

# Laser e molecole: la stagione dei multifotoni a Frascati negli anni 70 e 80

In questo lavoro viene presentata una rassegna storica delle attività di ricerca condotte tra la fine degli anni 70 e l'inizio anni 80 al centro ricerche ENEA di Frascati sull'interazione della radiazione emessa da laser infrarossi e le molecole poliatomiche in fase gassosa allo scopo di indurre processi di dissociazione a più fotoni caratterizzati da selettività isotopica.

L'ambiente internazionale estremamente vivace in quegli anni ha permesso di svolgere una ricerca a tutto campo, partendo dai fondamenti del meccanismo d'interazione, definendo l'eccitazione multifotonica attraverso livelli vibro-rotazionali, alle ricadute applicative legate allo sviluppo di sorgenti e sistemi per attuare i processi in strumentazione prototipale (laser, reattori) adatti alla successiva implementazione commerciale.

La portata delle ricerche è stata tale che la loro eredità ha condizionato lo sviluppo successivo del laboratorio negli anni 90 sia su temi di ricerca di base (spettroscopia IR ad alta risoluzione, studi di aggregati molecolari in fascio supersonici) che applicativi quali le nanotecnologie assistite da laser e i sistemi lidar

DOI 10.12910/EAI2015-091

■ R. Fantoni, E. Borsella, A. Palucci, A. Giardini

## Introduzione

In questo articolo verranno delineate le fasi principali dell'attività svolta alla fine degli anni 70-inizio anni 80 da un gruppo di ricercatori dell'ENEA per comprendere il processo di interazione fra la radiazione infrarossa (IR) emessa da sorgenti laser di potenza elevata ed i modi vibrazionali di molecole in fase gassosa, inseguendo da una parte il sogno di una fotochimica selettiva per uno specifico legame chimico e dall'altra la concreta prospettiva dell'applicazione di questo processo all'arricchimento isotopico dell'uranio in impianti di piccola scala [1-5].

Questa attività si inseriva in un più vasto progetto dell'ENEA (inizialmente CNEN) mirante a sviluppare varie tipologie di processi LIS (Laser Isotope Separation) per l'arricchimento isotopico dell'uranio e fu resa possibile dalla disponibilità delle prime sorgenti laser impulsate con emissione nell'IR, caratterizzate da elevata densità di potenza ( $>MW/cm^2$ ) e durata dell'impulso inferiore al  $\mu s$ . Al gruppo ENEA attivo a

Frascati toccò il compito di mettere a punto un processo efficiente per la separazione isotopica nell'IR dell' $UF_6$  partendo da esperimenti su molecole con struttura simile, quali l' $SF_6$  che presentava bande di assorbimento risonanti con l'emissione a  $10 \mu m$  delle sorgenti laser di potenza a  $CO_2$  (all'epoca già commerciali) e il cui utilizzo non richiedeva radioprotezione. Vennero presi in considerazione per motivi teorici anche alcuni freon che presentavano diverse ed interessanti simmetrie molecolari ed erano risonanti o quasi-risonanti con la radiazione emessa dai laser a  $CO_2$ .

I punti critici della ricerca erano legati da una parte

Contact person: Roberta Fantoni  
roberta.fantoni@enea.it

alla difficoltà di eccitare con radiazione monocromatica una molecola poliatomica fino ed oltre la soglia di dissociazione (a causa dell'anarmonicità tipica dei modi vibrazionali all'aumentare dell'energia di eccitazione) e dall'altra alla mancanza di una sorgente laser di potenza con emissione accordabile nell'intervallo dei 16  $\mu\text{m}$ , in corrispondenza con il modo vibrazionale  $\nu_3$  dell' $\text{UF}_6$ , attivo nell'IR, che manifestava uno spostamento in frequenza fra le diverse specie isotopiche [6]. Era inoltre necessario operare in assenza di collisioni per evitare di ridurre la selettività isotopica del processo [4].

In questo contesto, il gruppo effettuò in quegli anni importanti ed originali studi di eccitazione e dissociazione multifotonica sulle molecole simulanti in regime privo di collisioni, sia in cella a bassa pressione che in fascio molecolare supersonico [7-10], utilizzando in alcuni casi due sorgenti laser accordate su frequenze diverse per superare l'ostacolo rappresentato dall'anarmonicità dei modi vibrazionali pompati dalla radiazione infrarossa [11-12]. I risultati più rilevanti a livello internazionale sono legati alla rivelazione di risonanze a più fotoni nell'eccitazione dei livelli vibrazionali discreti e all'osservazione di strutture nel quasi-continuo dei livelli vibrazionali in tutte le molecole considerate ( $\text{SF}_6$ ,  $\text{CF}_3\text{Br}$ ,  $\text{CF}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$ ) [13-16], nonché alla realizzazione di un prototipo di reattore in flusso per la separazione isotopica del  $^{13}\text{C}$  in  $\text{CF}_3\text{Br}$  [17].

In parallelo il gruppo si dedicò alla realizzazione di una sorgente non commerciale per l'eccitazione selettiva della molecola di  $\text{UF}_6$  nella regione spettrale dei 16  $\mu\text{m}$ . Per utilizzare lo schema a due laser messo a punto nello studio del processo sull' $\text{SF}_6$ , si scelse di sviluppare una coppia di sorgenti laser basate sullo spostamento dell'emissione da 10  $\mu\text{m}$  verso 16  $\mu\text{m}$  per effetto Raman in para idrogeno [18].

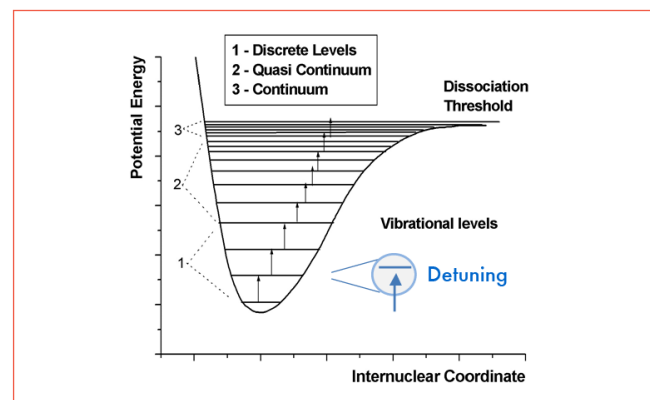
L'attività si concluse con un esperimento di irraggiamento a 16  $\mu\text{m}$  dell' $\text{UF}_6$ , effettuato poco prima della crisi che si manifestò a livello nazionale nello sviluppo delle tecnologie nucleari per la fissione. L'acquisizione di conoscenze fondamentali nel campo dell'interazione laser IR-molecole in fase gassosa e delle tecnologie correlate ha rappresentato il punto di partenza per intraprendere le attività successive del gruppo, dalla sintesi laser di nano-polveri e nano-strutture alle diagnostiche remote di tipo lidar.

## Descrizione del processo

### Meccanismo di eccitazione multifotonica nell'IR di molecole poliatomiche

Nell'ambito del modello generalmente adottato per spiegare le modalità dell'eccitazione a multifotoni (MPE: Multi Photon Excitation) di molecole poliatomiche gli stati vibrazionali delle molecole vengono suddivisi in tre regioni distinte ad energia crescente [5]: la regione del discreto a basse energie dove hanno luogo transizioni ottiche fra livelli discreti, la cosiddetta regione del quasi-continuo caratterizzata da un fitto spettro di transizioni associate a livelli che si vanno via via addensando sotto la soglia di dissociazione, la regione del continuo vero e proprio al di sopra della quale la molecola si frammenta. Le tre regioni sono mostrate schematicamente in Figura 1.

Questo modello permette di descrivere mediante equazioni quanto-meccaniche l'interazione fra la radiazione laser ed i primi livelli discreti [11] e prevede la presenza di risonanze multifotoniche di ordine  $N$  allorché le molecole sono eccitate con fotoni di energia  $h\omega$  tale che  $h\omega = 1/N (\epsilon_N - \epsilon_0)$ , in cui  $\epsilon_N$  ed  $\epsilon_0$  sono rispettivamente l'energia dello stato finale e dello stato iniziale. La sezione d'urto del processo [11] ri-



**FIGURA 1** Schema di eccitazione multifotonica lungo un modo normale di una molecola poliatomica. I livelli vibrazionali sono raggruppati nelle tre zone citate nel testo. L'eccitazione è indotta da 2 frequenze laser leggermente diverse, la prima quasi risonante nel discreto e la seconda nel quasi-continuo. Si noti il *detuning* per alcune transizioni sia nel discreto che nel quasi continuo

sulta proporzionale ad  $I^N$  (dove  $I$  è l'intensità del laser di eccitazione) ed inversamente proporzionale al prodotto dei *detunings*  $\delta_i$  fra la frequenza della radiazione e le transizioni intermedie (Figura 1).

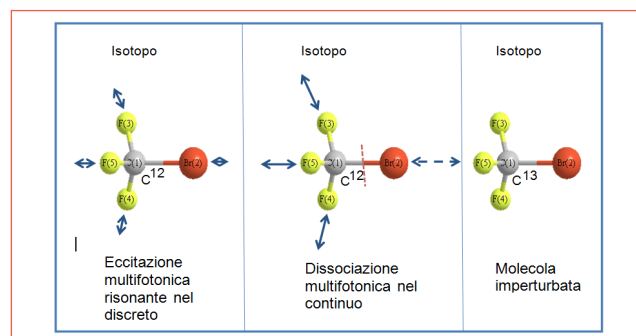
### Meccanismo di dissociazione multifotonica e arricchimento isotopico

Nei primi modelli teorici, sviluppati per spiegare il fenomeno dell'eccitazione a multifotoni IR, si assumeva che al disopra dei primi stati vibrazionali discreti (tipicamente da 3 a 6) la congestione fra i livelli fosse già così alta da consentire l'uso di un approccio statistico come nel vero e proprio continuo degli stati al di sopra della soglia di dissociazione. Si prevedeva quindi la ridistribuzione casuale dell'energia assorbita dalla molecola fra tutti i suoi modi di vibrazione, con accumulo di energia nei modi più bassi e conseguente rottura del legame più debole, indipendentemente da quale legame fosse stato inizialmente eccitato. Questo spiegava l'impossibilità osservata sperimentalmente di rompere selettivamente uno specifico legame chimico pompato dal laser [2].

Questo modello associa la possibilità di arricchimento isotopico, in assenza di collisioni, alla presenza di risonanze multifotoniche a frequenze caratteristiche per ciascuna specie isotopica. Si noti che la *randomizzazione* dell'energia non comporta una perdita di selettività perché avviene all'interno della sola specie isotopica inizialmente eccitata dalla radiazione laser. Il processo è schematizzato in Figura 2 per la molecola di  $CF_3Br$ , che in corrispondenza del modo di vibrazione  $\nu_1$  (a  $1056,5\text{ cm}^{-1}$ ) mostra uno spostamento di circa  $28\text{ cm}^{-1}$  fra le molecole contenenti l'isotopo  $C^{12}$  e  $C^{13}$ .

### Esperimenti in regime privo di collisioni

Per mantenere la coerenza dell'eccitazione nel pompaggio dei primi stati discreti è necessario condurre gli esperimenti in assenza di collisioni, condizione raggiungibile o in cella con il gas rarefatto a pressione sufficientemente bassa da garantire che il tempo fra due successivi urti fra le molecole sia superiore alla durata dell'impulso laser o in fascio molecolare supersonico [1-2], in cui le molecole fredde si muovono tutte nella medesima direzione senza urtarsi. In ambedue i casi occorre ipotizzare un meccanismo ef-



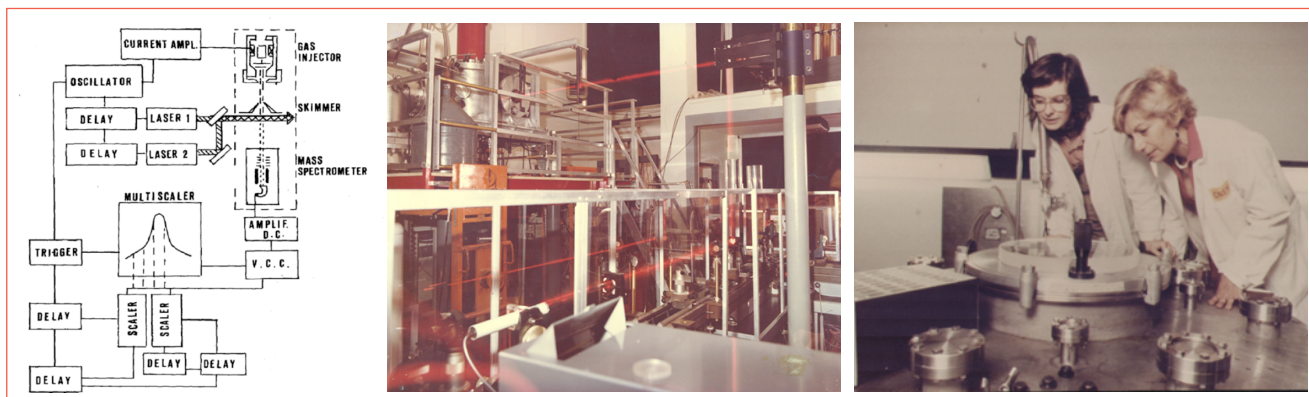
**FIGURA 2** Schematizzazione del processo isotopicamente selettivo di eccitazione e dissociazione multifotonica della molecola di  $CF_3Br$ . L'eccitazione avviene sul modo di vibrazione  $\nu_1$  dell'isotopo 12, la dissociazione porta alla rottura del legame C-Br

ficiente che permetta di superare l'anarmonicità dei livelli vibrazionali coinvolti nelle risonanze multifotoniche: per molecole in cella a temperatura ambiente il contributo principale proviene dall'accoppiamento vibro-rotazionale, compresi effetti di ordine elevato quali le interazioni di Coriolis; per le molecole in fascio supersonico, che sono invece rotazionalmente fredde, diventano dominanti gli effetti di *splitting* di simmetria e le interazioni fra diversi modi di vibrazione (quali le interazioni di Fermi) [2, 3].

Gli esperimenti di MPE sono stati condotti su specie fluorurate (fluoro-idrocarburi quali i freon,  $SF_6$ ,  $SiF_4$ ) di diversa simmetria in quanto dotate di:

- i) intense bande di assorbimento nel medio infrarosso ( $9-10\ \mu m$ ),
- ii) elevata densità degli stati del quasi continuo raggiungibili con risonanze a pochi fotoni (tipicamente 3),
- iii) bassa soglia di dissociazione.

Gli esperimenti di MPE ed MPD (Multi Photon Dissociation) in cella sono stati effettuati utilizzando una o due sorgenti monocromatiche di radiazione laser (in Figura 1 è riportato il caso dell'eccitazione a due frequenze), spazialmente sovrapposte ed adeguatamente sincronizzate. In particolare il gruppo dell'E-NEA a Frascati ha rivelato la presenza di risonanze multifotoniche nell'assorbimento di tutte le molecole esaminate fra cui  $C_2F_5Cl$ ,  $CF_3Br$ ,  $CF_3I$  e  $SF_6$  [12-16, 19-21].

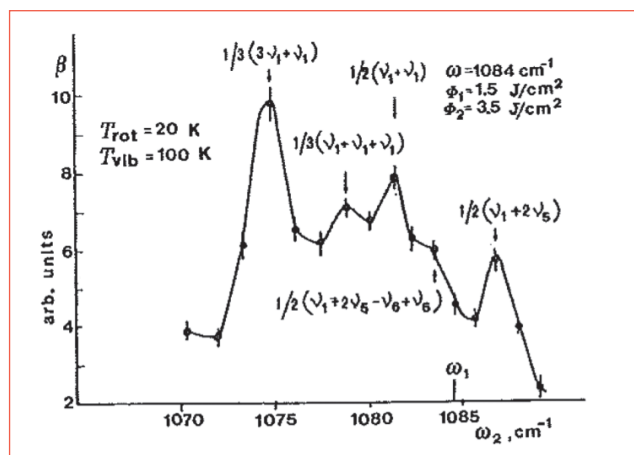


**FIGURA 3** Schema e foto della Camera MPD realizzata a Frascati per esperimenti indotti da una o due radiazioni laser (sorgenti commerciali a  $\text{CO}_2$ ). Il percorso dei fasci laser infrarossi è visualizzato mediante laser visibile a HeNe. Nella terza immagine, due ricercatrici (A. Giardini e R. Fantoni) durante l'allineamento

Gli esperimenti di MPD in fascio molecolare supersonico hanno richiesto la realizzazione di un impianto complesso dotato di tre stadi di pompaggio differenziale per: espansione del fascio molecolare attraverso un *nozzle* di diametro selezionabile fra 100 e 20 mm (con caduta di pressione di un fattore dell'ordine di  $10^{-6}$ ), collimazione del fascio attraverso uno *skimmer* per permettere l'interazione in assenza di collisioni con la radiazione laser, e rivelazione dei frammenti in uno spettrometro di massa a tempo di volo tenuto in UHV ( $10^{-8}$  mbar). Lo schema dell'apparato è mostrato nella parte bassa di Figura 3.

L'apparato "camera MPD" realizzato all'ENEA Frascati è mostrato in Figura 3 e fu progettato tenendo conto dei risultati degli esperimenti pionieristici condotti a Berkeley dal gruppo del premio Nobel prof. Yuan Lee in cui venne provato che in regime privo di collisioni si può avere eccitazione multifonica selettiva, ma il primo a rompersi è sempre il legame più debole. Alla sperimentazione del gruppo del prof. Yuan Lee sul  $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$  aveva partecipato come ospite dall'ENEA di Frascati la prof. Anna Giardini [22] che appare nella foto a sinistra mentre è impegnata nelle procedure di allineamento del fascio.

A Frascati il ruolo delle risonanze vibrazionali, rivelate sia nel discreto che nel quasi-continuo, è stato oggetto di approfondite indagini in esperimenti di MPD indotta da eccitazione a una o due frequenze laser



**FIGURA 4** MPD di  $\text{CF}_3\text{Br}$  in fascio supersonico indotta da 2 laser con assegnazione delle risonanze osservate nella regione del discreto degli stati

sulle molecole in fascio supersonico, sovra-raffreddate anche in presenza di un gas nobile di trasporto (Ar) fino a  $T_{\text{rot}} \sim 20$  K e  $T_{\text{vib}} \sim 100$  K. Intense strutture nel quasi-continuo sono state rivelate per molecole a simmetria sferica ( $\text{SF}_6$  [19]), per rotatori simmetrici ( $\text{CF}_3\text{Br}$  [20]) ed asimmetrici ( $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$  [21]).

Un esempio di risonanze nel discreto, rivelate mediante MPD a due frequenze (eccitando il modo  $\nu_1$  sulla testa di banda vibrazionale a  $1084,64$   $\text{cm}^{-1}$  e variando  $\nu_2$  nella regione  $1067$ - $1090$   $\text{cm}^{-1}$ ), è riportato

in Figura 4 per il  $\text{CF}_3\text{Br}$ . L'assegnazione è basata sulle costanti spettroscopiche note del  $\text{CF}_3\text{Br}$  coinvolgendo la risonanza di Fermi fra  $\nu_1$  e  $2\nu_5$  e le bande calde del  $\nu_6$ . Altre strutture, relative al quasi-continuo sopra i  $4000\text{ cm}^{-1}$ , sono state osservate per la prima volta in una regione ancor più spostata verso il rosso (fra  $1033\text{-}1057,5\text{ cm}^{-1}$ ) e la loro rivelazione ha confermato la natura strutturata del quasi-continuo per rotatori simmetrici [21].

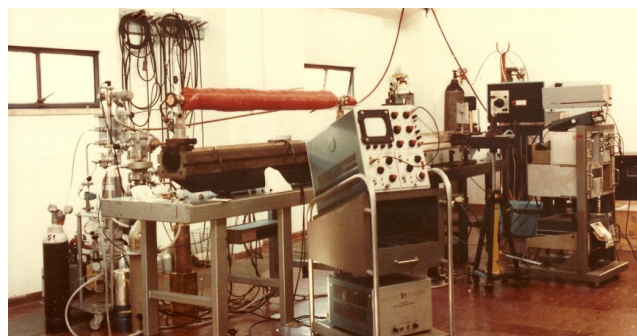
### Ricadute applicative

Gli studi condotti dal gruppo di Frascati ebbero un impatto significativo nel chiarire il complesso meccanismo del processo di eccitazione multifotonica di molecole poliatomiche. In parallelo il gruppo portò avanti con successo anche le attività istituzionali legate all'arricchimento isotopico mediante laser realizzando un prototipo di reattore in flusso (testato sull'arricchimento di  $^{13}\text{C}$  in freon) e un sistema laser a doppio impulso per eccitare il modo  $\nu_3$  dell' $\text{UF}_6$  a  $16\text{ }\mu\text{m}$ .

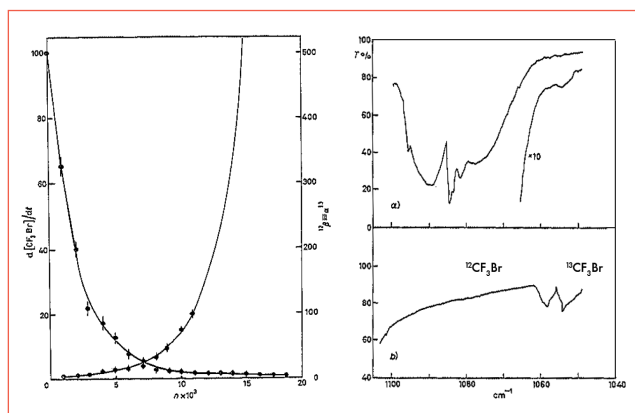
#### Realizzazione del reattore in flusso per arricchimento in $^{13}\text{C}$

Gli esperimenti di dissociazione multifotonica nell'IR della specie isotopica più abbondante ( $^{12}\text{C}$ ) del  $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$  e del  $\text{CF}_3\text{Br}$  avevano mostrato la possibilità di ottenere arricchimento nel gas residuo delle specie contenenti gli isotopi più rari  $^{13}\text{C}$  e  $^{14}\text{C}$ . Questo risultato portò alla realizzazione di un reattore prototipale in flusso costituito da una cella a doppio passo ( $l=1,5\text{ m}$ ,  $p=0,5\text{ torr}$ ) dotata di un sistema di ricircolo del gas. Nella cella l'isotopo eccitato selettivamente dal laser giunge a dissociazione. La ricombinazione viene evitata aggiungendo un gas che reagisce con uno dei frammenti (*scavenger*), tipicamente  $\text{O}_2$  o  $\text{H}_2$ , dando luogo a prodotti che si depositano sul fondo della cella come polveri solide o vengono separati successivamente per distillazione frazionata. Il gas viene poi fatto ricircolare per *step* successivi di eccitazione delle molecole indissociate.

Mediante questo prototipo (Figura 5) fu possibile raggiungere un'efficienza di dissociazione molto alta dell'isotopo contenente  $^{12}\text{C}$  nel  $\text{CF}_3\text{Br}$  naturale ed un conseguente arricchimento dell'ordine del



**FIGURA 5** Foto del prototipo di reattore per arricchimento isotopico via laser di freon operante con processo MPE indotto da laser a  $\text{CO}_2$



**FIGURA 6** Arricchimento isotopico in  $^{13}\text{C}$  ottenuto da  $\text{CF}_3\text{Br}$  naturale mediante il reattore in flusso basato sul processo laser MPE: a sinistra efficienza di dissociazione e fattore di arricchimento, a destra visualizzazione dell'effetto dissociazione (scomparsa della banda  $\nu_1$  del  $^{12}\text{CF}_3\text{Br}$ ) ed arricchimento (emersione dal fondo della banda  $\nu_1$  del  $^{13}\text{CF}_3\text{Br}$ ) mediante spettroscopia IR

95% sugli isotopi più rari, così come mostrato in Figura 6 per il  $^{13}\text{C}$  [17]. Sistemi analoghi per altri freon furono successivamente ingegnerizzati da altri gruppi [23].

#### Realizzazione di sorgenti a 16 micron per l'eccitazione nell'IR dell' $\text{UF}_6$

Una volta compreso il meccanismo di MPE di molecole poliatomiche nell'IR e dimostrata la fattibilità di

processi di arricchimento isotopico mediante laser in un reattore in flusso, l'attività si concentrò sull' $UF_6$ . Il primo passo fu la misura estremamente accurata dello *shift* isotopico della banda  $\nu_3$  attiva nell'IR dell' $^{235}UF_6$  rispetto all' $^{238}UF_6$  e di altri importanti parametri spettroscopici (bande di combinazione e bande calde in prossimità del modo considerato) [6]. Queste misure furono effettuate mediante spettroscopia ad alta risoluzione con diodi laser, ma un processo efficiente di arricchimento isotopico richiedeva la disponibilità di sorgenti laser di potenza elevata operanti nella regione dei  $16 \mu m$  e non commerciali.

Per sfruttare al meglio la tecnologia più matura e la componentistica commerciale disponibile in quegli anni furono presi in considerazione alcuni schemi per spostare verso i  $16 \mu m$  la radiazione emessa nell'intervallo dei  $10 \mu m$  dai laser a  $CO_2$ . In particolare il gruppo ENEA attivo in Casaccia si focalizzò sul pompaggio ottico di idrocarburi fluorurati, selezionando gli isotopi del  $CF_4$  [24-25], mentre il gruppo di Frascati scelse di realizzare la sorgente attraverso un *Raman shifter*, nello specifico una cella multipasso contenente paraidrogeno ( $pH_2$ ) a bassa temperatura [18].

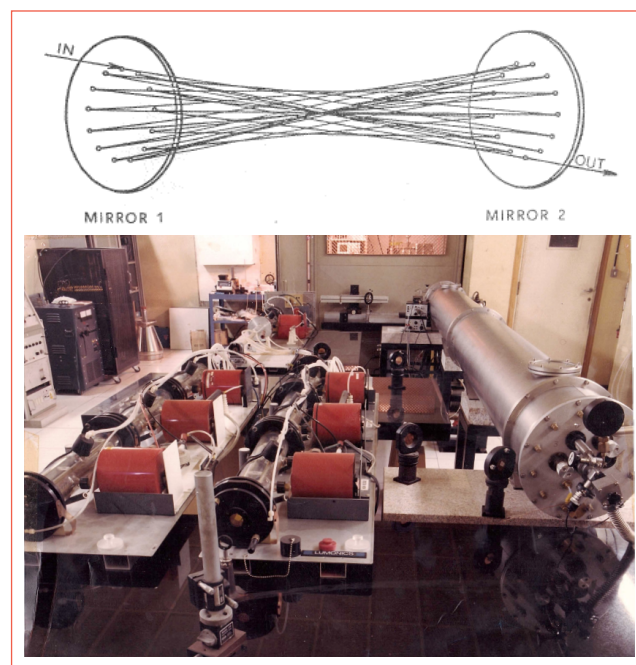
Considerazioni sull'efficienza dell'effetto Raman stimolato hanno portato a dover realizzare sistemi di pompaggio prototipali, caratterizzati da un'elevata qualità spaziale, spettrale e temporale degli impulsi, per ambedue le frequenze a  $10 \mu m$  da spostare verso i  $16 \mu m$  nello schema MPE a due laser. In particolare furono realizzati nel laboratorio due oscillatori ibridi costituiti da una sezione di scarica impulsata a pressione atmosferica e di una sezione a scarica continua (operata sotto soglia) all'interno di una singola cavità ottica che utilizzava un reticolo ad alta risoluzione per la selezione delle righe di emissione del laser a  $CO_2$ . In questo modo si sono ottenuti impulsi dell'ordine dei  $100mJ/100ns$  in singolo modo trasverso  $TEM_{00}$  e longitudinale.

L'emissione ottica con profilo gaussiano ha permesso di controllare la propagazione ottica senza perdite per aberrazioni e rispondente alle necessità ottiche della cella multipasso contenente il  $pH_2$ . L'impiego del modulo a bassa pressione ha permesso di stringere la banda di emissione ottica del laser a  $CO_2$  atmosferico dai  $3 GHz$  ai  $75 MHz$  in modo da aumentare la selettività di eccitazione. L'adozione di un reticolo

intracavity ha permesso di selezionare righe di emissione nella banda  $9-11 \mu m$ .

I due fasci laser sono stati sovrapposti per polarizzazione e fatti passare attraverso un polarizzatore circolare per incrementare il processo di generazione stimolata Raman. Successivamente, sono stati fatti passare attraverso due stadi di amplificazione per ottenere  $E = 1J$  dopo il primo stadio e raggiungere  $E = 4J$  dopo il secondo. Uno specchio concavo di opportuna focale ha permesso di ottimizzare i fasci prima dell'ingresso alla cella multipasso ed evitare processi di scarica spuri.

La cella multipasso era formata da due specchi sferici di rame ultrapuro OFHC (Oxygen-free high thermal conductivity) del diametro di  $20 cm$ , posizionati a  $430 cm$  di distanza per ottenere, dopo 25 passaggi, un cammino ottico di  $110 m$ . La cella veniva riempita con  $H_2$  liquido mantenuto in termostato per il tempo

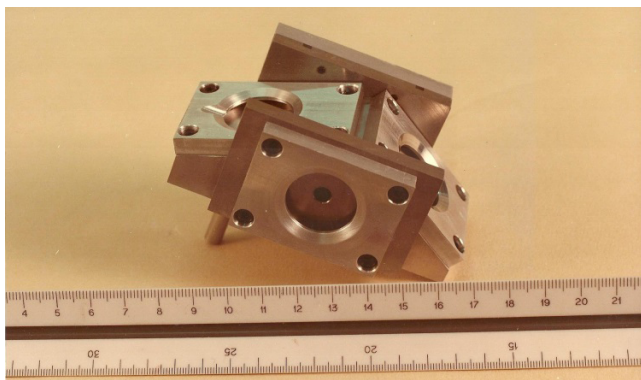


**FIGURA 7** Sistema laser Raman: in alto lo schema della cella multipasso, in basso la foto dell'intero apparato di generazione laser a  $16 \mu m$ , a sinistra la catena di oscillatore + i due amplificatori, a destra l'ingresso della cella multipasso ed in fondo la gabbia di Faraday per la sperimentazione

necessario alla sua trasformazione. Successivamente, veniva introdotto all'interno della cella multipasso, che grazie ad un doppio isolamento con vuoto permetteva di mantenere il gas p-H<sub>2</sub> alla temperatura dell'azoto liquido.

L'apparato completo di una sorgente ibrida più due amplificatori laser a CO<sub>2</sub> insieme alla cella multipasso sono mostrati nella Figura 7. Con questa particolare cella multipasso raffreddabile sono stati utilizzati anche altri gas per ottenere emissioni nel medio e nel lontano infrarosso, come NH<sub>3</sub> @11,70 μm e 100 μm, CH<sub>3</sub>F @ ≈ 100 μm.

Il sistema fu utilizzato con successo dissociando in una cella a bassa pressione un campione naturale di UF<sub>6</sub>. La cella fu completamente progettata e realizzata a Frascati in modo da massimizzare l'interazione del gas con la radiazione laser. Come mostrato in Figura 8, era dotata di una finestra laterale per la rivelazione on-line della fluorescenza emessa dall'HF [26] prodotto in uno stato vibrazionale eccitato a seguito della cattura dei radicali F<sup>•</sup> da parte dell'H<sub>2</sub> aggiunto come *scavenger* per evitare la ricombinazione dei frammenti. I dati sull'arricchimento ottenuto non sono rilasciabili in quanto ancora classificati per motivi di riservatezza. Le tecnologie di arricchimento isotopico mediante laser dell'uranio vennero infatti ritenute proliferanti, per la possibilità di realizzare impianti anche di piccola taglia, e strategicamente segretate.



**FIGURA 8** Foto della cella di volume minimo per la dimostrazione di dissociazione multifotonica isotopicamente selettiva dell'UF<sub>6</sub>, la finestra laterale permetteva il monitoraggio ottico on line del processo di dissociazione per singolo impulso laser

## Ulteriori sviluppi e conclusioni

La sperimentazione sull'UF<sub>6</sub> terminò nel 1984 con la chiusura delle attività relative all'arricchimento isotopico mediante laser dell'uranio, considerato una tecnologia proliferante, e fu definitivamente abbandonata con la fine del programma italiano di fissione nucleare a seguito del referendum post Chernobyl del 1986.

Lo studio teorico e sperimentale dei processi di MPE proseguì comunque a Frascati dando origine ad una nuova linea di ricerca: la crescita di nanostrutture mediante LCVD (Laser Chemical Vapour deposition). Si portavano a dissociazione molecole poliatomiche più leggere dei freon, in particolare idrocarburi leggeri (etilene [27]) e silani (silano [28]), sfruttando per l'eccitazione a più fotoni nel discreto la presenza di livelli intermedi disponibili per simmetria e le interazioni con altre bande debolmente attive. La minore densità dei livelli nel quasi-continuo in questi composti leggeri richiede però di ricorrere a meccanismi collisionali per raggiungere ed oltrepassare la soglia di dissociazione con gli impulsi caratteristici dei laser TEA a CO<sub>2</sub> (2J in 100 ns di picco con una tipica coda di qualche microsecondo). L'interesse scientifico ed applicativo per questi processi risiede nella possibilità di dissociare composti molecolari i cui frammenti danno luogo alla formazione e crescita di nanostrutture con proprietà predefinite (amorfe/cristalline in una specifica fase) sia a base di silicio [29] che di carbonio [30], includendo fra queste ultime i film di tipo diamond-like ed il fullerene.

Altri studi significativi sono stati condotti nella seconda metà degli anni 80 attraverso prestigiose collaborazioni internazionali sulla condensazione e dissociazione di molecole sovra-raffreddate in micro-aggregati (i "cluster" molecolari [31]) tenuti assieme da deboli legami di Van Der Waals in fasci molecolari supersonici [32-34]. Allo scopo sono state messe a punto a Frascati tecnologie specifiche, inizialmente sviluppate nell'ambito del progetto di arricchimento isotopico del UF<sub>6</sub>, quali il bolometro superconduttore [35], e realizzati apparati per spettroscopia IR ad alta risoluzione quali il fascio Laval [36].

Dall'esperienza maturata nella realizzazione di sor-

genti unimodali per ottenere una efficiente generazione di radiazione Raman in paraidrogeno è derivato lo sviluppo delle cavità SFUR [37-38] e la realizzazione di altre sorgenti laser nel medio e lontano infrarosso (FIR) per effetto Raman in molecole leggere ( $D_2$ ,  $NH_3$ ,  $CH_3F$ ) [39-40]. Dall'attività sulle cavità SFUR discende l'intera linea di ricerca sui lidar atmosferici nell'IR per la caratterizzazione sia di gas inquinanti nella troposfera che di particolato [41].

### Ringraziamenti

Gli autori ringraziano tutti i tecnici dell'ENEA Frascati per il loro prezioso contributo agli esperimenti citati: Remo Belardinelli, Pietro Cardoni, Italo Cenciarelli, Mariano Giorgi, Lorenzo Martinis, Marco Nardelli, Sergio Ribezzo, Gianni Schina, e i colleghi ENEA coinvolti in at-

tività specifiche di spettroscopia: Giuseppe Baldacchini, Massimo Bernardini, Sauro Marchetti, Vinicio Montelatici e Giovanni Sanna. Vanno inoltre ricordati i laureandi: Françaises Maday, Claudio Clementi, Umberto del Bello, Alessandro Ferretti, Domenica Masci, Giovanni Petrocelli, Rosanna Larciprete, Luisa Caneve. Un ringraziamento particolare va inoltre ai numerosi ospiti italiani e stranieri, coautori dei lavori citati in bibliografia. ●

**Roberta Fantoni, Antonio Palucci**

ENEA, Dipartimento Fusione e Tecnologie per la Sicurezza Nucleare, Divisione Tecnologie Fisiche per la Sicurezza e la Salute

**Elisabetta Borsella**  
già ENEA Frascati

**Anna Giardini**  
Università di Roma "Sapienza", Dipartimento di Chimica, già ENEA Frascati

### abstract

#### Laser and molecules: the season of multiphoton in Frascati in the 70s and 80s

*This paper consists of a historical review of the research activities going on at the end of the '70s and beginning of the '80 at ENEA Frascati Research Centre on the topic of infrared laser molecule interactions in the gas phase. Main goal of the studies was the implementation of isotopically selective multiphoton dissociation. The activity, conducted in an extended framework of fruitful international cooperation, ranged from fundamental research addressed to the understanding of the mechanism of the excitation process in climbing the vibro-rotational ladder, to applicative consequences in the realization of process prototypes (laser, reactors) suitable to successive commercialization. The entire activity successively pushed the laboratory development in the '90 both on fundamental research themes (like the high resolution IR spectroscopy and the study of molecular clusters in ultracold supersonic beams) and on other applicative fields, like laser driven nano-technologies and lidar systems.*

### bibliografia

- [1] Letokhov V.S., Non Linear Laser Chemistry, Springer Series in *Chemical Physics* 22 (Springer Verlag) 1983
- [2] *Laser Applications in Chemistry*, Eds. G. Scoles and J. Wanner (Plenum Press, N.Y.) 1983, 151-160 e referenze incluse
- [3] *Laser Spectroscopy VI*, Eds. H.P. Weber and W. Luthy (Springer Verlag, Heidelberg) 1983
- [4] K. von Puttkamer, H.-R. Dübal and Martin Quack, "Time-dependent processes in polyatomic molecules during and after intense infrared irradiation", *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1983, 75, 197-210
- [5] C.D. Cantrell, S. M. Freund and J. L. Lyman, *Laser Handbook*, Vol. 3, Ed. M. L. Stitch (North Holland, Amsterdam, 1979) pp 485-576
- [6] G. Baldacchini, R. Fantoni, S. Marchetti, V. Montelatici, A. Giardini-Guidoni, P. Morales, F. Catoni, "Diode laser absorption of  $UF_6$  at room temperature around  $16 \mu m$ ", *Il Nuovo Cimento D8* (1986) 203
- [7] Amirav, U. Even, and Joshua Jortner, "Intramolecular dynamics of an isolated ultracold large molecule", *J. Chem. Phys.* 71, 2319 (1979)
- [8] T. E. Gough, R. E. Miller and G. Scoles, "Infrared laser spectroscopy of molecular beams", *Appl. Phys. Lett.* 30, 338 (1977)



- [9] G. Luijks, S. Stolte, J. Reuss, "Molecular beam diagnostics by Raman scattering", *Chem. Phys.* 62, 217-229 (1981)
- [10] D. Bassi, A. Boschetti, M. Scotoni, M. Zen, "Molecular beam diagnostics by means of fast superconducting bolometer and pulsed infrared laser", *Applied Physics B* 26, 99-103 (1981)
- [11] J. Stone and M.F. Goodman, *J. Chem Phys.* 71 (1979) 408
- [12] C. Di Lauro, F. Lattanzi, G. Sanna, "Concurrence of the  $n\nu_3$  and  $(n-1)\nu_3 + \nu_2 + \nu_6$  vibrational ladders in the collisionless multiphoton excitation of  $\text{SF}_6$ ", *Chem. Phys.*, 73 (1982) 215-221
- [13] Giardini-Guidoni, E. Borsella, R. Fantoni: "Dynamics of multiphoton excitation of  $\text{CF}_3\text{Br}$  studied by means of one or two IR laser frequencies", *La Gazzetta Chimica italiana* 113 (1983) 635
- [14] E. Borsella, R. Fantoni, A. Giardini-Guidoni, D.R. Adams, C.D. Cantrell, "Resonance structure of multiple-photon excitation in symmetric and asymmetric tops", *Chem. Phys. Lett.* 101 (1983) 86
- [15] U. Del Bello, E. Borsella, R. Fantoni, A. Giardini-Guidoni, C.D. Cantrell, "Study of IR multiphoton resonances in the  $\text{CF}_3\text{I}$  molecule", *Chem. Phys. Lett.* 114 (1985) 467
- [16] E. Borsella, R. Fantoni, G. Petrocelli, G. Sanna, M. Capiteli, M. Dilonardo, *Chem. Phys.* 63 (1981) 219
- [17] E. Borsella, C. Clementi, R. Fantoni, A. Palucci, *Il Nuovo Cimento* 73A (1983) 364-372
- [18] M. Bernardini, A. Ferrario, M. Giorgi, S. Marchetti, A. Palucci, Parametric study of a Raman p-H<sub>2</sub> laser with over 30 MW emission at 16 mm. *Il Nuovo Cimento D* Vol 6, 520-528 (1984)
- [19] E. Borsella, R. Fantoni, Liu-Yu-Shem, M. Nardelli, *Il Nuovo Cimento* 4D (1984) 548-556
- [20] E. Borsella, R. Fantoni, A. Ferretti, A. Giardini-Guidoni, M. Di Lonardo, *J. Reuss, Chem. Phys.* 94 (1985) 309-326
- [21] E. Borsella, R. Fantoni, A. Giardini-Guidoni, C.D. Cantrell, *Chem. Phys. Lett.* 87 (1982) 284-288
- [22] D.J. Krajnovich, A. Giardini-Guidoni, A.S. Sudbo, P.A. Schulz, Y. R. Shen and Y. T. Lee, in "Laser Induced Processes in Molecules", Springer Series in Chemical Physics, vol. 6 (Springer, Berlin 1979) p. 176
- [23] W. Fuss, J. Göthel, M. Ivanenko, K. L. Kompa, W. E. Schmid, "Isotope selective dissociation of  $\text{CHClF}_2$  by one- and two-wavelength Q-switched  $\text{CO}_2$  laser", *Z. Phys. D24* (1992) 47
- [24] Bonanni F, Castiglione S, Salvetti G., "Parametric characterization of an optically pumped  $\text{CF}_4$  laser operated in a non-saturating pump regime", *Il Nuovo Cimento B* 66 (1981) 129-144
- [25] Cavaiali M., Salvetti G., "Tuning characteristics of an optically pumped  $\text{CF}_4$  laser", *Optics Communications*, 42 (1982) 431-436
- [26] E. Borsella, R. Fantoni, S. Ribezzo, G. Salvetti, "Some aspects of  $\text{CO}_2$  laser induced fluorescence in  $\text{SF}_6 + \text{H}_2$  mixtures", *Opt. Commun.* 39 (1981) 365
- [27] V.M. Gordienko, E.O. Danilov, V.T. Platonenko, V.A. Slobodanyuk, *J. Molecular Structure* 349 (1995) 219-222
- [28] M. Snels, R. Larciprete, R. Fantoni, E. Borsella, A. Giardini-Guidoni, *Chem. Phys. Lett.* 122 (1985) 480-488
- [29] R. Bilenchi, I. Gianinoni, M. Musci, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 6479
- [30] X. Armand, N. Herlin, I. Voicu, M. Cauchetier, *J. Chem. Phys, Solids*, 58 (1997) 1853-1859
- [31] Roy G. Gordon and Yung Sik Kim, "Theory for the Forces between Closed-Shell Atoms and Molecules", *J. Chem. Phys.* 56, 3122 (1972)
- [32] M. Snels, R. Fantoni, M. Zen, S. Stolte, J. Reuss, "VanderWaals modes and rotational fine structure in  $\text{C}_2\text{H}_4$  dimers", *Chem. Phys. Lett.* 124 (1986) 1
- [33] M. Snels, R. Fantoni, "IR dissociation of dimers of high symmetry molecules:  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ ", *Chem. Phys.* 109 (1986) 67
- [34] M. Snels, R. Fantoni, R. Sanders, W. Leo Meerts, "IR dissociation of ammonia clusters", *Chem. Phys.* 115 (1987) 79
- [35] G. Sanna, M. Nardi and G. Tomassetti, "Apparatus for the study of the IR multiple-photon resonance of polyatomic molecules via the optothermal technique. I. Description of the apparatus", *Rev. Sci. Instrum.* 61, 1371 (1990)
- [36] G. Baldacchini, P.K. Chakraborti, F. D'Amato, "Lineshape in a Laval molecular beam and pressure broadening of  $\text{N}_2\text{O}$  transition lines", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 49, 439-447 (1993)
- [37] D'Amato F., Giorgi M., Marchetti S., "High Tunability, High Beam Quality  $\text{CO}_2$  Laser with SFUR Cavity and Beam Expander", *Opt. Commun.* 76, 121-126(1990)
- [38] Barbini R., Colao F., D'Amato F., Giorgi M., Marchetti S., "A Long Pulse TE  $\text{CO}_2$  Laser with a Negative Branch Unstable Resonator", *Nuovo Cimento D* 12, 967-974 (1990)
- [39] D'Amato F., Bernardini M., Giorgi M., Marchetti S., "Coherent Radiation Generation in (7.9-8.7)  $\mu\text{m}$  and (11-14)  $\mu\text{m}$  Regions by Rotational Raman Scattering in Deuterium", *Nuovo Cimento D* 10, 1061-1067 (1988)
- [40] Marchetti S., Martinelli M., Simili R., D'Amato F., Giorgi M., "Emission of simultaneous tunable off-resonance and line centre FIR Raman lines in  $\text{NH}_3$  and  $\text{CH}_3\text{F}$ ", *Opt. Commun.* (1998) 156, 285-288
- [41] R. Barbini, A. Ghigo, M. Giorgi, K.N. Iyer, A. Palucci, S. Ribezzo, "Injection-locked single-mode high-power low-divergence TEA  $\text{CO}_2$  laser using SFUR configuration", *Opt. Comm.* Vol 60, 239-243 (1986)