text{CDF}_3^{(3-5)}$, $\text{CHDF}_2^{(1)}$, $\text{CF}_3\text{CDCl}_2^{(2)}$ e $\text{HDCO}^{(6,7)}$. A EMFIV e a DMFIV de CDF_3 , CHDF_2 e CF_3CDCl_2 são conhecidas⁽¹⁻⁷⁾ por produzir radicais CXYZ (X, Y, Z = H, F, Cl). É bem conhecido quimicamente que radicais alquilo (CXYZ) são bastante reativos com O_2 , e portanto ao contrário de nosso sistema (NH_2 e D), o fator de enriquecimento de deutério máximo naqueles (radicais alquilo e D) não podem ultrapassar o valor teórico. Duas vantagens adicionais de nosso sistema são:

- 1) A abundância natural de deutério em NH_2D (0,045%) é maior

que em CDF_3 (0,015%), CHDF_2 (0,030%), CF_3CDCl_2 (0,015%) e HDCO (0,030%) e 2) moléculas de amônia existem naturalmente em grandes quantidades enquanto que CHDF_2 , CDF_3 , HDCO e CF_3CDCl_2 não.

VI.6. Referências

- 1) J.B. Marling e I.P. Herman, J.Chem. Phys. 72, 5603 (1980).
- 2) J.B. Marling e I.P. Herman, Appl. Phys. Lett., 34, 439 (1979).
- 3) I.P. Herman e J.B. Marling, Chem. Phys. Lett., 64, 75 (1979).
- 4) I.P. Herman e J.B. Marling, J. Chem. Phys. Lett., 72, 516 (1980).
- 5) S.A. Tuccio e A. Hartford, Jr., Chem. Phys. Lett., 65, 234 (1979).
- 6) E.S. Yeung e C.B. Moore, Appl. Phys. Lett., 21, 109 (1972).
- 7) J.C. Vanderleeden, Laser Focus, 13(6), 51 (1977).
- 8) C.T. Lin e S.P.S. Porto, "Isotopic Separation Using Stark Tuning Laser Photochemistry", Convênio CNEN-CTA, 103092/74, Agosto, (1975).
- 9) M.V. Migeotle e E.F. Barker, Phys. Rev., 50, 418 (1936).
- 10) E.D. Palik e E.E. Bell, J. Chem. Phys., 26, 1093 (1957).
- 11) V. Danielis, D. Papoušek, V. Špirko e M. Hukák, J. Mol. Spectrosc., 54, 339 (1975).
- 12) H. Wolff, H.G. Rollar e E. Wolff, J. Chem. Phys., 55, 1373 (1971).
- 13) L. Abouaf-Marguin, J. Mol. Spectrosc., 67, 34 (1977).
- 14) R.G. Brewer, M.J. Kelley e A. Javen, Phys. Rev. Lett., 23, 599 (1969).

- 15) R.G. Brewer e J.D. Swalen, J. Chem. Phys., 52, 2774 (1970).
- 16) M.J. Kelley, R.E. Francke e M.S. Feld, J. Chem. Phys., 53, 2979 (1970).
- 17) V.S. Letoklov, E.A. Ryabov e O.A. Tumanov, JETP, 36, 1069 (1973).
- 18) J.D. Campbell, G. Hancock, J.B. Halpern e K.H. Welge, Chem. Phys. Letters, 44, 404 (1976).
- 19) C.T. Lin e C.A. Bertran, J. Phys. Chem., 82, 2299 (1978).
- 20) C.T. Lin, J.B. Valim e C.A. Bertran, "Chemist's Dream about IR Laser Photochemistry", proceedings of the Sergio Porto Memorial Symposium on Lasers and Applications", Rio de Janeiro, June-29 - July 3, 1980.
- 21) P. Avouris, J. Phys. Chem., 84, 1797 (1980).
- 22) E.F. Barker e W.W. Sleator, J. Chem. Phys., 3, 660 (1935).
- 23) W.S. Benedict, J. Chem. Phys., 24, 1139 (1956).
- 24) G. Herzberg, "Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules", New York, Van Nostrand, 1966.
- 25) A. Von Nagel, Z. Electrochem., 36, 754 (1930).
- 26) C.T. Lin, T.D.Z. Atvars e F.B.T. Pessine, J. Appl. Phys., 48, 1720 (1977).
- 27) C.T. Lin e T.D.Z. Atvars, J. Chem. Phys., 68, 4233 (1978).
- 28) C.T. Lin, S.P.S. Porto e R. dos Santos, "Selective Laser-Catalyst Photochemistry", proceedings of the 6th Vavilov Conference on Nonlinear Optics, Akademgorodok, Novosibirsk, USSR, June 20-23 (1979).
- 29) P.B. Pagsberg, J. Eriksen e H.C. Christensen, J. Phys. Chem., 83, 582 (1979).