

CARACTERIZACION DE LA PROBABILIDAD DE DISOCIACION MULTIFOTONICA IR DE CDCl_3 EN PRESENCIA DE Ar

CHARACTERIZATION OF THE IR MULTIPHOTON DISSOCIATION PROBABILITY OF CDCl_3 IN THE PRESENCE OF Ar

N. D. Gómez¹, V. D'Accurso¹, J. Codnia¹, F. A. Manzano¹, M. L. Azcárate^{1,2}

¹ Departamento de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones DEILAP (CITEDEF)

J. B. de La Salle 4397 - (B1603ALO) - Villa Martelli - Buenos Aires - Argentina

² Carrera del investigador - CONICET

e-mail: ndgomez@citedef.gob.ar, vdacurso@citedef.gob.ar, fmanzano@citedef.gob.ar, lazcarate@citedef.gob.ar, jcodnia@citedef.gob.ar

Recibido 30/03/2012; aprobado 03/12/2012

Se presenta el estudio del efecto de las colisiones con Ar y de la fluencia de irradiación en la disociación multifotónica infrarroja de CDCl_3 con un láser de CO_2 TEA mediante la técnica de Fluorescencia Inducida por Láser (FIL). La disociación de CDCl_3 ocurre vía el canal $\text{CDCl}_3 + nh\nu \rightarrow \text{CCl}_2 + \text{DCI}$. La configuración del sistema de detección permitió la determinación directa de la probabilidad de disociación por pulso en función de la fluencia para las distintas presiones de Ar. Por otra parte, por espectrometría FTIR se determinó la fracción global de moléculas disociadas por pulso. La deconvolución de los valores obtenidos, suponiendo una distribución del tipo log-normal acumulada para la probabilidad de disociación por pulso, permitió la validación de los resultados obtenidos por medio de la técnica FIL. Como resultado de la aplicación de ambas técnicas puede concluirse que las colisiones con Ar son poco eficientes para desexcitar los estados vibracionales del CDCl_3 .

Palabras Claves: Disociación multifotónica IR, fluorescencia inducida por láser, CDCl_3 .

The effect of the collisions with Ar and of the irradiation fluence on the CDCl_3 Infrared Multiple-Photon Dissociation (IRMPD) with a TEA CO_2 laser was studied with the laser Induced Fluorescence (LIF) technique. The CDCl_3 dissociation occurs mainly via the DCI elimination channel, $\text{CDCl}_3 + nh\nu \rightarrow \text{CCl}_2 + \text{DCI}$. The detection system configuration allowed determining the fluence dependence of the dissociation probability per pulse for different Ar pressures in a direct manner. On the other hand, the global fraction of molecules dissociated per pulse was determined by FTIR spectrometry. The deconvolution of the values obtained assuming a cumulative log-normal distribution for the dissociation probability per pulse permitted the validation of the results obtained with the LIF technique. The comparison of the results obtained with both techniques enables to conclude that the collisions with Ar are not very efficient in the desexcitation of the vibrational levels of CDCl_3 .

Key Word: IR multiphoton dissociation, laser induced fluorescence, CDCl_3 .

I. INTRODUCCIÓN

La técnica de excitación multifotónica IR es ampliamente utilizada para el estudio de la fotoquímica vibracional de moléculas. En particular, a partir del desarrollo de láseres de CO_2 TEA de alta potencia, la disociación multifotónica infrarroja (DMFIR) ha sido ampliamente utilizada en el desarrollo de técnicas de separación isotópica por láser⁽¹⁻³⁾. Una magnitud importante para la caracterización del proceso de disociación es la probabilidad de disociación por pulso, la cual depende fuertemente de la fluencia de irradiación. En general, las moléculas pequeñas y medianas se caracterizan por tener altos umbrales de fluencia de disociación. Por lo tanto, es necesario trabajar con geometrías de irradiación enfocadas, lo que produce una fuerte variación espacial de la fluencia en el volumen irradiado. El análisis del rendimiento de la disociación por espectrometría IR permite obtener la fracción global de moléculas disociadas. Por lo tanto, los modelos analíticos empleados utilizan técnicas de

deconvolución para determinar de manera indirecta la probabilidad de disociación por pulso. Diversos modelos de deconvolución han sido propuestos⁽⁴⁻¹²⁾. En particular, se ha demostrado que la utilización de un modelo de dos parámetros basado en la distribución log-normal acumulada posibilita describir eficientemente el proceso de disociación en un amplio intervalo de fluencias^(11,12). Recientemente hemos implementado un método de medición a partir de la técnica de fluorescencia inducida por láser (FIL) que permite una determinación directa de la probabilidad de disociación por pulso independientemente de la geometría de enfoque⁽¹³⁾.

El estudio de las colisiones en el proceso de disociación multifotónica IR es de importancia para describir los procesos de relajación de moléculas excitadas vibracionalmente. Por este motivo, en el presente trabajo se estudió el efecto de las colisiones y de la fluencia en la disociación multifotónica IR de CDCl_3 en presencia de Ar, mediante la técnica de FIL. Por medio de dicha técnica se realizó el seguimiento de

la variación de la concentración de uno de los productos de la disociación de CDCl_3 , el radical CCl_2 , con la fluencia. Como la intersección de los volúmenes de observación y de disociación puede considerarse una zona de fluencia constante⁽¹³⁾, se logra de este modo una medición directa de la probabilidad de disociación por pulso.

A su vez, por espectrometría FTIR se determinó la fracción global de moléculas disociadas por pulso. La deconvolución de los valores obtenidos, suponiendo una distribución del tipo log-normal acumulada para la probabilidad de disociación por pulso, permitió la validación de los resultados obtenidos por medio de la técnica FIL.

II. EXPERIMENTAL

En la Figura 1 se muestra un esquema del dispositivo experimental empleado. Las mezclas de CDCl_3 y Ar se irradiaron con un láser de CO_2 TEA pulsado a una frecuencia de 1 Hz y sintonizado en la línea 10P(48) ($10,9 \mu\text{m}$) resonante con el modo de vibración ν_4 de la molécula de CDCl_3 . La energía de salida del láser era de 1,5 J y se varió empleando atenuadores de CaF_2 y BaF_2 . La radiación se enfocó en la celda con una lente de SnZe de 9,4 cm de distancia focal obteniéndose fluencias en el foco entre 1 y 400 J cm^{-2} . La excitación electrónica del radical CCl_2 se consiguió a partir de un láser de colorante sintonizado en 541 nm, resonante con la transición $A^1B_1 \leftarrow X^1A_1$. El estado X^1A_1 corresponde al estado electrónico fundamental, mientras que el A^1B_1 es el primer estado electrónico excitado. Este láser era excitado con un láser de Nd:YAG triplicado en frecuencia y pulsado a una frecuencia de 10 Hz. El sincronismo de los láseres se realizó con una unidad de retardo, Stanford Research Systems DG 535. La salida de dicha unidad empleada para disparar el láser de CO_2 se conectó a la entrada de un divisor de frecuencias de forma de obtener una frecuencia de disparo de 1 Hz.

Pulso a pulso se registraron las energías de los láseres de CO_2 y colorante.

La fluorescencia emitida en el decaimiento de los radicales se colectó y enfocó sobre un iris dispuesto a la entrada de un fotomultiplicador por medio de un sistema de lentes de distancias focales de 9,5 cm y 24 cm, respectivamente. Se empleó un filtro interferencial pas-alto con longitud de onda de corte $\lambda_c = 561,4 \text{ nm}$ de forma de disminuir la señal de fondo producida por reflexiones del haz del láser de colorante en la celda.

Se desarrollaron los programas empleados para la adquisición y el procesamiento de los datos. Las señales correspondientes a la fluorescencia y a la energía de los láseres se registraron por medio de un osciloscopio digital Tektronix DPO 7054. El número de pulsos de irradiación se fijó de forma de no superar el 10 % de disociación. Para cada pulso, la intensidad de fluorescencia se determinó a partir del máximo de la señal de FIL normalizado a la energía del láser de colorante. Para cada valor de fluencia, la intensidad de la señal FIL se determinó como el promedio de las intensidades de fluorescencia registradas para cada pulso.

Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente. Las muestras se irradiaron en una celda estanca de vidrio Pyrex de 2,75 cm de diámetro interno y 10 cm de largo. Las mezclas se trasvasaron a través de una línea de alto vacío que consta de una bomba turbomolecular (Leybold Turbovac) bombeada por una mecánica (Leybold Trivac). La presión de CDCl_3 (Merck 99,98%) fue en todos los experimentos de 1 Torr y la de Ar (Alphasgas 99.9995%) se varió entre 2 y 40 Torr. La presión de CDCl_3 previo y posterior a la irradiación se determinó por medio de espectrometría IR empleando un espectrómetro de transformada de Fourier Perkin-Elmer, System 2000 y patrones calibrados. Cada espectro se obtuvo realizando 40 barridos con una resolución de 1 cm^{-1} a fin de optimizar la relación señal/ruido.

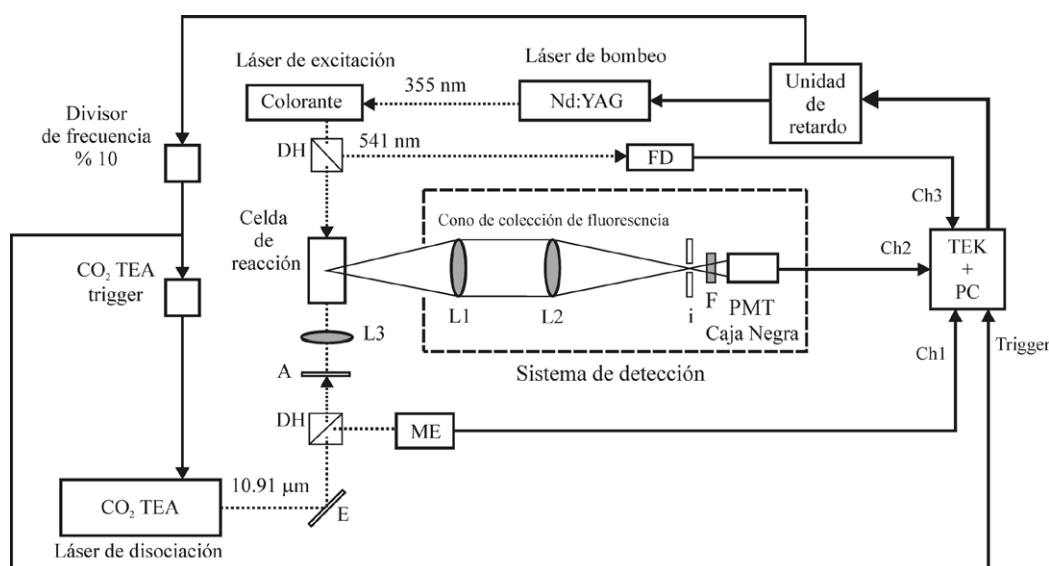


Figura 1. Dispositivo experimental. DH: Divisor de haz, ME: Medidor de energía, F: Filtro, PMT: Fotomultiplicador, FD: Fotodetector, E: Espejo, A: Atenuador, L1, L2: lentes de cuarzo, L3: lente de ZnSe, TEK: Osciloscopio digital con PC incorporada, i: iris.

III RESULTADOS

En un trabajo previo⁽¹³⁾ se realizó una descripción detallada de las geometrías de irradiación y de detección de fluorescencia. La apertura del iris (i en la Figura 1) se fijó de forma de observar la fluorescencia en una región con geometría de irradiación colimada y fluencia constante. De esta manera se consiguió una determinación directa de la probabilidad de disociación por pulso.

Para caracterizar la zona de irradiación y determinar la fluencia se midieron el intervalo de Rayleigh y el diámetro del haz en el foco. El tamaño del haz en el foco se determinó midiendo el perfil integrado de energía del mismo. Dichas mediciones se realizaron obstruyendo transversalmente el haz por medio de una cuchilla desplazada por una unidad de traslación con paso micrométrico.

La variación espacial de la fluencia se modeló mediante la ecuación (1) que define un perfil transversal del haz del tipo *top-hat* circular, dado que la emisión del láser era multimodo.

$$\Phi(r,z) = \begin{cases} \Phi_0 \left(\frac{w_0}{w(z)} \right)^2 & r \leq w(z) \\ 0 & r > w(z) \end{cases} \quad (1)$$

con

$$w = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{Z_R} \right)^2}$$

donde Φ_0 y w_0 son la fluencia y el radio del haz en el foco, respectivamente, y Z_R , el intervalo de Rayleigh. El radio del haz en el foco resultó $w_0 = (0,38 \pm 0,02)$ mm.

Por otro lado, el intervalo de Rayleigh se determinó realizando impresiones del perfil transversal del haz a diferentes distancias de la lente en papel fotosensible. Por medio del procesamiento de imágenes se determinó la variación del radio del haz en función de la distancia a la lente, resultando $Z_R = (3,3 \pm 0,1)$ mm.

Fijando el diámetro del iris en 7 mm, se definieron valores de 3 mm y 9 mm para el diámetro y la profundidad del campo de observación, respectivamente. Dado que el doble del intervalo de Rayleigh (≈ 7 mm) es mayor que el diámetro del campo de observación, la fluencia en la región de observación de fluorescencia puede ser considerada constante. Esta suposición lleva a una sobreestimación de la fluencia menor que el 10 %. Por lo tanto, la señal de FIL detectada está directamente relacionada con la fracción de moléculas disociadas en el volumen de disociación permitiendo así determinar en forma directa la probabilidad de disociación por pulso.

En la Figura 2 se muestra la dependencia de la fluencia de los valores promedio del máximo de la señal de fluorescencia para distintas presiones de Ar entre 0 y 40 Torr. Pueden observarse dos regímenes bien diferenciados. Uno a fluencias bajas entre 1 y 20 J cm⁻² en el cual la señal de fluorescencia crece monótonamente. El segundo, a altas fluencias, en el cual la señal permanece constante en un valor de saturación.

Asimismo, se observa que, por un lado, al aumentar la presión, aumenta el valor de la fluencia a la cual se alcanza el régimen de saturación. Por otra parte, al aumentar la presión, la intensidad de la señal de FIL en dicho régimen disminuye como consecuencia de la desactivación por colisiones del estado electrónico A¹B₁ del radical CCl₂.

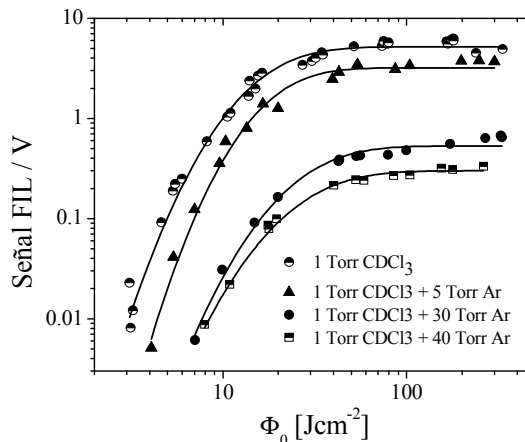


Figura 2. Señal de FIL en función de la fluencia en el foco Φ_0 para presiones de Ar de 0, 5, 30 y 40 Torr.

Barker et. al.⁽¹⁰⁻¹²⁾ resolvieron numéricamente la ecuación maestra que describe la excitación vibracional de moléculas en un campo IR intenso y encontraron que la probabilidad de disociación por pulso puede ser descrita por una distribución log-normal acumulada, cuya expresión analítica es la dada en la ecuación (2):

$$f(\Phi) = \frac{1}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\ln(\eta)}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right) \quad (2)$$

donde

$$\eta = \frac{\Phi}{\Phi_{sat}}$$

El parámetro σ describe el crecimiento de f en el régimen de baja fluencia mientras que Φ_{sat} establece el límite entre el régimen de baja fluencia en el que f crece monótonamente y, el régimen de alta fluencia en el que la probabilidad satura. Estos parámetros dependen de la molécula y, en particular, el primero de ellos determina el umbral de saturación en la disociación.

En la Figura 2, en línea continua, se muestran los ajustes obtenidos suponiendo para la probabilidad de disociación por pulso una distribución log-normal acumulada. Se observa que esta distribución describe muy bien los resultados obtenidos en un intervalo amplio de fluencias entre 1 J cm⁻² y 400 J cm⁻² permitiendo obtener la dependencia de Φ_{sat} y σ de la presión total de la muestra.

Se determinó que σ no depende de la presión total y su valor medio, $\sigma = 0,64 \pm 0,03$, se muestra en línea continua en la Figura 3. Para el parámetro Φ_{sat} se halló que sigue una ley de potencia,

$$\Phi_{sat} = AP^\alpha \quad (3)$$

donde los parámetros ajustados fueron A y α . El resultado del ajuste se muestra en línea continua en la Figura 4, y los parámetros resultaron,

$$A = (18 \pm 2) \text{ J cm}^{-2} \text{ Torr}^{-\alpha}$$

$$\alpha = 0,12 \pm 0,03$$

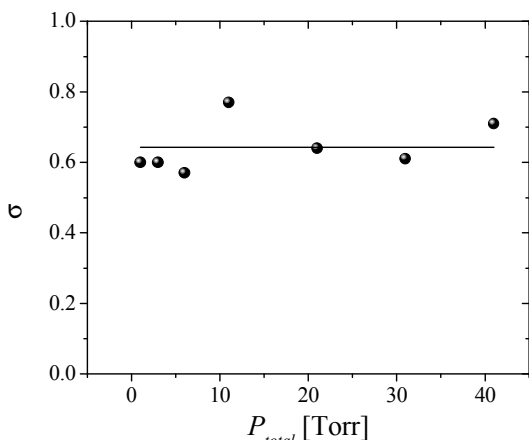


Figura 3. Dependencia de σ de la presión total de la muestra.

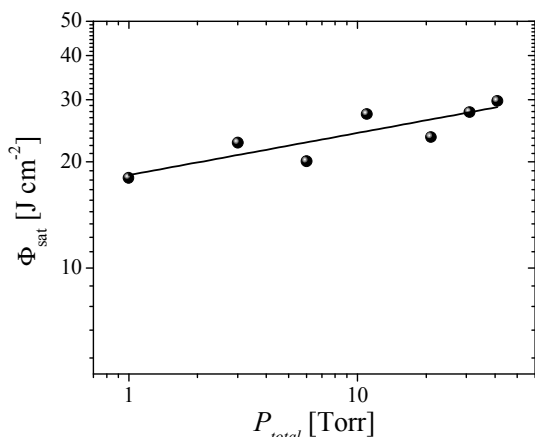


Figura 4. Φ_{sat} en función de la presión total de la muestra.

En la Figura 4 se observa que al aumentar la presión total de la muestra en más de un orden de magnitud, la fluencia de saturación lo hace en un factor menor a 2. Por lo tanto, la leve dependencia de Φ_{sat} de la presión indica que las colisiones con Ar inhiben de manera poco eficiente la DMFIR de CDCl_3 .

Los resultados obtenidos por medio de la técnica de fluorescencia fueron validados determinando la fracción global de moléculas disociadas por pulso a partir de espectrometría FTIR. En este caso, la fracción global de moléculas disociadas por pulso, γ , se obtiene como un promedio de la probabilidad de disociación en el volumen de la celda,

$$\gamma = \frac{1}{V_{celda}} \int f(\Phi) dV \quad (4)$$

Describiendo a $f(\Phi)$ por la ecuación (2), la fracción global de moléculas disociadas por pulso resulta,

$$\gamma = \frac{1}{2V_{celda}} \int_0^\delta du (u^2 + 1) \left[1 + \text{erf} \left(\frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \ln \left(\frac{\eta_0}{1+u^2} \right) \right) \right] \quad (5)$$

donde V_R define al volumen de Rayleigh,

$$V_R = 2\pi Z_R w_0^2$$

δ es el parámetro adimensional,

$$\delta = \frac{L}{2Z_R}$$

y L es la longitud de la celda.

A diferencia de la técnica de FIL, con la técnica de espectrometría FTIR se determina la concentración del reactivo diluida en el volumen de la celda a partir de la cual se obtiene la fracción global de moléculas disociada por pulso. Los valores obtenidos en función de la presión total de la muestra para fluencias en el foco de 125 y 270 J cm^{-2} se muestran en la Figura 5.

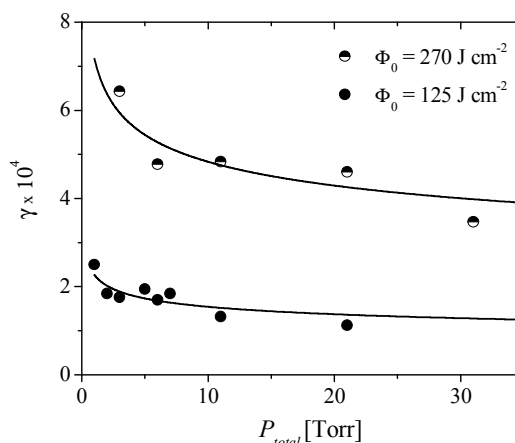


Figura 5. Fracción global de moléculas disociadas en el volumen de irradiación en función de la presión total de la muestra.

Se observa que la fracción global de moléculas disociadas por pulso disminuye tanto al aumentar la presión de Ar como al disminuir la fluencia. Consistentemente con las observaciones realizadas a partir de la técnica de FIL mostradas en la Figura 4, resulta que la variación de γ es poco sensible a la variación de la presión de Ar. En línea continua se muestran los valores calculados a partir de la ecuación (5) con los valores de Φ_{sat} y σ obtenidos por medio de la técnica de fluorescencia. La muy buena concordancia entre los valores experimentales y los calculados valida los resultados obtenidos por medio de la técnica de fluorescencia.

IV CONCLUSIONES

Los experimentos desarrollados muestran la influencia de las colisiones en el proceso de DMFIR de CDCl_3 en mezclas con Ar. La técnica de fluorescencia inducida por láser fue empleada para la determinación directa de la probabilidad de disociación por pulso en el foco del haz IR. Para cada presión de Ar se obtuvo la dependencia de la señal de FIL de la fluencia. Dichas mediciones fueron ajustadas adoptando para la probabilidad de disociación por pulso una distribución

log-normal acumulada. Se obtuvo la dependencia de los parámetros moleculares Φ_{sat} y σ de la presión total de la mezcla. Se encontró un valor de $0,64 \pm 0,03$ para σ y se observó que Φ_{sat} aumenta con la presión total de la muestra siguiendo una ley potencial con los parámetros de ajuste:

$$A = (18 \pm 2) \text{ J cm}^{-2} \text{ Torr}^{-\alpha}$$
$$\alpha = 0,12 \pm 0,03$$

Se puede concluir que las colisiones con Ar producen en forma poco eficiente la desexcitación de los estados vibracionales del CDCl_3 inhibiendo ligeramente el proceso de disociación.

Por otro lado, por espectrometría FTIR se determinó la fracción global de moléculas disociadas por pulso. Con ambas técnicas se observó una disminución similar de la disociación al aumentar tanto la presión de Ar como la fluencia. Asimismo, los valores de Φ_{sat} y σ determinados por FIL permitieron deducir los valores de γ determinados por FTIR.

La muy buena concordancia entre los resultados obtenidos con ambas técnicas permite demostrar que la técnica FIL es un método alternativo de gran atractivo por su mayor sensibilidad.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONICET por el financiamiento a través del subsidio PIP N° 1220100100425.

Referencias

- 1 - Letokhov, V. S., Nonlinear laser chemistry, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1983).
- 2 - Bagratashvili, V.N., Letokhov, V.S., Nonlinear Laser Chemistry, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1983).
- 3 - V. M. Freytes, J. Codnia, M. L. Azcárate. Appl. Phys. B: 103, 687 (2011).
- 4 - Herman, I.P. Opt. Lett. 4, 403 (1979).
- 5 - Takeuchi, K., Inoue, I., Nakane, R., Makide, Y., Kato, S., Tominaga, T. J. Chem. Phys. 76, 398 (1982).
- 6 - Nicol, G. R., Evans, D. K., McAlpine, R. D. App. Phys. B 39, 29 (1986).
- 7 - D'Ambrosio, C., Fuss, W., Kompa, K. I., Schmidt, W. E. J. Opt. Soc. Am. B 5, 1540 (1988).
- 8 - Suzuki, E., Kato, S., Takeuchi, K. Appl. Opt. 27, 4445 (1988).
- 9 - Kato, S., Takeuchi, K. Appl. Phys. B 53, 268 (1991).
- 10 - Barker, J. R. J. Chem. Phys. 72, 3686 (1980).
- 11 - Baldwin, A.C., Barker, J.R. J. Chem. Phys. 74, 3813 (1981).
- 12 - Baldwin, A.C., Barker, J.R. J. Chem. Phys. 74, 3823 (1981).
- 13 - N. D. Gómez, V. D'Accurso, J. Codnia, F. A. Manzano, M. L. Azcárate. Appl. Phys. B. (2011) DOI: 10.1007/s00340-011-4811-x.