

Tesis de Posgrado

Procesos multifotónicos IR en el CDCl_3 inducidos por laser de CO_2

Azcárate, María Laura

1986

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Azcárate, María Laura. (1986). Procesos multifotónicos IR en el CDCl_3 inducidos por laser de CO_2 . Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1987_Azcarate.pdf

Cita tipo Chicago:

Azcárate, María Laura. "Procesos multifotónicos IR en el CDCl_3 inducidos por laser de CO_2 ". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1986.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1987_Azcarate.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Tema de Tesis

PROCESOS MULTIFOTONICOS IR EN EL
CDCl₃ INDUCIDOS POR LASER DE CO₂

Autora

Maria Laura Azcàrate

Director de Tesis

Dr. Eduardo J. Quel

Lugar de trabajo:

Centro de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones

Tesis presentada para optar al título de Doctora en Ciencias Físicas

1986

A Luis...

INDICE

CAPITULO I : INTRODUCCION	1
I.1 Consideraciones generales sobre la excitación multifotónica	2
I.2 Teorías y modelos	3
I.3 Separación isotópica	11
I.4 Procesos colisionales	13
I.5 Elección de la molécula de trabajo	15
CAPITULO II : MEDICIONES EXPERIMENTALES	20
II.1 Descripción de la molécula	21
II.2 Láser	21
II.3 Procedimientos experimentales	26
II.3.A Preparación de muestras	26
II.3.B Mediciones de la absorción	29
II.3.C Mediciones de la disociación	34
II.4 Método de análisis de los resultados	37
II.4.A Experiencias de absorción	37
II.4.B Experiencias de disociación	40
II.5 Resultados experimentales de la absorción	55
II.6 Resultados experimentales de la disociación	62
II.6.A CDCl ₃ puro	62
II.6.B Mezclas equimolares de CDCl ₃ /CHCl ₃	74
II.7 Selectividad isotópica	80

II.8 Deconvolución	82
--------------------	----

**CAPITULO III : FORMULACION TEORICA DE LA
EXCITACION Y DISOCIACION
MULTIFOTONICA**

III.1 Formulación exacta	95
III.2 Aproximación de onda rotante	99
III.3 Aproximación del "Modo Excitado"	106
III.4 Aproximación mecánico-estadística	121
III.5 Ecuación de velocidad	136

**CAPITULO IV : MODELADO DE LOS RESULTADOS
EXPERIMENTALES**

IV.1 Evaluación de los parámetros para la resolución de las ecuaciones de velocidad	151
IV.1.A Constantes de velocidad de disociación	151
IV.1.B Densidad de estados vibracionales	153
IV.1.C Probabilidad de transición colisional, P_{ij} , y frecuencia entre colisiones, w	158
IV.1.D Pulso del láser	164
IV.1.E Frecuencia de Rabi	165
IV.1.F Espectro IR del CDCl_3	169
IV.1.G Fracción de moléculas resonante con la radiación	174

IV.1.H Sección eficaz de absorción	178
IV.1.I Población inicial de los niveles vibracionales	179
IV.2 Cálculos	181
IV.2.A Modelado de la absorción IR del CDCl_3	182
IV.2.B Modelado de la probabilidad de disociación del CDCl_3 en muestras puras	187
IV.2.C Modelado de la probabilidad de disociación del CDCl_3 en presencia de gases no reactivos	208
IV.2.D Modelado de la probabilidad de disociación del CDCl_3 en mezclas equimolares de $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$	213
IV.2.E Modelado de la probabilidad de disociación del CDCl_3 en mezclas equimolares de $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$ en presencia de gases inertes	217
IV.3 Resumen de los resultados del modelado de la sección eficaz de absorción y de la probabilidad de disociación multifotónica IR del CDCl_3	221
CAPITULO V : CONCLUSIONES	226

BIBLIOGRAFIA

234

AGRADECIMIENTOS

245

CAPITULO I

INTRODUCCION

I.1. CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LA EXCITACION MULTIFOTONICA

El desarrollo de láseres infrarrojos pulsados de alta potencia, y el descubrimiento de que la radiación emitida por éstos podía ser utilizada para inducir reacciones químicas, dieron origen a un nuevo campo de la investigación al que se denominó "fotofísica y fotoquímica del estado electrónico fundamental" o, "fotofísica y fotoquímica vibracional multifotónica". Esta denominación se basa en el hecho de que moléculas poliatómicas sometidas a un campo de radiación infrarroja (IR) intensa y pulsada, de frecuencia resonante con un modo vibracional de las mismas, pueden absorber secuencialmente varios fotones (absorción multifotónica). En consecuencia, estas moléculas son excitadas a niveles vibracionales altos del estado electrónico fundamental S_0 (excitación multifotónica), desde donde, pueden sufrir conversiones fotofísicas y fotoquímicas como disociación, isomerización, conversión interna inversa, etc.[1-3]

Los láseres de CO_2 , tipo TEA, que operan a presión atmosférica y usan una descarga eléctrica transversal, emiten pulsos de longitudes de onda de 10,6 y 9 μm de

intensidades entre 10^8 y 10^9 W/cm², correspondientes a campos eléctricos entre 10^4 y 10^5 V/cm. Estas características, los han convertido en un instrumento fundamental para el estudio de los procesos de excitación y disociación multifotónica [1].

I.2. TEORIAS Y MODELOS

Varias teorías han intentado explicar estos fenómenos, pero hasta el momento, ninguna de ellas ha logrado dar cuenta satisfactoria de la naturaleza de los mismos. Se ha desarrollado solamente una teoría semicuantitativa. Las principales dificultades en la descripción de estos efectos se encuentran en la falta de información espectroscópica. Esto se debe al hecho de que, dada su complejidad, las transiciones vibro-rotacionales entre estados excitados de moléculas poliatómicas han sido poco estudiadas.

Distintas ideas propuestas por diferentes investigadores han contribuido al desarrollo paulatino de un modelo cualitativo de la excitación y disociación de moléculas poliatómicas en un campo IR intenso, que hoy es ampliamente aceptado. La figura I.1 muestra un

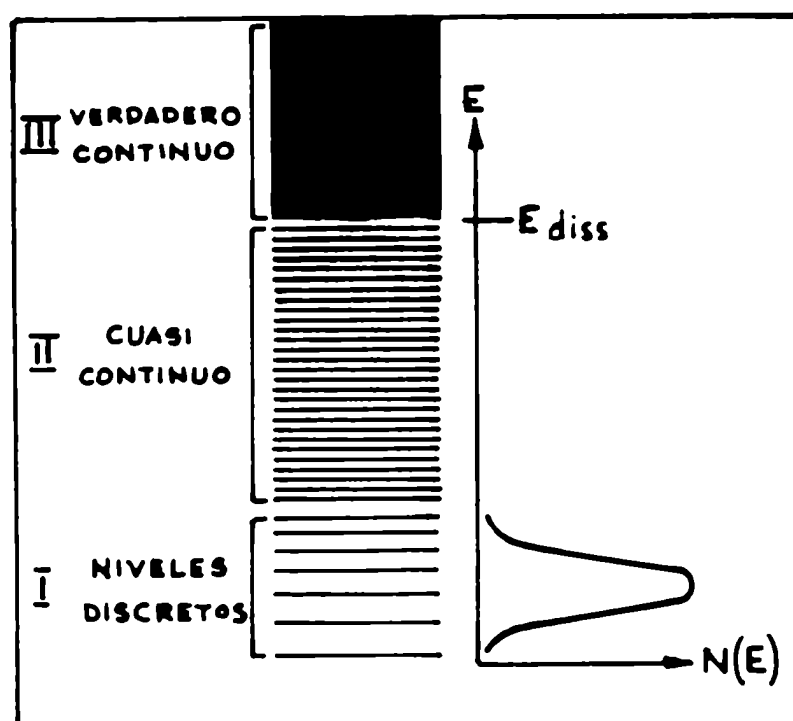


FIGURA I.1

Diagrama de niveles vibracionales de una molécula poliatómica en el que se distinguen las tres regiones de la excitación multifotónica. $N(E)$ es la función de distribución de la población inicial.

diagrama de niveles vibracionales de una molécula poliatómica, en el cual se distinguen las etapas básicas de la excitación y subsecuente disociación en un campo IR intenso [1,2,4-8,131].

La región I, de baja energía, está compuesta por niveles energéticos discretos. La absorción en esta región está sujeta a condiciones estrictas de resonancia de uno o varios fotones puesto que el espaciamiento entre los niveles de energía es mucho mayor que el ancho de línea del láser. Debido a la anarmonicidad, la separación entre niveles vibracionales disminuye al aumentar la energía y, un fotón resonante con la transición $v \rightarrow v + 1$, no podrá interactuar resonantemente con la transición $v + 1 \rightarrow v + 2$. Por lo tanto, para que pueda producirse el proceso de absorción secuencial, deberá operar un mecanismo de compensación de la anarmonicidad. En general, este mecanismo se produce por diferentes efectos:

- a. Compensación rotacional de la anarmonicidad basada en la posible coincidencia de la frecuencia del fotón con las frecuencias de sucesivas transiciones vibro-rotacionales.
- b. La separación anarmónica de los niveles vibracionales degenerados excitados.

- c. La interacción de Coriolis.
- d. El ensanchamiento por potencia de las líneas de absorción por el campo eléctrico oscilante de la radiación del láser.
- e. La separación y corrimiento de niveles de energía molecular por interacción con el campo electromagnético del láser o efecto Stark dinámico y provee una escalera de resonancias monofotónicas hasta $v = 5 - 10$.

A energías más altas, la densidad de estados es lo suficientemente alta como para ser considerada como un cuasi-continuo. Entre otros efectos, las interacciones anarmónica y de Coriolis de los niveles vibracionales del modo excitado con niveles vibracionales de otros modos, determinan que los estados vibracionales del cuasi-continuo resulten superposiciones de todos los modos normales. La densidad de estados accesibles crece enormemente y el espaciamento entre los mismos es menor que el ancho de línea del láser. La condición de resonancia deja de ser restrictiva para la excitación ya que, siempre será posible encontrar transiciones resonantes monofotónicas. La energía originalmente identificada con el modo excitado se distribuye entre los otros modos acoplados en una escala de tiempo de

picosegundos. La ulterior excitación a través de este cuasi-continuo o continuo por un proceso incoherente conduce a la disociación de la molécula.

La transición entre la región de estados discretos y el cuasi-continuo de energía ocurre a un nivel de excitación que depende no sólo de la molécula sino también de parámetros del pulso del láser excitante[6]. En general, en moléculas diatómicas el comienzo del cuasi-continuo estará cerca del límite de disociación, mientras que, para moléculas poliatómicas pequeñas se alcanza a un nivel de 3 a 5 fotones y, en el caso de moléculas medianas, como el SF₆, a 2 - 3 x 10³ cm⁻¹ por encima del punto cero de energía. En el caso de moléculas grandes (n > 20 átomos), éste se encuentra a energías del orden de 500 - 1000 cm⁻¹[2].

En lo sucesivo se considerarán grandes aquellas moléculas que posean una densidad de estados vibracionales y rotacionales mayores que 10³-10⁴ / cm⁻¹ a temperatura ambiente. En las moléculas grandes, la energía del punto cero, $\sum_i (h \omega_i)/2$, donde ω_i son las frecuencias de los modos normales, puede ser bastante alta y a temperatura ambiente los estados del cuasi-continuo pueden encontrarse parcialmente poblados. En

consecuencia, se observan altas probabilidades de disociación a intensidades relativamente moderadas, dado que, todas las moléculas que se encuentran en la zona de irradiación pueden interactuar con la radiación del láser.

Las moléculas pequeñas, a temperatura ambiente se encuentran distribuidas sobre los niveles rotacionales del estado vibracional fundamental, y la radiación monocromática del láser, excita sólo una pequeña fracción de moléculas, f , de los niveles rotacionales para los cuales la transición $v = 0 \rightarrow v = 1$ es resonante con la frecuencia del láser. Para velocidades de excitación del láser mayores que la velocidad de relajación rotacional, se vacían los niveles rotacionales del nivel vibracional inferior y se llenan los del superior, produciéndose un "hueco rotacional" [1,9]. Ulterior excitación será posible sólo por repoblación de los niveles inferiores y despoblación de los superiores por relajación rotacional. Este fenómeno se conoce como "embotellamiento rotacional" de los niveles vibracionales inferiores, y limita la velocidad de excitación vibracional. Como consecuencia del embotellamiento rotacional y de la anarmonicidad, el proceso de excitación multifotónica de moléculas

pequeñas es ineficiente y se obtienen probabilidades de disociación bajas. La adición de gases inertes o no reactivos favorece la relajación rotacional por colisiones aumentando la velocidad de llenado del hueco rotacional. En consecuencia aumenta la fracción de moléculas resonantes con la radiación y se obtienen mayores rendimientos de la disociación.

Partiendo de primeros principios, la formulación de una teoría que explique los procesos de excitación y disociación multifotónica IR, requiere resolver una ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo que tenga en cuenta las interacciones eléctricas entre los estados moleculares y el campo de radiación del láser. El problema del Hamiltoniano dependiente del tiempo puede reducirse a un problema de un Hamiltoniano independiente del tiempo usando la aproximación de onda rotante. Aún en este caso, la resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, resulta un problema muy difícil debido al tamaño de las matrices de transición involucradas en el cálculo. De manera que, surgen distintas aproximaciones al problema, las cuales, junto con la formulación exacta del problema se discuten en detalle en el capítulo III.

Una aproximación, el modelo del modo excitado [10-14], por otra parte, se basa en el esquema de modos normales de la molécula, dentro del cual, un modo es excitado resonantemente por la radiación del láser. Los otros modos constituyen un "baño térmico" que permite, por interacción anarmónica, la disipación de energía desde el modo resonante.

La aproximación mecánico-estadística [15,16], por otra parte, tiene en cuenta los autoestados vibracionales de la molécula en vez de los modos normales. Trata a la interacción con el campo de radiación como un proceso que involucra transiciones entre grupos de autoestados moleculares exactos, y estudia la evolución temporal de las poblaciones de estos grupos de estados o "niveles".

En el cuasi-continuo, donde la densidad de niveles es alta, y en consecuencia, la relajación intramolecular entre estados vibracionales es rápida, ambas aproximaciones coinciden en utilizar ecuaciones de velocidad lineales para describir el problema. Sin embargo, las constantes de velocidad serán diferentes en ambas aproximaciones puesto que parten de suposiciones diferentes.

Una tercera aproximación, demuestra la factibilidad de emplear ecuaciones lineales de velocidad para describir la evolución temporal de las poblaciones, aún en el caso de moléculas pequeñas que presenten embotellamiento rotacional en los primeros niveles vibracionales [17-19]. Mediante consideraciones espectroscópicas se calcula la fracción de moléculas resonantes con la radiación del láser a cada instante, que depende de la intensidad. El fraccionamiento rotacional de las poblaciones del nivel fundamental y del primer nivel excitado, se incorporan a las ecuaciones de velocidad, a través de una constante fenomenológica de relajación rotacional. Esta da cuenta de la velocidad de llenado del hueco rotacional del nivel vibracional fundamental. También, el modelo incluye el fraccionamiento anarmónico del primer nivel excitado.

I.3. SEPARACION ISOTOPICA

Uno de los principales atractivos del proceso de excitación y disociación multifotónica IR radica en que ha probado ser isotópicamente selectivo y, por lo tanto, ha sido ampliamente aplicado al desarrollo de diferentes

tecnologías para la separación isotópica por láser [1, 20-22].

Cuando dos tipos de moléculas de distinta composición isotópica, iAB y kAB , tienen por lo menos una línea espectral no coincidente, es posible excitar y, luego disociar, selectivamente solamente a las moléculas de la composición isotópica deseada, sintonizando la frecuencia de la radiación del láser resonantemente con dicha línea de absorción. El ancho de línea del láser, $\Delta \nu_L$ deberá ser menor que el corrimiento espectral, $\Delta \nu_s$, entre ambas especies, para evitar la excitación de las dos especies y la consecuente disminución o pérdida de la selectividad.

La selectividad del proceso de disociación multifotónica, S , se define como el cociente de los rendimientos de disociación de las moléculas isotópicas iAB y kAB [1].

Paralelamente tienen lugar procesos que causan la pérdida de la selectividad inicial. Estos procesos son:

1. La relajación $V - T$ de las moléculas excitadas $(iAB)^*$ antes de disociarse y, la consecuente

excitación térmica (no selectiva) de ambas especies isotópicas ^iAB y ^kAB .

2. La transferencia cuasi-resonante de energía $V - V$ de las moléculas excitadas $(^i\text{AB})^*$ a la especie isotópica ^kAB por colisiones.
3. Procesos secundarios luego de la disociación de $(^i\text{AB})^*$, como la reacción de los productos con ^kAB .

Como consecuencia de los procesos 1 y 2, las moléculas del isótopo no deseado ^kAB , cuyos niveles vibracionales más bajos no son resonantes con la radiación, pueden adquirir suficiente energía para alcanzar el cuasi-continuo vibracional, y, ser subsecuentemente excitadas y disociadas.

Para que el proceso de separación isotópica por disociación multifotónica IR pueda realizarse con éxito, resulta fundamental la optimización de las condiciones para preservar la selectividad inicial.

I.4. PROCESOS COLISIONALES

Las colisiones, que son inevitables en la mayoría

de los experimentos, producen efectos positivos y negativos. Las colisiones entre las moléculas excitadas y un gas no reactivo producen distintos procesos de relajación.

En primer lugar, el estado rotacional de las moléculas en el estado vibracional fundamental o en un estado vibracionalmente excitado puede cambiar. Si bien este proceso no cambia la energía total de la molécula, aumenta el número de moléculas que puede interactuar con el láser. Por lo tanto, aumentará el rendimiento de la disociación si inicialmente sólo una pequeña fracción de moléculas estaba en resonancia con la radiación.

En segundo lugar, el estado vibracional de la molécula puede cambiar por colisiones. La energía puede ser transferida a otros grados de libertad (vibracional, (V - V), rotacional y translacional, (V - T/R)) de la misma molécula o del gas agregado.

A diferencia de la relajación rotacional, los procesos de transferencia V - V y V - T/R disminuyen la energía vibracional de la molécula y, en consecuencia, contribuyen a la disminución tanto del rendimiento de la disociación como de la selectividad isotópica en el caso

de una mezcla de diferente composición isotópica.

La contribución de cada proceso de relajación depende de diversos factores: los parámetros de la molécula excitada, las condiciones de excitación y la naturaleza y la presión del gas no reactivo.

De modo que, el estudio del rol de las colisiones en los procesos de absorción y disociación multifotónica de moléculas poliatómicas, provee datos fundamentales tanto para su optimización como para la comprensión de la naturaleza de los mismos.

I.5. ELECCION DE LA MOLECULA DE TRABAJO

La disociación multifotónica de numerosos hidrocarburos halo, deuterio y trito-sustituídos ha sido exhaustivamente estudiada con miras a obtener un alto enriquecimiento isotópico [23-72].

La separación de deuterio reviste un especial interés dadas las grandes cantidades de D₂O (entre 0,6 y 0,8 torr por MW) requerida para moderar los reactores de fisión alimentados por uranio natural.

La disociación multifotónica del agua es un proceso ineficiente. Por lo tanto, resulta más conveniente intercambiar el deuterio del agua a una "molécula de trabajo" y disociar a esta última selectivamente.

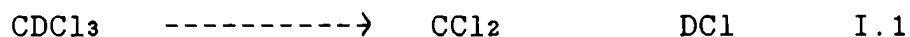
Varias moléculas han sido investigadas como posibles candidatas a molécula de trabajo para la producción de agua pesada [23, 26, 27, 30, 36, 38, 40, 44, 50-53, 58, 63]. Si bien una de las más promisorias es el fluoruro de carbono, los resultados favorables obtenidos a partir de su disociación multifotónica, no permiten todavía, al pasar a una escala mayor, competir con el ampliamente desarrollado proceso de Girdler-Sulfide basado en el intercambio químico entre el H_2O y el SH_2 . Uno de los mayores obstáculos encontrados por el fluoruro de carbono para su uso en la producción de agua pesada es su baja velocidad de intercambio H/D con agua o gas natural.

El cloroformo posee características que la convertirían en una potencial candidata a molécula de trabajo para la producción de agua pesada si se obtuviese un alto factor de enriquecimiento en deuterio:

- a. Tiene una velocidad de intercambio H/D en

soluciones acuosas catalizadas en medio básico mucho mayor que la del fluoroforno ($\approx 10^4$ veces) y una baja velocidad de hidrólisis[73,74].

- b. La densidad de estados del cloroformo crece más rápidamente con la energía de excitación que la del fluoroforno[72].
- c. El modo ν_4 del CDCl_3 (914 cm^{-1}) es resonante con la línea 10P(50) del láser de CO_2 mientras que el CHCl_3 es transparente en esa zona del espectro.
- d. Estudios de la disociación multifotónica del CDCl_3 en un haz molecular muestran que la eliminación molecular[75], ec. I.1,



con el deuterio localizado en una molécula estable, es el canal preponderante (> 99.1 %).

En este trabajo se investigó la absorción y disociación multifotónica IR del cloroformo-d, en muestras puras, en diferentes condiciones experimentales tendientes a la optimización de distintos parámetros como longitud de onda y fluencia del láser, y presión de la muestra. Dada su importancia como potencial candidata

a "molécula de trabajo" para la producción de agua pesada, se investigó también, la disociación multifotónica IR en mezclas equimolares de $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$. Por otra parte, se estudió también el efecto de las colisiones con gases "no reactivos", atómicos y moleculares, con el objeto de encontrar valores de energía promedio transferida por colisiones y determinar su dependencia con la energía de irradiación. Los resultados de las experiencias se compararon con los obtenidos a partir de la aplicación del modelo de ecuaciones lineales de velocidad válido para moléculas pequeñas.

El láser usado en este trabajo, es un láser de CO_2 , tipo TEA, sintonizable, construido en el laboratorio. Las experiencias se realizaron en celdas estancas a bajas presiones de los reactivos. Las experiencias de absorción multifotónica se realizaron usando un haz colimado, por un sistema de espejos, en un rango de fluencias de $0,01 - 0,8 \text{ J/cm}^2$ en la línea 10P(48). Las experiencias de disociación se realizaron focalizando la radiación del láser en el centro de una celda de 10 cm por una lente de corta distancia focal (13 cm), obteniéndose un rango de fluencias de $1 - 45 \text{ J/cm}^2$ en la línea 10P(48). Las experiencias de disociación se

analizaron midiendo la cantidad de reactivo antes y después de la irradiación por espectrometría IR y de masas.

En el capítulo II se presentan los métodos y los resultados experimentales.

En el capítulo III se hace la formulación teórica exacta de los procesos de excitación y disociación multifotónica IR, se discuten en detalle las distintas aproximaciones, y como resultado de ello se elige el modelo más apropiado para ser aplicado a este trabajo.

En el capítulo IV, se presentan los resultados del modelado teórico y se discuten las coincidencias y diferencias respecto de los resultados experimentales.

En el capítulo V se resumen las conclusiones.

CAPITULO II

MEDICIONES EXPERIMENTALES

II.1. DESCRIPCION DE LA MOLECULA

El CHCl_3 tiene un eje de simetría triple, el eje C --- H, y pertenece al grupo puntual C_{3v} . Tiene seis frecuencias vibracionales fundamentales, tres totalmente simétricas (a_1) y tres degeneradas (e), todas activas en el infrarrojo. Estas frecuencias se muestran en la tabla II.1 para las dos especies isotópicas CHCl_3 y CDCl_3 en forma gaseosa [76-81].

La figura II.1 muestra los espectros IR del CHCl_3 y del CDCl_3 , sacados con un espectrofotómetro infrarrojo Perkin-Elmer, 225.

II.2. LASER

Para realizar las experiencias de absorción y disociación multifotónica IR del CDCl_3 en distintas condiciones experimentales, se usó como fuente de radiación un láser de CO_2 , tipo TEA, construido en el laboratorio. La energía del pulso original era de 1,5 J/pulso en la línea 10P(40) y 200 mJ/pulso en la línea 10P(48).

TABLA II.1

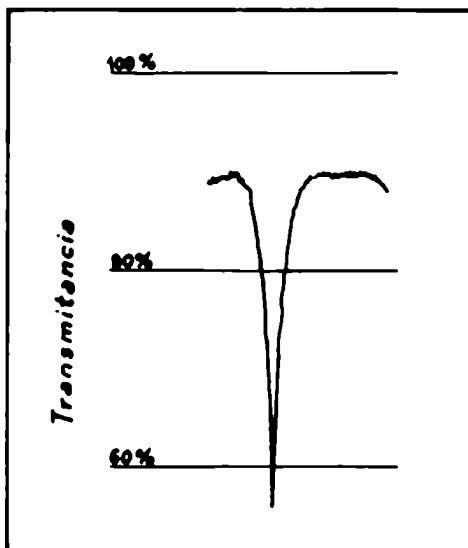
ASIGNACION	SIMETRIA	CHCl₃ (cm⁻¹)	CDCl₃ (cm⁻¹)
ν_1	a ₁	3034 D	2264,8 MD
ν_2		674,6 M 670	656,1 M 657,6
ν_3		364 MD 366	362 MD 364,2
ν_4	e	1221 MI	914,4 MI
ν_5		773 I 777	744,3 I 749,5
ν_6		259,9 MD	258,8 MD

MI = muy intensa

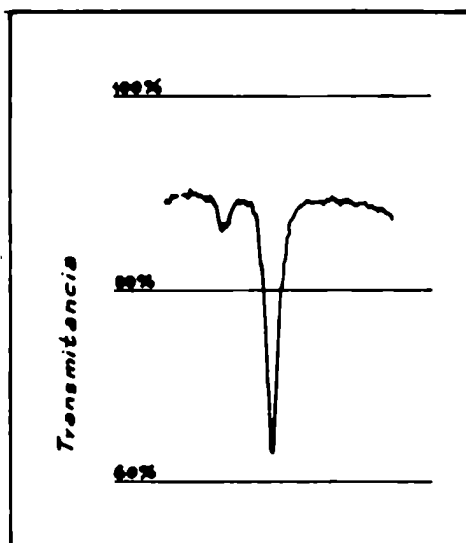
I = intensa

D = débil

MD = muy débil



a



b

FIGURA II.1

Espectros IR tomados con un espectrofotómetro IR Perkin-Elmer 225 correspondientes a a. 0,8 torr de CDCl_3 y b. 2 torr de CHCl_3 .

El modo ν_4 del CDCl_3 (914 cm^{-1}) es cuasi-resonante con la línea P(48), $10,91 \mu\text{m}$, de baja ganancia del láser, (figura II.2). Para obtener en dicha línea, emisión de energía suficiente para realizar experiencias que requerían variación de la energía de salida, fue necesario modificar algunas condiciones de operación del láser.

Las modificaciones introducidas fueron cambio de la óptica y reparametrización del flujo de gases. La ventana de salida de la radiación, originalmente de Ge, plano-cóncava de 10 m de curvatura y 55% de reflectividad, con recubrimiento antirreflectante, se reemplazó por una de idénticas características pero de 75% de reflectividad. Dada la mayor reflectividad de la ventana de salida, la red de difracción original, de cobre Kanigen, con 150 l/mm , con ángulo de blaze para $10,6 \mu\text{m}$, de reflexión total y con recubrimiento de oro, fue reemplazada por otra de idénticas características pero sin recubrimiento de oro. Se reparametrizó el flujo de gases, optimizándose la emisión para una relación de gases de 240 torr de CO_2 , 200 torr de N_2 y 120 torr de He.

Con estas modificaciones, se obtuvo un pulso de 100

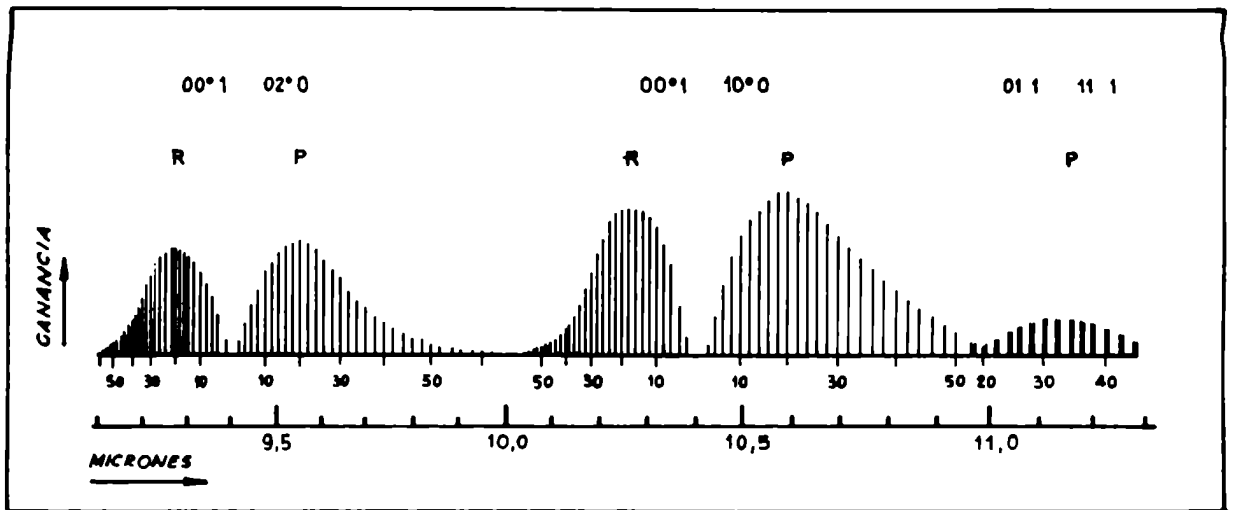


FIGURA II.2

Ganancia del láser de CO₂.

ns ATMA (ancho total a la mitad de la altura) de duración con una cola que se extendía hasta 250 ns. La energía de salida obtenida en la línea 10P(48) fue 1,2 J/pulso con He y 600 mJ/pulso sin He. La repetición podía variarse entre 0,2 y 0,5 Hz. A las energías más altas, (0,7 - 1 J), convenía trabajar a menor repetición \simeq 0,3 Hz pues, de lo contrario, el láser se salía de sintonía en el curso de la irradiación. A 0,3 Hz la energía se mantenía estable con una fluctuación del orden del 5 - 10 % durante más de 10.000 pulsos.

La línea de emisión del láser se verificó con un analizador de espectros de CO₂, Optical Engineering, Inc.

II.3. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

II.3.A PREPARACION DE MUESTRAS

El cloroformo-d usado era para espectroscopia UVASOL provisto por Merk, con un grado de deuteración del 99,8 %, mientras que el CHCl₃, estabilizado con un 0,5 % de C₂H₅OH absoluto, fue provisto por Carlo Erba. Ambas especies se utilizaron sin ulterior purificación,

salvo el desgase de gases no condensables a 77°K. Los gases inertes usados eran de Matheson Ar (99,9995%) y Xe (99,995 %), Research Purity. Las mezclas isotópicas equimolares de $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$ usadas en algunas experiencias, se prepararon mezclando previamente en un bulbo cantidades idénticas de ambos reactivos. Antes de usarse los reactivos y los gases inertes, se verificó por espectrometría de masas que no estuvieran contaminados con impurezas.

El llenado de las celdas de absorción y de disociación se realizaba a través de una línea de vacío de vidrio pyrex, previa evacuación de las mismas a 2×10^{-5} torr. La línea constaba de una tubería de vidrio con algunas llaves de teflón y otras de vidrio, conectada a una difusora de aceite Edwards, modelo Speedivac EO2 y a una bomba mecánica Zwerny.

El vacío mecánico entre presión atmosférica y 10^{-3} torr se medía con un medidor Pirani, marca Edwards, modelo PRCT 10-C. El vacío de difusora se medía con una cabeza de ionización marca Edwards, modelo IGSG. La presión final de la línea era de 2×10^{-6} torr.

En el llenado de las celdas, las presiones de las

muestras se determinaban por un manómetro capacitivo, Baratron, MKS, por debajo de 10 torr y, por un manómetro de aceite entre 10 y 50 torr. Según las experiencias, se usaban distintos procedimientos para el llenado de las celdas.

En las experiencias en las cuales se usaba CDCl_3 puro, o en mezclas equimolares de $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$, como reactivo, sin agregado de otros gases, se congelaba el reactivo a 77°K , se desgasaba en vacío, y finalmente, se procedía al llenado de la celda por calentamiento hasta alcanzar la presión deseada.

En las experiencias en las cuales se usaba CDCl_3 puro, o en mezclas equimolares de $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$, como reactivo en presencia de gases inertes, Ar o Xe, el reactivo se cargaba como se describió antes. Se condensaba luego el reactivo en un dedo frío introducido en nitrógeno líquido aislado de la celda por una llave. Una vez terminada la condensación, se cerraba la llave que comunicaba con la celda, y por expansión de la celda a la línea de vacío, se verificaba si todo el reactivo había sido congelado. Se evacuaba la celda a 2×10^{-5} torr, y se cargaba la presión de gas inerte deseada. Finalmente se permitía al reactivo mezclarse con el gas

inerte.

En las experiencias en las que se usaba una mezcla no equimolar de CDCl_3 y CHCl_3 , éstos se congelaban en sus respectivos bulbos a 77°K y se desgasaban por separado. Se cargaba la celda con la presión de CDCl_3 deseada. Se condensaba esta muestra en el dedo frío y se evacuaba la celda a 2×10^{-5} torr. Se cargaba luego la presión deseada de CHCl_3 , y finalmente, se permitía que ambas especies se mezclaran dentro de la celda.

II.3.B MEDICIONES DE LA ABSORCION

Las secciones eficaces de absorción del CDCl_3 se determinaron a partir de la medición directa de la energía absorbida al irradiar celdas que contenían muestras con presiones conocidas de CDCl_3 con pulsos de distinta energía. El dispositivo experimental se muestra en la figura II.3.

A la salida del láser se colocó un diafragma regulable que permitía variar el diámetro del haz. La energía del haz podía variarse mediante atenuadores calibrados de fluoruro de calcio de distinta

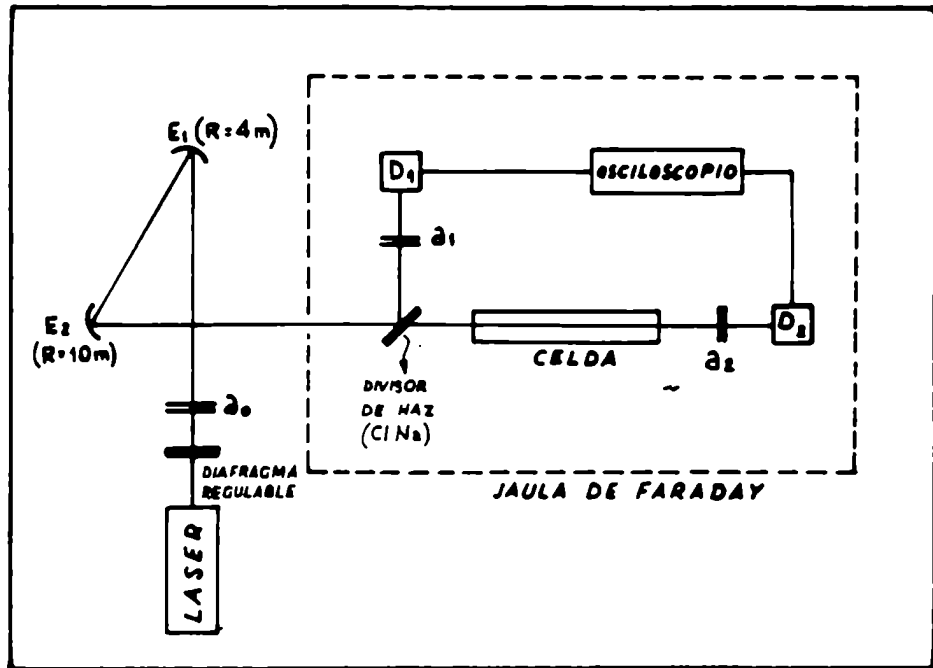


FIGURA II.3

Dispositivo experimental de las experiencias de absorción multifotónica IR. E_1 y E_2 : espejos; a_0 , a_1 y a_2 : atenuadores del haz; D_1 y D_2 : detectores GENTEC, ED 200 Y ED 500, respectivamente.

transmisión. El haz colimado mediante dos espejos de Cu, E_1 y E_2 , de 4 y 10 m de radio de curvatura respectivamente, se introducía en el interior de una jaula de Faraday, dentro de la cual se realizaban las experiencias.

Se usaron dos detectores GENTEC, D_1 y D_2 , modelos ED 200 y ED 500 respectivamente, para medir la energía incidente y transmitida, habiéndose previamente verificado su calibración respecto de un calorímetro de disco Scientech, modelo 362. Delante de cada detector, se colocaba, según la energía incidente, un atenuador, a_1 y a_2 , de manera de no exceder nunca la fluencia máxima tolerable según los manuales por cada detector.

Antes de entrar en la celda, un divisor de haz de $ClNa$ reflejaba parcialmente al haz hacia el detector D_1 . La energía medida por el detector D_1 , E_{ref} , se relaciona con la energía incidente en la celda, E_{inc} , por una curva de calibración. Esta se determinó colocando en el lugar de la celda una ventana de $ClNa$, para simular la ventana de entrada de la celda, seguida del detector D_2 . Graficando E_{ref} , medida por D_1 , en función de la energía, E_{inc} , medida por el detector D_2 , pudo determinarse la pendiente $m = 1,67 \times 10^{-2}$ que relaciona

la energía incidente en la celda con la energía, E_{ref} , medida por el detector D_1

$$E_{inc} = \frac{E_{ref}}{m} \quad \text{II.1}$$

Para cada energía del pulso se medía el diámetro del haz. Para ello, se colocaba una cartulina pintada con grafito en el lugar de la ventana de entrada de la celda, se hacía incidir un pulso, y se medía el diámetro de la mancha quemada que se producía. En general, el diámetro del haz incidente variaba entre 1 y 1,4 cm, dependiendo de la apertura del diafragma regulable. Conociendo la energía incidente en la celda, E_{inc} , y el diámetro del haz, D_0 , se conoce la fluencia, Φ ,

$$\Phi = \frac{E_{inc}}{\pi (D_0/2)^2} \quad \text{J/cm}^2 \quad \text{II.2}$$

A la salida de la celda, el detector D_2 medía la energía transmitida. Las señales medidas por los detectores D_1 y D_2 se introducían en los canales 1 y 2 de un osciloscopio de memoria Tektronix, 7633,

respectivamente.

Se utilizaron celdas de distintas longitudes, cilíndricas, de vidrio pyrex con un dedo frío y con ventanas de ClNa selladas en los extremos con cera. Se usó una celda de 80,3 cm para presiones de CDCl_3 entre 0,5 y 1,4 torr, y celdas de 10 y 2 cm para presiones de CDCl_3 de 3 y 5 torr respectivamente.

Para cada presión de la muestra, se variaba la fluencia del láser, variando la energía de salida mediante atenuadores, y, el diámetro del haz con el diafragma regulable. Para cada presión de la muestra y fluencia del láser, se media la energía incidente y la energía transmitida, promediando varios pulsos con celda llena y celda vacía. Para tomar los datos con celda vacía, se condensaba la muestra en el dedo frío, sumergiéndolo en nitrógeno líquido. Luego se dejaba calentar y se tomaban los datos con celda llena. En las experiencias en celdas cortas, 5 y 2 cm, era importante controlar que al congelar la muestra en el dedo frío, no se condensara la humedad ambiente en las ventanas. En un principio se pensó en soplar aire caliente en las ventanas con un secador de pelo, pero se vio que el ruido del motor afectaba las señales del osciloscopio,

por lo cual, se optó por congelar cuidadosamente.

II.3.C MEDICIONES DE LA DISOCIACION

En estas experiencias se usaron dos celdas cilíndricas idénticas de vidrio pyrex, marca Perkin-Elmer, de 10 cm de longitud y 200 cm³ de volumen, provistas de un dedo frío aislado por una llave de teflon y cerradas por ventanas de ClNa. Ambas celdas se cargaban idénticamente y, una se irradiaba, y, la otra se guardaba como referencia de la muestra inicial.

El dispositivo experimental usado en estas experiencias se muestra en la figura II.4.

A la salida del láser se colocó un diafragma regulable de manera de redondear el haz eliminando los bordes irregulares. La energía del haz se varió usando atenuadores de fluoruro de calcio de diferente transmisión. La radiación del láser se focalizaba en el centro de la celda mediante una lente de AsGa de 13 cm de distancia focal.

La energía inicial y final se media con un

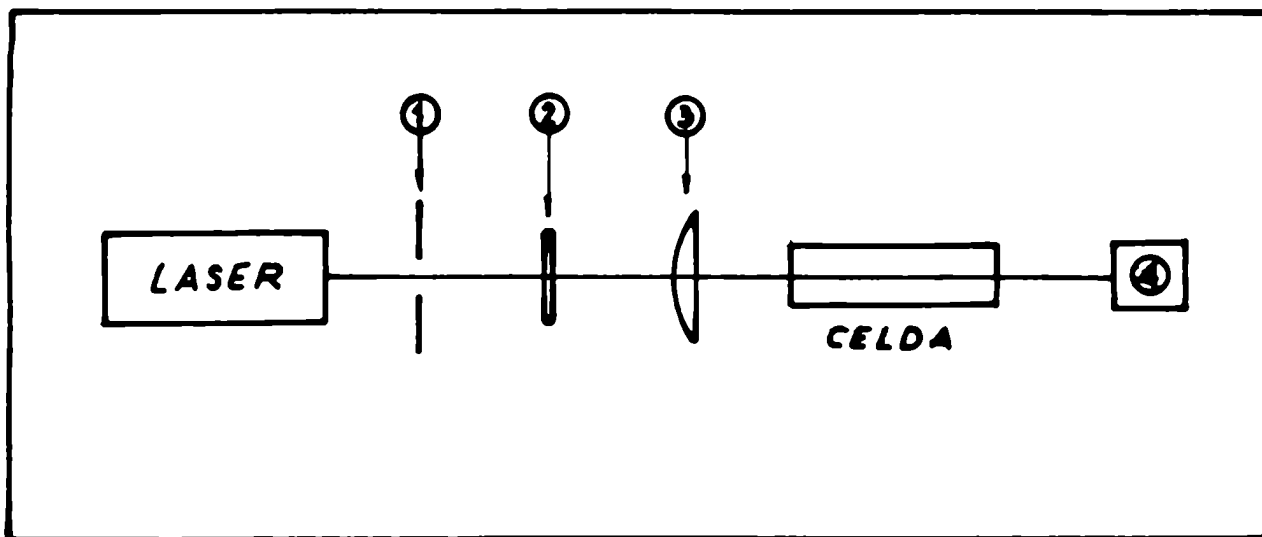


FIGURA II.4

Dispositivo experimental de las experiencias de disociación multifotónica IR. 1. Diafragma regulable; 2. Atenuador; 3. Lente de AsGa de 13 cm de distancia focal; 4. Medidor de energía GENTEC.

calorímetro de disco, Scientech, modelo 362, colocado en el lugar de la celda, y se promediaban varios pulsos. Durante toda la experiencia, se monitoreaba la energía transmitida, con un detector GENTEC, ED 200, colocado detrás de la celda. Las fluctuaciones de la energía eran del orden del 10 %.

El diámetro del haz en el foco se determinó por la disminución en $1/e^2$ de la energía transmitida por un diafragma regulable y, resultó ser de 0,17 cm.

El porcentaje de reactivo reaccionado, se determinó por espectros infrarrojos de la muestra tomados antes y después de la irradiación, con un espectrofotómetro infrarrojo de doble haz, Perkin-Elmer, modelo 225. Para ello, previamente se calibró la absorción en función de la presión para el modo ν_4 , en 914 cm^{-1} para el CDCl_3 , y en 1221 cm^{-1} para el CHCl_3 . En todas las experiencias el porcentaje de reacción se mantuvo menor o igual que el 10 %.

En las experiencias en las que se usaron mezclas isotópicas de $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$, la desaparición del CDCl_3 , se determinó además por espectrometría de masas, con un espectrómetro de masas cuadrupolar, Extranuclear

Laboratories, modelo EMBA II. Para ello, se medía la relación de picos correspondientes a los iones $CD^{37}Cl_2^+$ y $CH^{37}Cl_2^+$ de masas 88 y 87 respectivamente, en la muestra inicial (celda de referencia) y en la muestra fotolizada. Si bien estos picos son de muy baja intensidad, no se superponen con los de otros fragmentos. Para su correcta determinación en experiencias a muy bajas presiones, se acopló la salida del espectrómetro de masas a un promediador de señales multicanal, EG&G Parc, modelo 4001, promediándose en general 100 espectros.

II.4. METODO DE ANALISIS DE LOS RESULTADOS

II.4.A EXPERIENCIAS DE ABSORCION

La señal en el canal 1 del osciloscopio, proveniente del detector D_1 de la figura II.3, se relaciona con la energía E_{ref} medida por el detector D_1 por

$$E_{ref} = \frac{N_i \cdot e_i \cdot a_i}{F_i} \quad J \quad \text{II.3}$$

donde N_1 representa el número de divisiones en la pantalla del osciloscopio del máximo de la señal del canal 1, e_1 es la escala en el canal 1 del osciloscopio (Volts/div). El factor de escala del atenuador está dado por a_1 , $a_1 = 100 / x_1$, donde x_1 es la transmitancia del atenuador. F_1 es el factor de conversión del detector D_1 dado por el fabricante, $F_1 = 5,94 \text{ V/J}$. De modo que la energía incidente E_{inc} , según ec. II.1 estará dada por

$$E_{inc} = \frac{N_1 \cdot e_1 \cdot 100}{m \cdot F_1 \cdot x_1} \quad \text{J} \quad \text{II.4}$$

De manera análoga, la señal en el canal 2 del osciloscopio medida por el detector D_2 de la figura II.3 se relaciona con la energía transmitida E_{trans}

$$E_{trans} = \frac{N_2 \cdot e_2 \cdot 100}{F_2 \cdot x_2} \quad \text{J} \quad \text{II.5}$$

N_2 es el número de divisiones del máximo de la señal del canal 2 en la pantalla del osciloscopio y e_2 es la escala en el osciloscopio para el canal 2 (V/div), x_2 es la transmitancia del atenuador a_2 y F_2 es el factor de

conversión del detector D₂, F₂ = 2,10 V/J, dado por el fabricante.

La transmitancia, T, de la muestra es el cociente entre la fracción de energía transmitida con la celda llena y la fracción de energía transmitida con la celda vacía

$$T = \frac{\left[\begin{array}{c} E_{\text{trans}} \\ \hline E_{\text{inc}} \end{array} \right] \text{ celda llena}}{\left[\begin{array}{c} E_{\text{trans}} \\ \hline E_{\text{inc}} \end{array} \right] \text{ celda vacía}} \quad \text{II.6}$$

La fluencia se calculó a partir del promedio de las energías incidentes con celda llena y celda vacía y del diámetro del haz, según la ec. II.2.

Puesto que la absorción multifotónica IR del CDCl₃ depende de la presión y de la fluencia, no sigue la ley de Beer. Luego, la sección eficaz de absorción, $\sigma(\phi)$, no puede obtenerse de la pendiente del gráfico de log T vs presión. De manera que, para cada presión, $\sigma(\phi)$ se calculó de la ec. II.7

$$\tau(\phi) = - \frac{1}{N L} \log T \quad \text{cm}^2 \text{ molec}^{-1} \quad \text{II.7}$$

donde N y L son la concentración de moléculas (moléculas/cm³) y la longitud de la celda (cm) respectivamente.

II.4.B EXPERIENCIAS DE DISOCIACION

En una experiencia típica, un pulso de fluencia ϕ_0 y radio del haz ρ_0 , incide sobre una lente de distancia focal f , como se muestra en la figura II.5. El pulso del láser es focalizado en el centro de una celda de longitud L y volumen V_c que contiene una muestra de CDCl_3 . Dicha muestra es irradiada con n pulsos.

Tratando al número de pulsos, n , como una variable continua, la ecuación cinética que describe la reacción del CDCl_3 es [82, 83]

$$\frac{d[\text{CDCl}_3]}{dn} = \frac{V_R}{V_c} [\text{CDCl}_3] \quad \text{II.8}$$

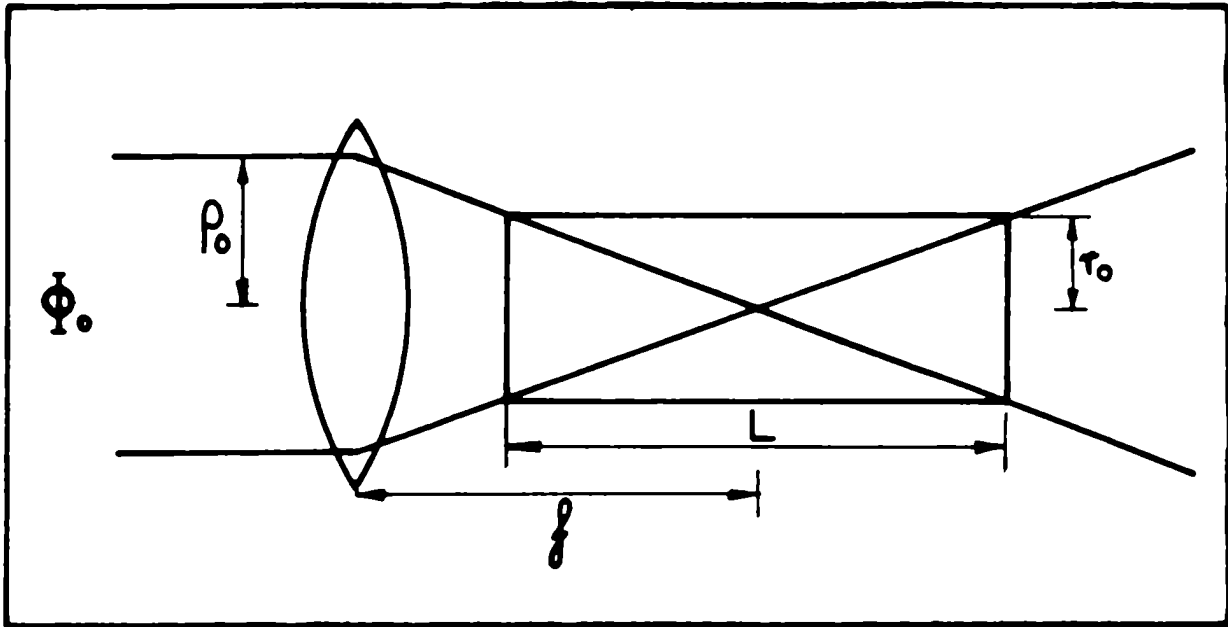


FIGURA II.5

Experiencia tipo de disociación multifotónica IR Φ_0 :
 fluencia; ρ_0 : radio del haz; r_0 : radio de la celda; f :
 distancia focal de la lente; L : longitud de la celda.

donde V_R es el volumen efectivo de $CDCl_3$ que reacciona por pulso.

Suponiendo que el volumen de reacción, V_R , es independiente de la extensión de la reacción, la ec. II.8 puede integrarse para dar

$$V_R = \frac{V_c}{n} \ln \frac{[CDCl_3]_0}{[CDCl_3]_F} \quad \text{cm}^3/\text{pulso} \quad \text{II.9}$$

donde $[CDCl_3]_0$ y $[CDCl_3]_F$ se refieren a las concentraciones inicial y final de $CDCl_3$, respectivamente, determinadas a partir de espectros IR y de masas. En este trabajo el volumen de reacción se tomó como una medida del rendimiento de la reacción.

Al deducirse estas expresiones, se supuso que el volumen de reacción es idéntico para cada pulso en una serie de pulsos. Sin embargo, podría suceder que esto no fuese así. Variaciones en la composición del gas y en la presión total durante el curso de la experiencia podrían alterar a V_R .

De la ec. II.9 se ve que un gráfico de

$\ln ([\text{CDCl}_3]_0/[\text{CDCl}_3]_F)$ en función del número de pulsos, n , daría una recta de pendiente igual al cociente entre el volumen de reacción y el volumen de la celda. Si $\ln ([\text{CDCl}_3]_0/[\text{CDCl}_3]_F)$ no fuera una función lineal de n , entonces, no sería válida la suposición de que el volumen de reacción es constante.

Tomando a V_R como una medida del rendimiento de la reacción, la selectividad isotópica, s , en una mezcla de $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$, que de acuerdo con la definición general^[1] es igual al cociente de los rendimientos de disociación de las moléculas isotópicas, estará dada por

$$s = \frac{V_D}{V_H} \quad \text{II.10}$$

donde V_D y V_H se refieren a los volúmenes de reacción del CDCl_3 y CHCl_3 , respectivamente.

En el caso límite de focalización de rayos paraxiales, basado estrictamente en consideraciones geométricas, el volumen de reacción consiste en dos conos unidos por sus vértices de radio

$$r_0 = L \frac{\rho_0}{f} \quad \text{II.11}$$

como se muestra en la figura II.5.

En la aproximación de ángulos pequeños, el volumen de reacción resulta ser

$$V_R = \frac{2}{3} \pi L^3 \left(\frac{r_0}{L} \right)^3 \quad \text{cm}^3 \quad \text{II.12}$$

La fluencia del láser, $\bar{\Phi}(x,r)$, en un punto a x cm del foco sobre el eje del haz y a r cm del eje, radialmente, está dada por

$$\bar{\Phi}(x,r) = \bar{\Phi}_0 \frac{\rho_0^2}{r_0^2} \quad \text{J/cm}^2 \quad \text{II.13a}$$

$$\bar{\Phi}_0 \frac{f^2}{x^2} \quad \text{J/cm}^2 \quad r \leq r_0$$

II.13b

$$0 \quad r > r_0$$

De las ecuaciones II.12 y II.13 resulta

$$V_R = \frac{2}{3} \pi f \rho_0^2 \left(\frac{\Phi_0}{\Phi} \right)^{3/2} \text{ cm}^3 \quad \text{II.14}$$

De manera que, un modelo matemático simplificado, conduce a que en geometrías altamente focalizadas, el volumen de reacción, V_R , depende de la potencia 3/2 de la fluencia, Φ , es decir $V_R \propto \Phi^{3/2}$ [83, 84].

El volumen de reacción, V_R , representa la fracción de CDCl_3 que se descompone por pulso y, por lo tanto, dependerá sensiblemente del tamaño de la celda, de la geometría de focalización y de la energía del láser. Sin embargo, resulta mucho más útil que los datos obtenidos de las experiencias dependan solamente de propiedades moleculares y no de parámetros geométricos, de manera de poder compararlos con los de otras moléculas, u otras experiencias realizadas en diferentes condiciones.

Mediante una deconvolución apropiada, es posible convertir los volúmenes de reacción obtenidos en experiencias donde la fluencia varía punto a punto dentro de la celda, a probabilidades de disociación en

condiciones de fluencia uniforme. Varios métodos han sido deducidos para la deconvolución de datos tomados en geometrías focalizadas a datos en geometrías cilíndricas [23, 47, 83-91]. La elección de un método idóneo requiere fundamentalmente la coincidencia de los parámetros que utiliza con los disponibles, la facilidad del cálculo y el menor tiempo de computación posible, dado que, en general, los resultados finales no difieren en gran medida [91].

El rendimiento de disociación experimental, V_R , se relaciona con la probabilidad de disociación $P(\bar{\Phi}, \nu)$ a una dada fluencia $\bar{\Phi}$ y frecuencia ν por [86]

$$V_R = \frac{1}{V_c} \int_{V_c} P(\bar{\Phi}, \nu) dV$$

II.15

$$\frac{2}{V_c} \int_0^{L/2} \int_0^{2\pi} \int_0^r P(\bar{\Phi}, \nu) r dr d\theta dz$$

donde V_c y L son el volumen y la longitud de la celda respectivamente, y θ es la coordenada angular

cilíndrica.

Un modelo empírico ampliamente aceptado supone que la dependencia de la probabilidad de disociación de la fluencia a una frecuencia dada tiene la forma [23, 86]

$$P(\bar{\Phi}) = p \left(\frac{\bar{\Phi}}{\bar{\Phi}_{sat}} \right)^m \quad \bar{\Phi} < \bar{\Phi}_{sat} \quad \text{II.16a}$$

$$p \quad \bar{\Phi} \geq \bar{\Phi}_{sat} \quad \text{II.16b}$$

donde $\bar{\Phi}_{sat}$ es la fluencia de saturación, por encima de la cual la probabilidad de disociación por pulso se satura en p ($0 < p < 1$). En general, $p = 1$, aunque en la disociación multifotónica de moléculas pequeñas, p puede llegar a ser mucho menor que 1 debido al embotellamiento rotacional.

Para un haz Gaussiano de radio confocal w , la fluencia, $\bar{\Phi}$, está dada por

$$\bar{\Phi}(r, z) = \bar{\Phi}(0, z) \exp[-2r^2 / w^2(z)] \quad \text{II.17}$$

donde r y z son las coordenadas radial y axial medidas desde el centro de la celda, respectivamente. $\Phi(0, z)$ se relaciona con la energía, E , del pulso y con los parámetros del haz

$$\Phi(0, z) = \frac{2 E}{\pi w^2(z)} \quad \text{II.18}$$

El radio de un haz de láser gaussiano focalizado se expresa como

$$w^2(z) = w_0^2 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi w_0^2} \right)^2 \right] \quad \text{II.19}$$

$$w_0^2 \left[1 + \left(\frac{z}{z_R} \right)^2 \right]$$

donde w_0 es el radio en el foco ($z = 0$), λ es la longitud de onda, y z_R representa el rango de Rayleigh ($z_R = \pi w_0^2 / \lambda$).

De las ec. II.17 - II.19 resulta que cuando un haz

gaussiano proveniente del láser se focaliza en el centro de la celda, la fluencia en la celda tiene la expresión

$$\Phi(r, z) = \frac{w_0^2}{w^2(z)} \Phi(0, 0) \exp[-2r^2/w^2(z)] \quad \text{II.20a}$$

con

$$\Phi(0, 0) = \frac{2 E}{\pi w_0^2} \quad \text{II.20b}$$

Si $r_{sat}(z)$ y z_{sat} definen el volumen para el cual $0 > O_{sat}$, $(r, z < r_{sat}, z_{sat})$, de la ec. II.20 resultan los límites

$$\Phi(0, z_{sat}) = \Phi_{sat} = \frac{2 E}{\pi w^2(z_{sat})} \quad \text{II.21}$$

y

$$\Phi(r_{sat}, z) = \Phi_{sat} - \frac{2E}{\pi w^2(z)} \exp[-2r^2/w^2(z)]$$

II.22

Resolviendo las ec. II.21 y II.22 se obtiene

$$z_{sat} = z_R (\eta - 1)^{1/2} \quad \text{II.23}$$

y

$$r_{sat}^2(z) = \frac{w^2(z)}{2} \ln \frac{\eta}{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2} \quad \text{II.24}$$

donde

$$\eta = \frac{\Phi(0,0)}{\Phi_{sat}} = \frac{2E}{\pi w_0^2 \Phi_{sat}} \quad \text{II.25}$$

Usando las ec. II.16, II.20, II.23 y II.24 en la ec. II.10, resulta

$$V_R = \frac{4 \pi}{V_c} \left[\int_0^{z_{sat}} dz \int_0^{r_{sat}(z)} p r dr \right]$$

II.26

$$\int_{z_{sat}}^{L/2} dz \int_{r_{sat}}^R p \left(\frac{\phi}{\phi_{sat}} \right)^m r dr]$$

Integrando la ec II.26 por métodos convencionales, se obtiene para el volumen de reacción

$$V_R = \frac{\alpha}{9} \left[(9\gamma + 3\gamma^3) \ln \frac{\eta}{1 + \gamma^2} + 12\gamma - 12 \operatorname{arctg} \gamma \right] \quad 2 \zeta^3$$

para $\eta > 1 + \gamma^2$ II.27a

$$V_R \propto \left[\frac{2}{9} (\eta - 1)^{3/2} + \frac{4}{3} (\eta - 1)^{1/2} \right.$$

$$\left. + 12 \operatorname{arctg} (\eta - 1)^{1/2} \right. +$$

$$\left. + \frac{\eta^m}{m} \int_{z_{\text{sat}}}^{L/2} \left[1 + \left(\frac{z}{z_R} \right)^2 \right]^{1-m} dz \right]$$

$$\text{para } 1 + \gamma^2 \gg \eta \gg 1 \quad \text{II.27b}$$

$$\frac{\alpha \eta^m}{m} \int_0^{L/2} \left[1 + \left(\frac{z}{z_R} \right)^2 \right]^{1-m} dz$$

$$\text{para } \eta < 1 \quad \text{II.27c}$$

donde $\alpha = \pi \omega^2 z_R / V_c$ y $\gamma = L / 2z_R$.

Para un haz homogéneo, la fluencia en la celda está dada por [90]

$$\Phi(r, z) = \frac{w_0^2}{w^2(z)} \Phi(0, 0) \quad \text{si } r \leq w(z) \quad \text{II.28a}$$

$$0 \quad \text{si } r > w(z) \quad \text{II.28b}$$

donde ahora

$$\Phi(0, 0) = \frac{E}{\pi w_0^2} \quad \text{II.29}$$

Por consideraciones análogas al tratamiento del haz gaussiano, en el caso de un haz homogéneo, el volumen de reacción se expresa

$$V_R = \frac{2}{3} \propto (\gamma^3 + 3\gamma)$$

$$\text{para } \eta > 1 + \gamma^2 \quad \text{II.30a}$$

$$V_R = \frac{2}{3} \alpha [(\eta - 1)^{3/2} - 3(\eta - 1)^{1/2}$$

$$+ 3\eta^m \int_{z_{sat}}^{L/2} \left[1 + \left(\frac{z}{z_R} \right)^2 \right]^{1-m} dz]$$

para $1 + \delta^2 \geq \eta \geq 1$ II.30b

$$2 \approx \eta^m \int_{z_{sat}}^{L/2} \left[1 + \left(\frac{z}{z_R} \right)^2 \right]^{1-m} dz$$

para $\eta < 1$ II.30c

donde ahora

$$\eta = \frac{\Phi(0,0)}{\Phi_{sat}} = \frac{E}{\Pi \omega^2 \Phi_{sat}} \quad \text{II.31}$$

Variando los parámetros m , Φ_{sat} y p , se pueden ajustar, mediante la ec. II.26 o la II.30, los valores

experimentales del volumen de reacción , permitiendo así conocer la dependencia de la probabilidad de disociación por pulso de la fluencia. Finalmente, para cada valor experimental de V_R se calcula la correspondiente probabilidad de disociación por pulso a la fluencia en el foco.

De esta manera, se logra pasar de un conjunto de datos que dependen de la geometría de irradiación, a través de la variación de la fluencia punto a punto dentro de la celda, a un conjunto de datos a una misma fluencia, cuyo valor es el de la fluencia en el foco. Los valores de la probabilidad de disociación así obtenidos corresponden al caso en que la experiencia se hubiera realizado en una geometría cilíndrica con una fluencia uniforme en toda la celda, cuyo valor coincidiera con el valor de la fluencia en el foco de las experiencias en geometría focalizada. El parámetro p , es sólo un factor de multiplicación que, para $\eta < 1$, puede incluirse dentro de $\bar{\Phi}_{sat}$.

II.5. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA ABSORCION

Se estudió la dependencia de la sección eficaz de

absorción multifotónica del CDCl_3 , $\sigma(\Phi)$, en función de la energía del láser, la presión de CDCl_3 y la presión de gas "no reactivo" agregado para la frecuencia 916 cm^{-1} (línea P(48), $10,91 \mu\text{m}$).

A partir de espectros IR del CDCl_3 obtenidos por espectrometría convencional, se calculó la sección eficaz de absorción de pequeña señal del CDCl_3 para la frecuencia de 916 cm^{-1} , σ_0 , usando la ley de Beer. El valor $\sigma_0 = (5,5 + 0,5) \times 10^{-19} \text{ cm}^2 / \text{molécula}$ obtenido, es considerablemente mayor que los valores de $\sigma(\Phi)$ obtenidos para las distintas presiones de CDCl_3 aún a la fluencia más baja.

Un gráfico logaritmico de $\sigma(\Phi)$ vs Φ , (figura II.6), indica que la dependencia de $\sigma(\Phi)$ de la fluencia puede ser representada por la función [23,72]:

$$\sigma(\Phi) = A \Phi^{-\rho} \quad \text{II.32}$$

donde A es una constante.

Esta dependencia de $\sigma(\Phi)$ de la fluencia y su dependencia de la presión de CDCl_3 , muestran que la

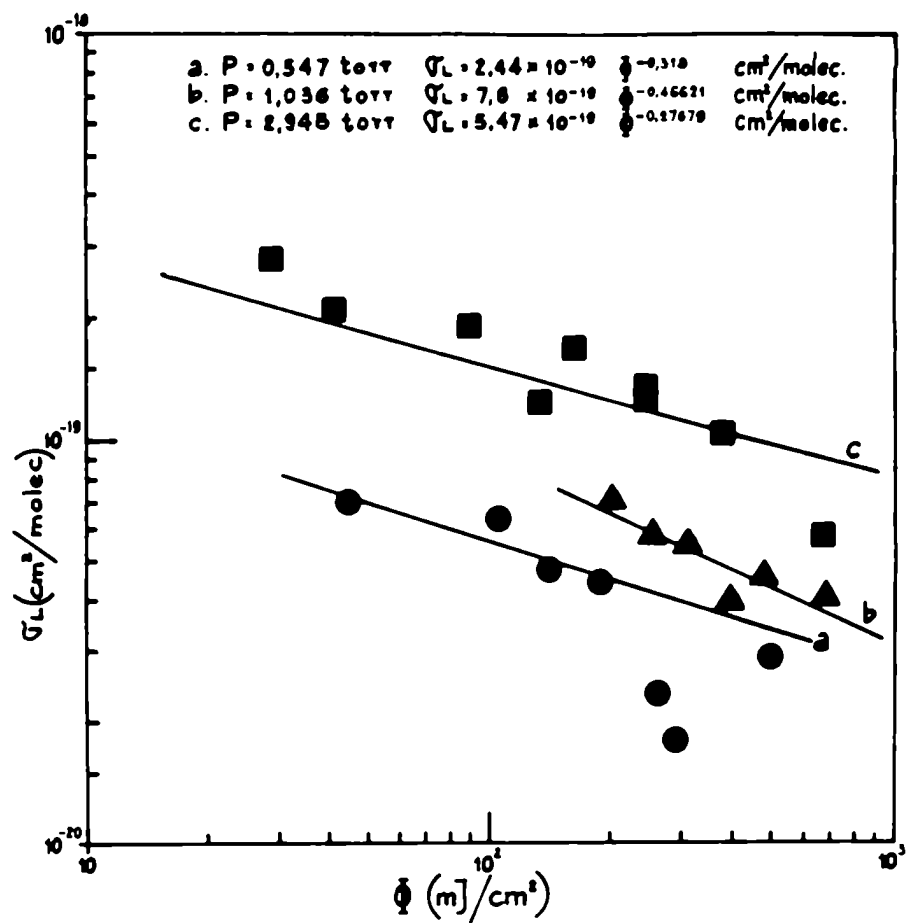


FIGURA II.6.a

Gráfico log-log $\sigma_L(\Phi)$ vs Φ para distintas presiones de CDCl_3 .

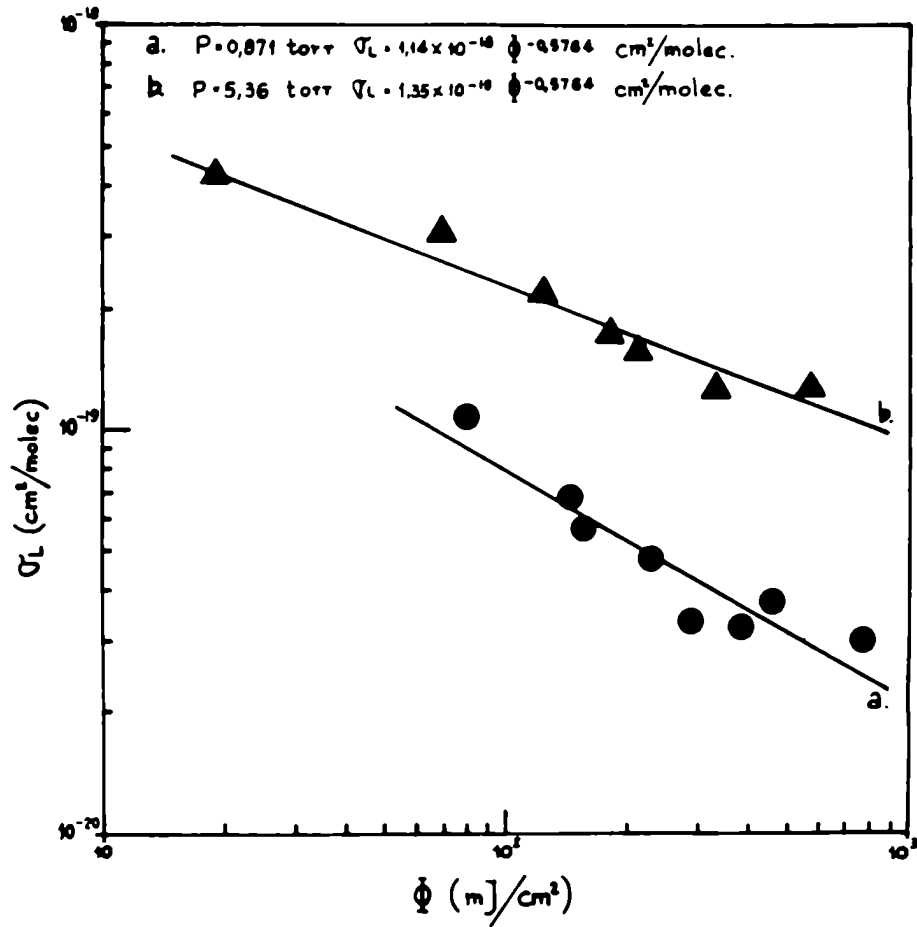


FIGURA II.6.b

Gráfico log-log de $\sigma(\phi)$ vs ϕ para distintas presiones de CDCl_3 .

absorción multifotónica IR del CDCl_3 no sigue la ley de Beer. La figura II.7 muestra como para cada presión de CDCl_3 estudiada, en ausencia de gases "no reactivos", la sección eficaz de absorción multifotónica disminuye al aumentar la fluencia en el rango $0,02 - 0,8 \text{ J/cm}^2$. Esta tendencia concuerda con los resultados obtenidos para otras moléculas CDF_3 , CHDF_2 , CF_3CDCl_2 [23], CH_3CF_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ [66], y parecería ser un aspecto general de la absorción multifotónica IR de moléculas pequeñas y medianas. En efecto, podría estar relacionado con la saturación de la excitación coherente, o la anarmonicidad que contribuye sacando de resonancia al segundo o tercer nivel [66].

El efecto de la adición de gases "no reactivos" se ejemplifica en la figura II.8. La sección eficaz de absorción aumenta considerablemente con el agregado de Ar y de CHCl_3 . La relajación rotacional inducida por colisiones con gases "no reactivos", contribuye al llenado del hueco rotacional transfiriendo moléculas que inicialmente se encontraban en estados rotacionales no resonantes con la radiación del láser a estados rotacionales resonantes con la misma [9, 92]. En consecuencia, aumenta la velocidad de excitación.

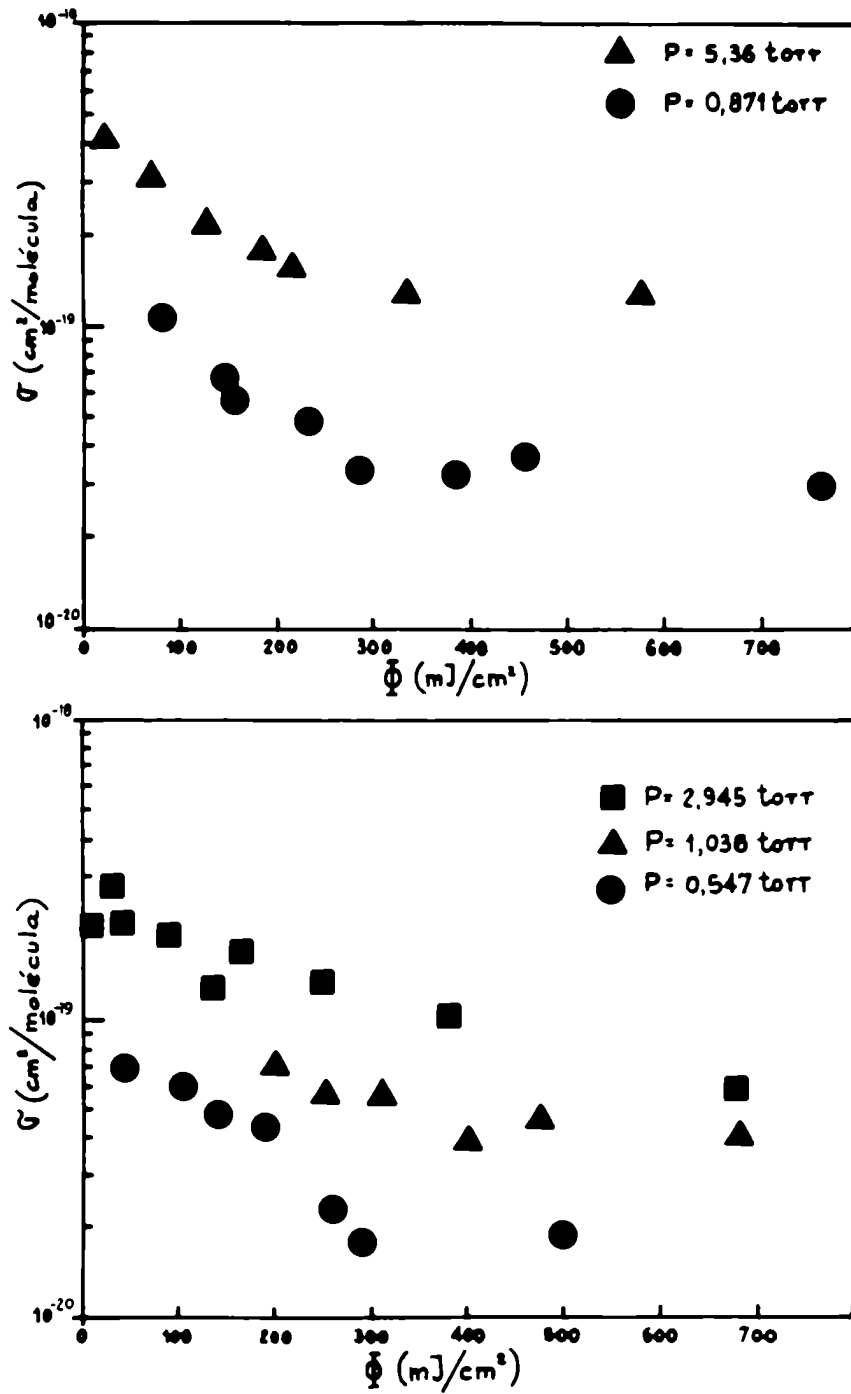


FIGURA II.7

Gráfico de σ vs Φ para distintas presiones de CDCl_3 .

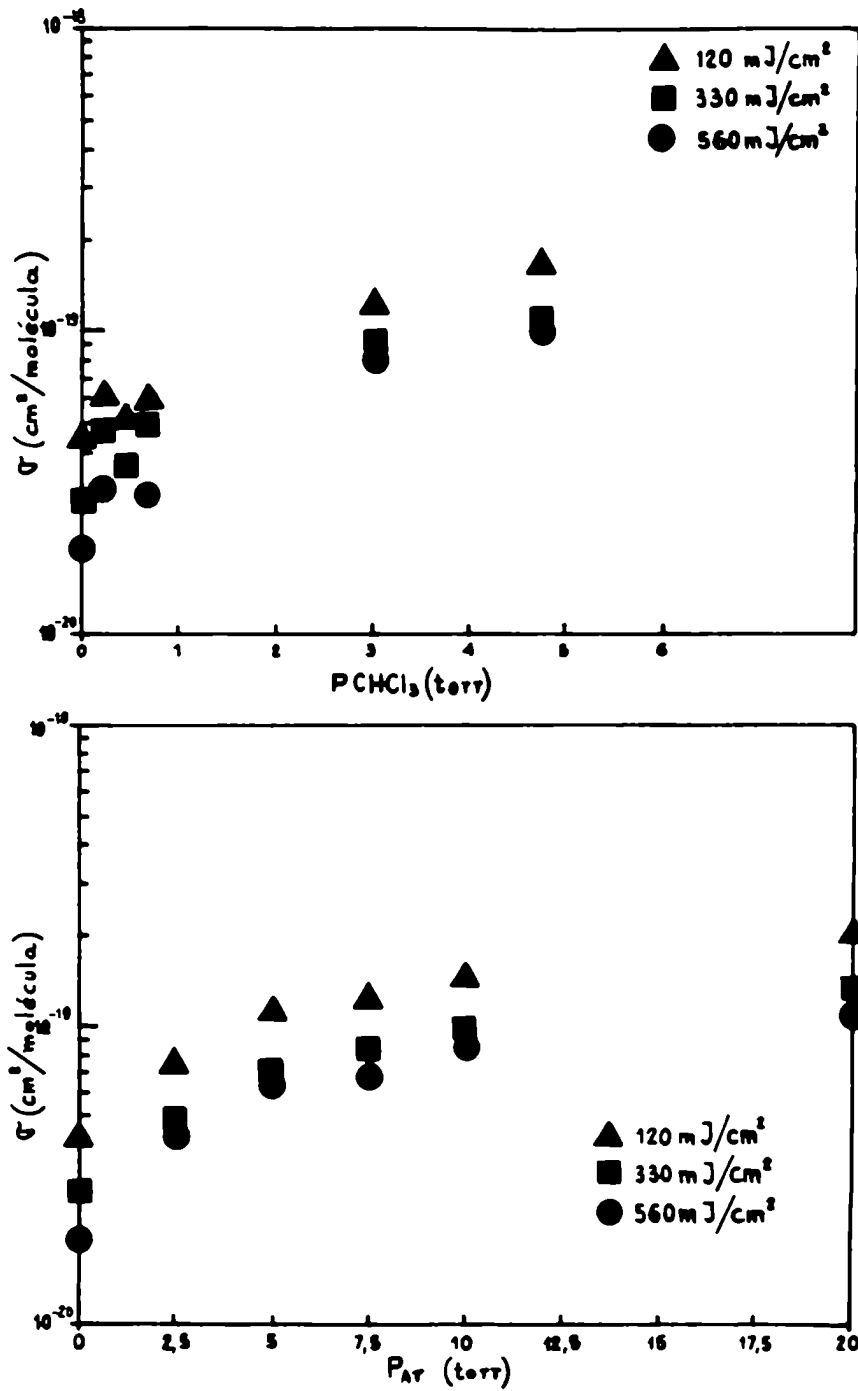


FIGURA II.8

Gráfico de σ vs PM; M = CHCl_3 , Ar, para distintas fluencias del láser.

II.6. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA DISOCIACION.

II.6.A CDCl_3 PURO

Se estudió la disociación del CDCl_3 en función del número de pulsos, de la fluencia y de la longitud de onda del láser. También se estudió la dependencia del rendimiento de la reacción de la presión de CDCl_3 y de la presión de gas "no reactivo" agregado.

La linealidad del gráfico $\ln ([\text{CDCl}_3]_0 / [\text{CDCl}_3]_F)$ vs n , (figura II.9), indica que el volumen de reacción, V_R , es independiente de la extensión de la reacción. Es decir que, para una dada energía del láser, el volumen efectivo de reacción es constante. Esto significa que la deducción de la ec. II.9 es válida, y que, a su vez, ésta representa una buena medida del rendimiento de la reacción.

La figura II.10 muestra gráficos $\log - \log$ del volumen de reacción, V_R , en función de la fluencia del láser, correspondientes a distintas líneas rotacionales de la banda de emisión de $10,6 \mu\text{m}$ y a una presión de CDCl_3 de 2 torr. El ajuste por cuadrados mínimos de estas rectas, da una pendiente $m = 1,57 \pm 0,8$, o bien,

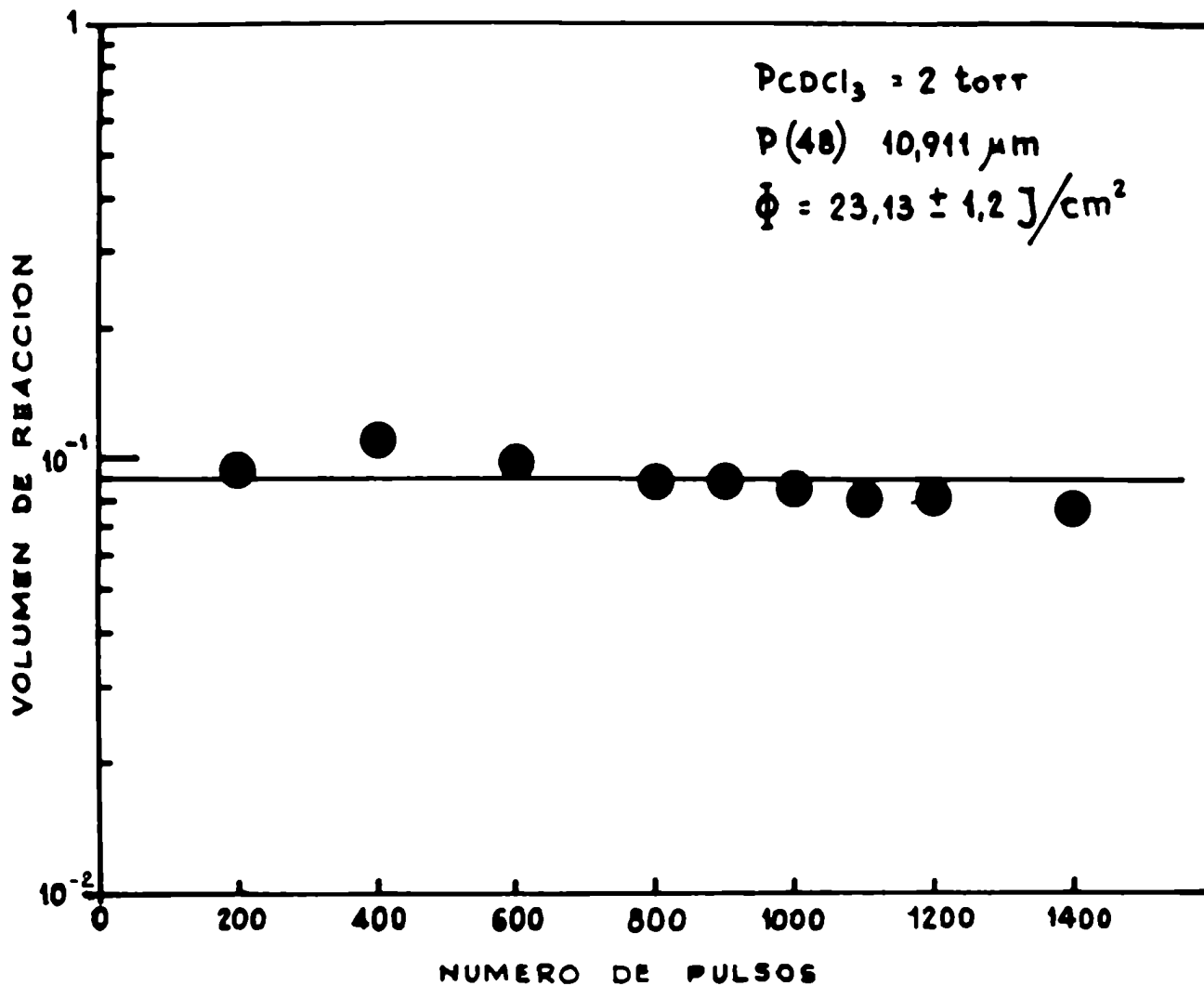


FIGURA II.9

$\ln ([\text{CDCl}_3]_0 / [\text{CDCl}_3]_f)$ vs número de pulsos.

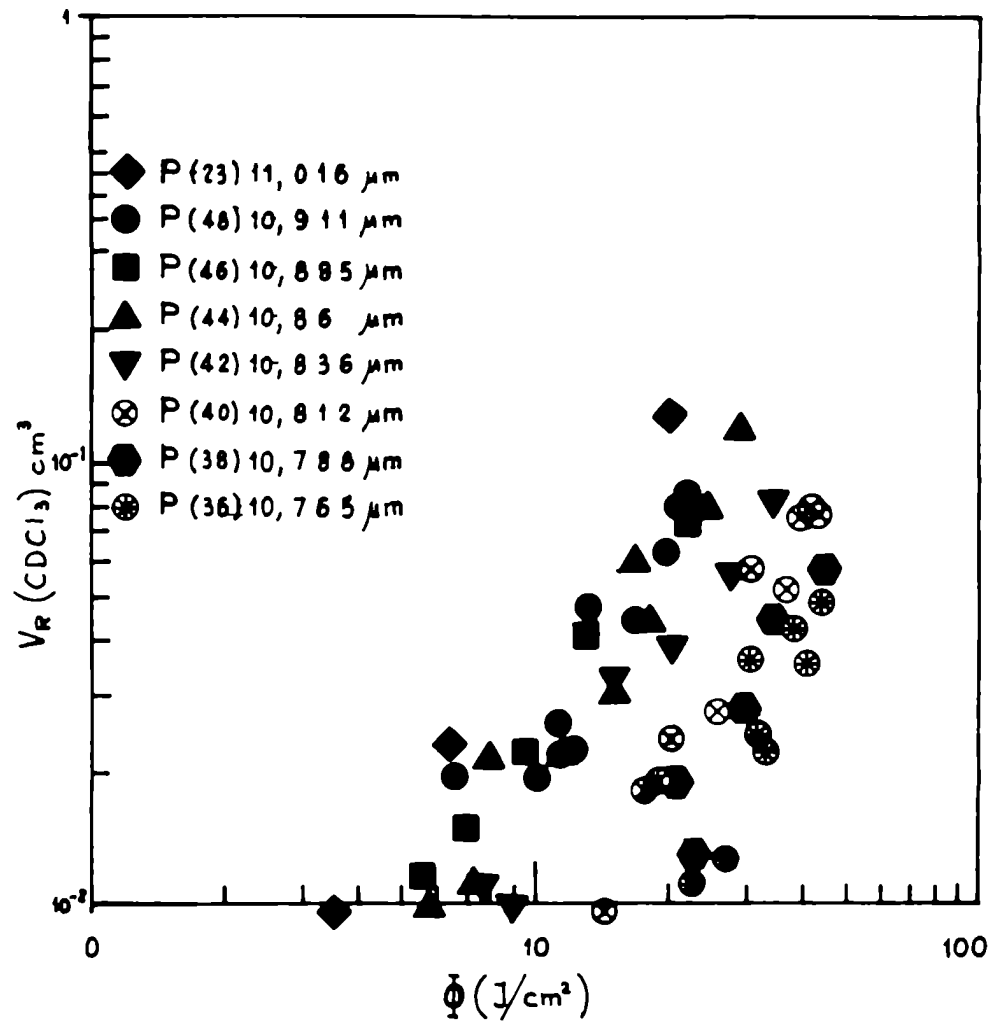


FIGURA II.10

Gráfico de $\log V_R$ vs $\log \Phi$ para distintas líneas del láser.

una dependencia

$$V_R \propto \Phi^{1,57 \pm 0,8} \quad \text{II.33}$$

que concuerda con el resultado obtenido en la ec. II.14 para la dependencia del volumen de reacción de la fluencia del láser en geometrías altamente focalizadas.

Esto significa que la forma del volumen de reacción puede ser aproximada por dos conos unidos por sus vértices en la cual se desprecian los efectos de difracción. Los resultados así obtenidos, coinciden con los de la disociación de moléculas de distinto tamaño en geometrías de irradiación semejantes SF_6 [93], CDF_3 [38], CTF_3 [37], C_2TF_5 Y C_2HF_5 [45], CF_3CTBrF Y CF_3CHBrF [65], s-trioxano [46]. Estas consideraciones muestran la importancia para el análisis de los resultados de la independización de los factores geométricos pasando a probabilidades de disociación dependientes de parámetros moleculares; esto se tratará en II.8.

La figura II.11 muestra la dependencia del porcentaje de disociación del CDCl_3 de la frecuencia del

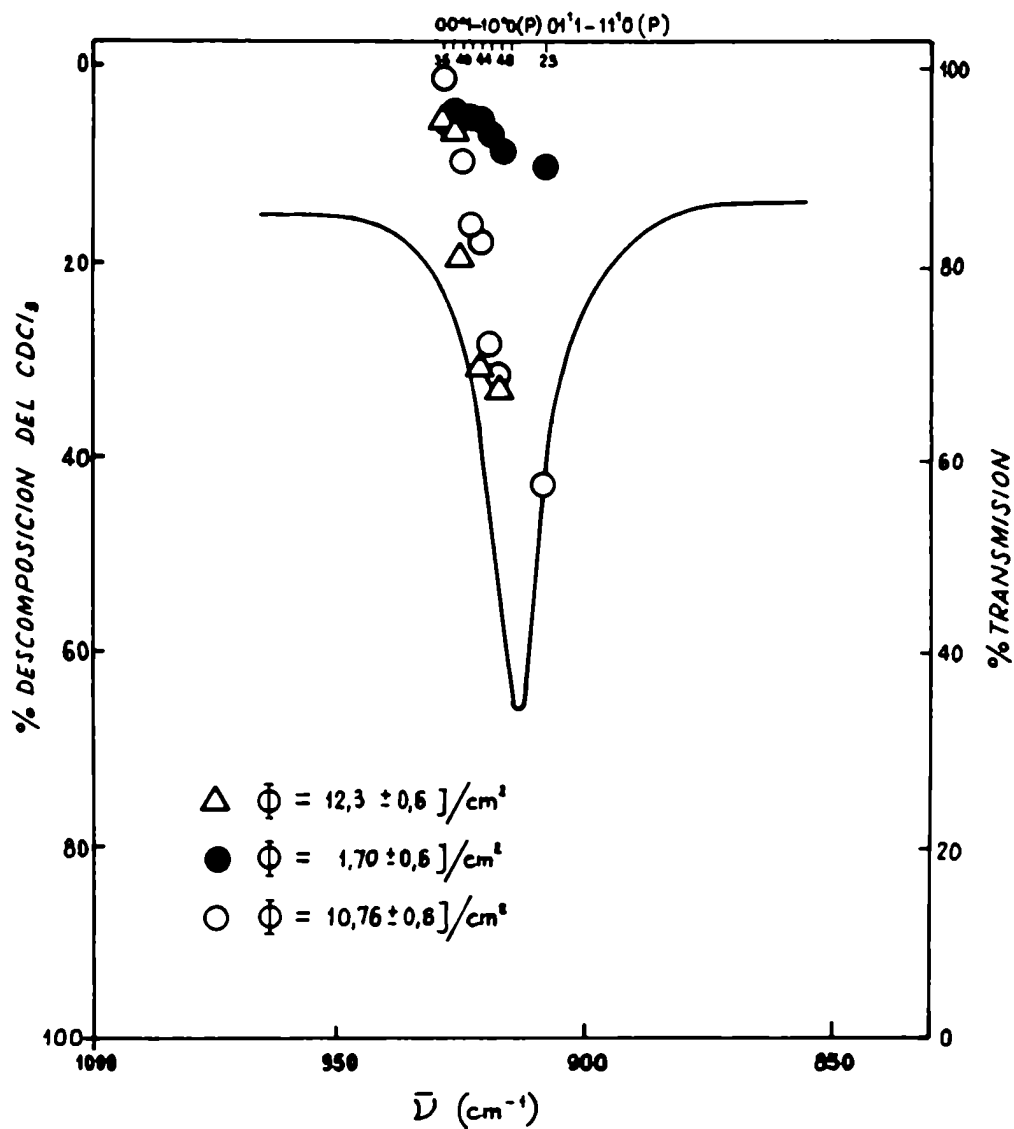


FIGURA II.11

Dependencia del porcentaje de disociación del CDCl_3 de la frecuencia del láser para una presión de CDCl_3 de 2 torr y tres fluencias diferentes. Se muestra también el espectro de absorción lineal del CDCl_3 .

láser cuando se excita el modo ν_4 . También muestra el espectro de absorción lineal para comparación. Se barrió la frecuencia del láser dentro de la banda de absorción correspondiente al modo ν_4 comenzando por la línea P(36), 10,765 μm ($929,06 \text{ cm}^{-1}$) en el "ala azul" hasta la P(23), 11,016 μm ($907,85 \text{ cm}^{-1}$) hacia el rojo desde el centro de la banda, para distintas fluencias. No se pudo continuar el barrido hacia el rojo más allá de la línea P(23), 11,016 μm , debido a que no se obtuvo emisión del láser en esa zona. De estas experiencias se infiere que el máximo del espectro de disociación multifotónica IR del CDCl_3 presenta un corrimiento al rojo $\gg 6 \text{ cm}^{-1}$ con respecto al máximo del espectro de absorción lineal. Por otra parte, Mc Alpine et al. [72], observaron que el máximo del espectro de absorción multifotónica IR del CDCl_3 presenta un corrimiento $\gg 5 \text{ cm}^{-1}$ hacia frecuencias menores con respecto al del espectro de pequeña señal.

Este corrimiento al rojo, se explica cualitativamente en función de la anarmonicidad del modo excitado [8]. Debido a la anarmonicidad, los niveles vibracionales excitados del modo que se excita, dejan de estar en resonancia con la frecuencia del láser, y se produce un "embotellamiento anarmónico" de los niveles

excitados, con la consecuente disminución del número de moléculas excitadas.

Este efecto puede compensarse total o parcialmente por relajación rotacional por colisiones y por ensanchamiento por potencia de los niveles por interacción con el campo electromagnético del láser [94]. Estos efectos se discutirán en detalle en el capítulo III.

La compensación del embotellamiento anarmónico, resulta en un corrimiento hacia menores frecuencias del máximo de la absorción y de la disociación. Este efecto resulta una característica general de la excitación y disociación multifotónica habiéndose observado en moléculas pequeñas y medianas CF_3 [37], CF_2Cl_2 [24], $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ [66], C_2TF_5 [45], SF_6 [8, 95], CF_3COCF_3 [28]. Con el CDF_3 , sin embargo, surgen discrepancias. Makide et al. [38], encuentran un corrimiento al rojo del máximo del espectro de disociación multifotónica IR del CDF_3 de aproximadamente 5 cm^{-1} . Por otra parte, Evans et al. [44], encuentran que el espectro de absorción multifotónica del CDF_3 , sigue al espectro de absorción lineal sin presentar corrimiento al rojo.

La figura II.12 muestra el aumento del volumen de reacción al aumentar la presión del CDCl_3 en el rango 0,3 - 5 torr, resultado coincidente con lo observado por Yokoyama et al [34]. Resultados similares fueron encontrados para el CDF_3 [40]. Al aumentar la presión de CDCl_3 , por un lado, aumenta el número de moléculas que puede interactuar con la radiación del láser, y por otro lado, aumenta el número de colisiones tendientes a favorecer la relajación rotacional, y en consecuencia, el rendimiento de la reacción.

Las figuras II.13 y II.14 muestran la dependencia del volumen efectivo de disociación del CDCl_3 de la presión de Ar y de CHCl_3 , respectivamente, para distintas fluencias del láser y una presión de CDCl_3 de 0,3 torr.

Se observa que la adición de gases no reactivos produce dos efectos esencialmente distintos sobre el volumen de reacción.

Inicialmente, el volumen de reacción aumenta al aumentar la presión de gas reactivo hasta alcanzar un máximo, a partir del cual, empieza a decrecer linealmente con el aumento de la presión del gas no

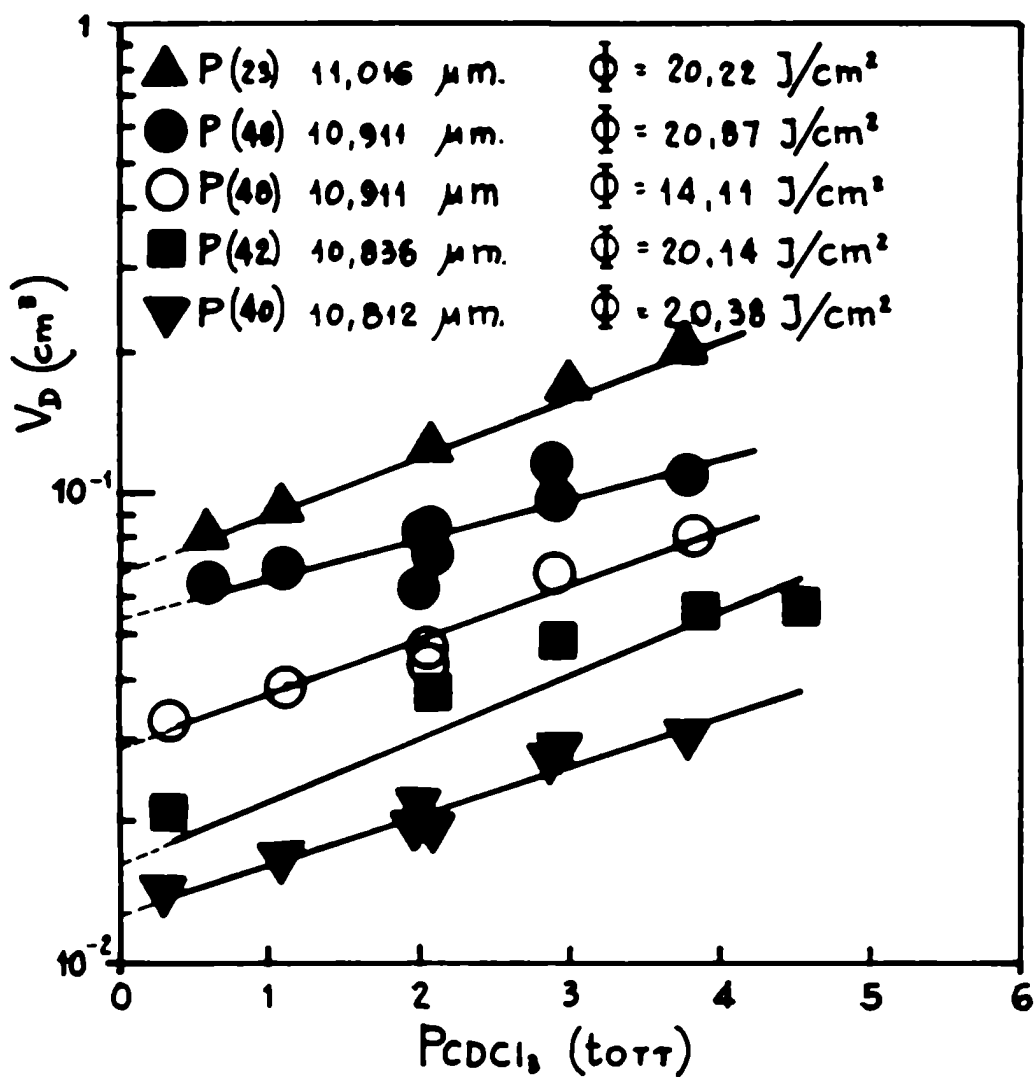


FIGURA II.12

Dependencia del volumen de reacción de la presión de CCl_3 para distintas líneas de emisión del láser.

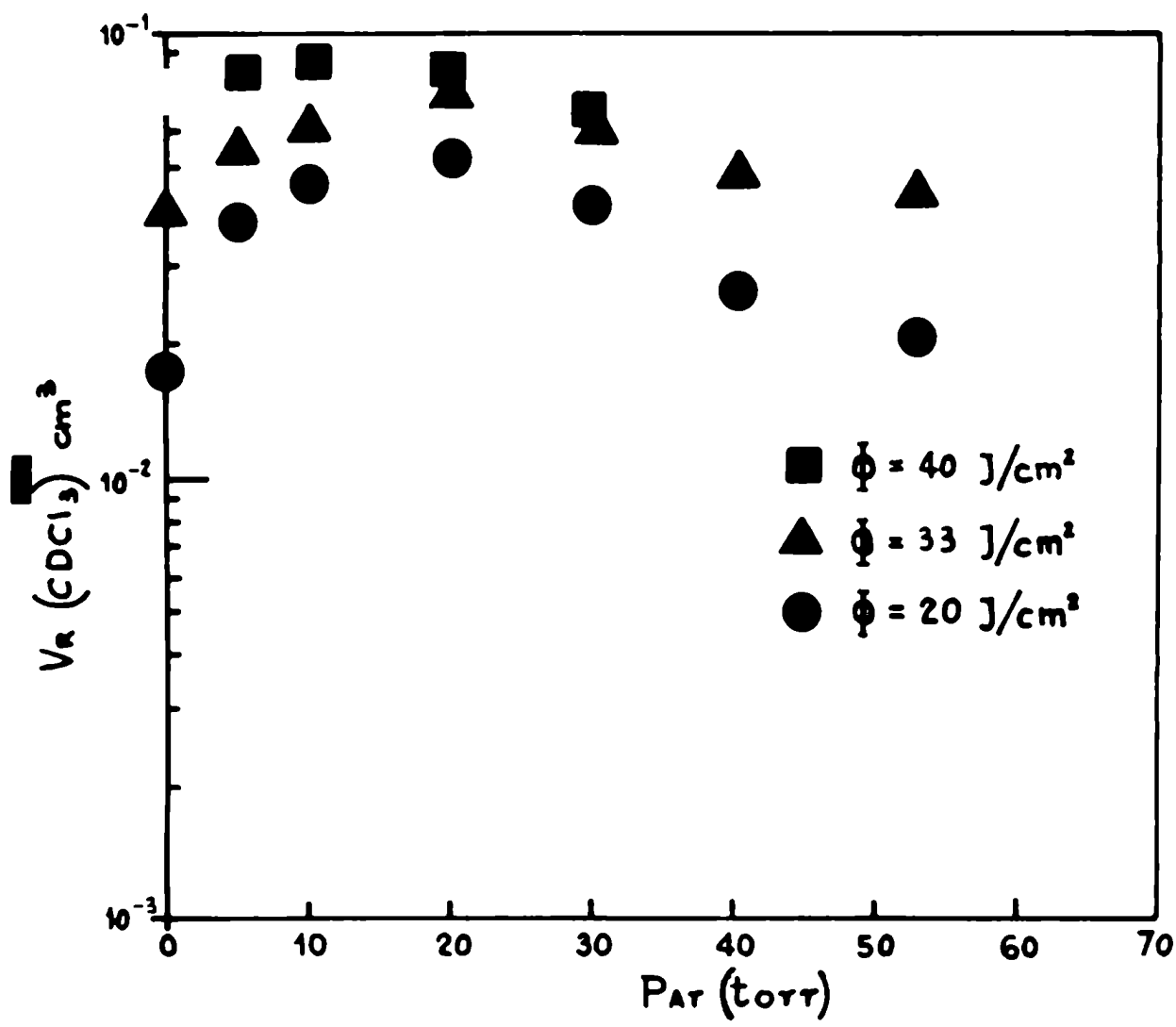


FIGURA II.13

Dependencia del volumen de reacción del CCl_3 de la presión de Ar para distintas fluencias del láser.

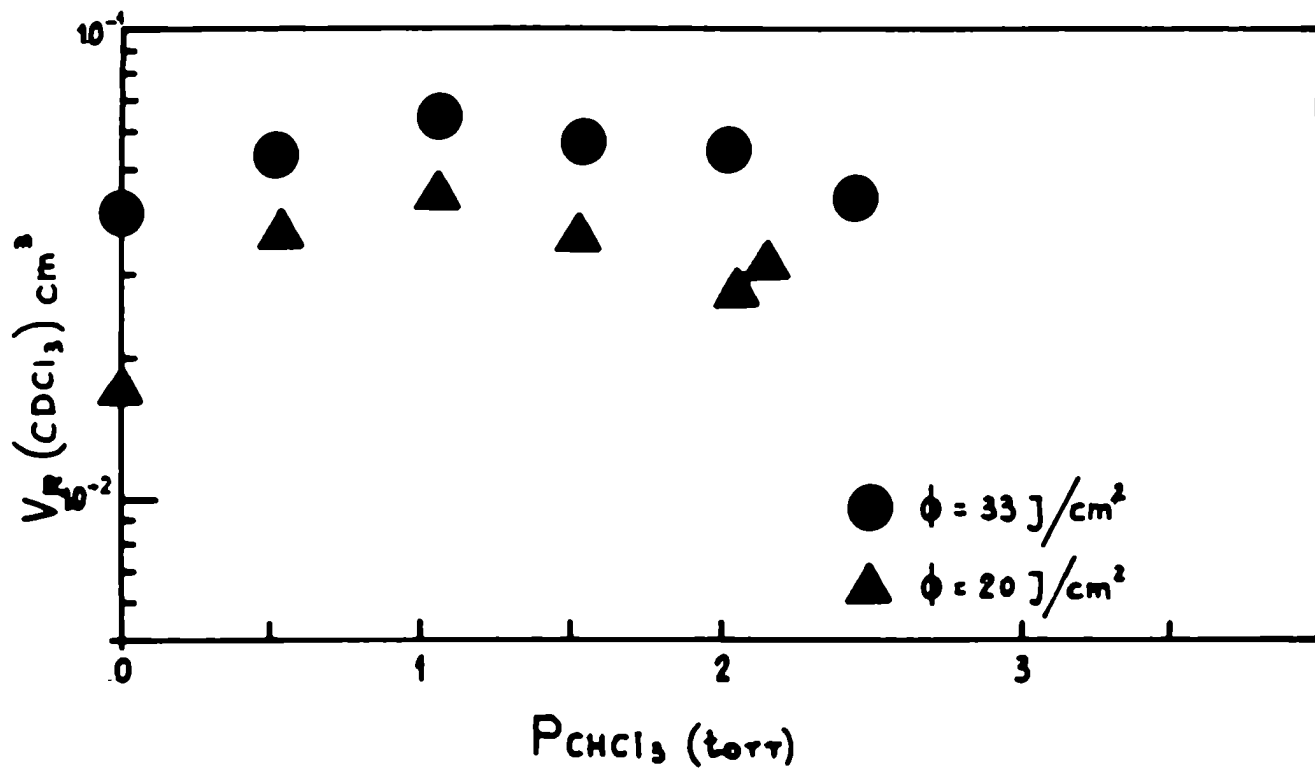


FIGURA II.14

Dependencia del volumen de reacción del CDCl_3 de la presión de CHCl_3 para dos fluencias del láser.

reactivo.

El crecimiento inicial del volumen de reacción al aumentar la presión de gas no reactivo se debe fundamentalmente, a la relajación rotacional inducida por el agregado de gas produciendo como efecto el aumento del número de moléculas en resonancia con la radiación del láser.

El máximo de la curva corresponde al llenado del hueco rotacional. A partir de este punto, la desactivación colisional comienza a competir con la excitación óptica. La desactivación colisional se produce por transferencia de energía V - T/R entre el CDCl_3 y el gas no reactivo por colisiones.

El efecto del llenado del hueco rotacional seguido de la desactivación V - T producido por la adición de gases no reactivos ha sido observado en otras moléculas pequeñas CDCF_3 [23, 27, 67], CF_2HCl [50], DFCO y CF_3Br [36]. En moléculas medianas y grandes para las cuales el embotellamiento rotacional es menos severo, solamente se observa el efecto de desactivación colisional por adición de gases no reactivos como en el SF_6 [92], el acetato de etilo[2] y el s - trioxano[46].

En las figuras II.13 y II.14 se observa que el CHCl_3 es mucho más efectivo que el Ar para desactivar al CDCl_3 . Esto se debe probablemente al hecho de que, a diferencia del gas inerte, el CHCl_3 tiene modos vibracionales cuasi-resonantes con modos del CDCl_3 , de manera que, además de la relajación V - T, puede producir la relajación V - V del CDCl_3 excitado. La disociación del $^{13}\text{CF}_2\text{HCl}$ y del $^{12}\text{CF}_2\text{HCl}$ fue estudiada en función de la adición de Ar, N_2 y CF_3Cl [61], encontrándose que el CF_3Cl era el gas más eficiente para desactivar al CF_2HCl excitado.

II.6.B MEZCLAS EQUIMOLARES DE $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$

Se estudió la disociación multifotónica IR del CDCl_3 en mezclas equimolares de $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$ en función de la presión de la muestra, para distintas fluencias del láser, y el efecto sobre dicho proceso, de la adición de gases inertes.

La figura II.15 muestra un gráfico del volumen de reacción del CDCl_3 en función de la presión de CDCl_3 en mezclas equimolares de $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$ para distintas fluencias del láser.

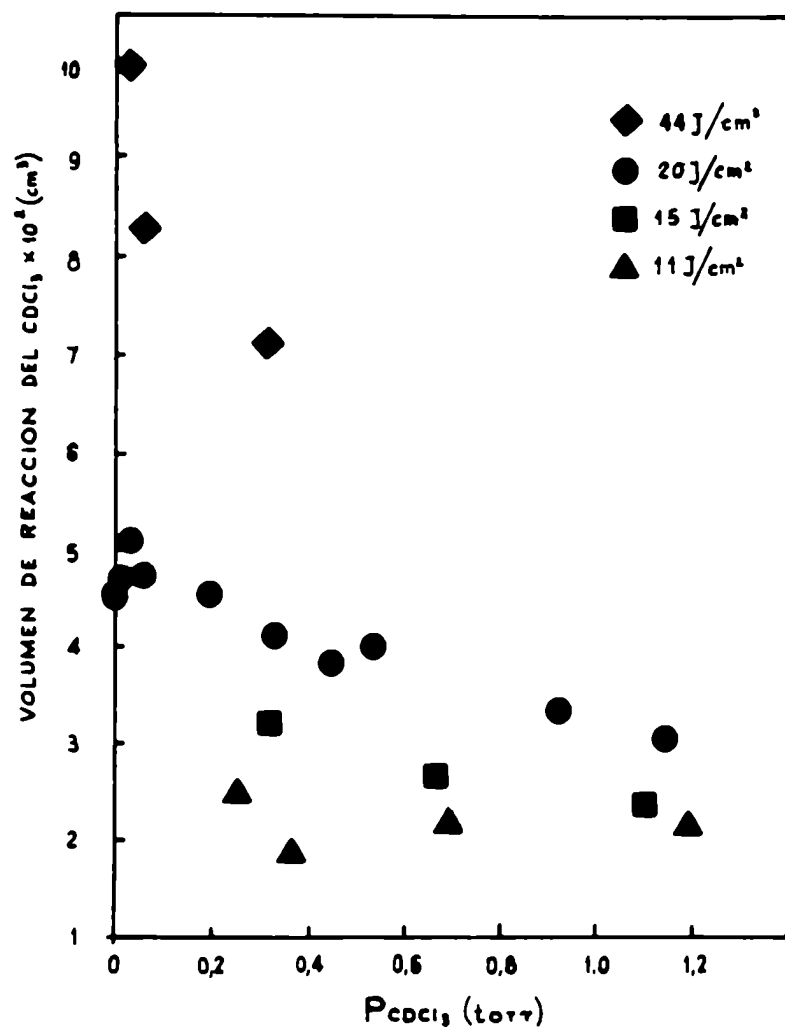


FIGURA II.15

Dependencia del volumen de reacción del CDCl_3 de la presión de CDCl_3 (CHCl_3) en mezclas equimolares de $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$ para distintas fluencias del láser.

El crecimiento inicial en el volumen de reacción a la fluencia de 20 J/cm² evidencia un embotellamiento rotacional. Al aumentar la presión, aumenta la desactivación colisional del CDCl₃ excitado por transferencia de energía V - V y V - T al CHCl₃, y por lo tanto, se observa una disminución lineal del rendimiento de la disociación del CDCl₃.

A mayor fluencia, 44 J/cm², las velocidades de excitación y de descomposición a través del cuasi-continuo vibracional son mucho mayores y, por lo tanto, un número mayor de moléculas es excitado y disociado antes de ser desactivado.

Estos resultados concuerdan con los observados en la disociación multifotónica IR del CCl₄ [57,90], del C₂TF₅ [45,54] y del i - C₃TF₇ [62].

La figura II.16 muestra la dependencia de la disociación del CDCl₃ en mezclas equimolares de CDCl₃/CHCl₃ de la presión de Ar. Se observan efectos análogos a los observados en la disociación del CDCl₃ puro (figura II.13).

Se observa un aumento inicial del volumen de

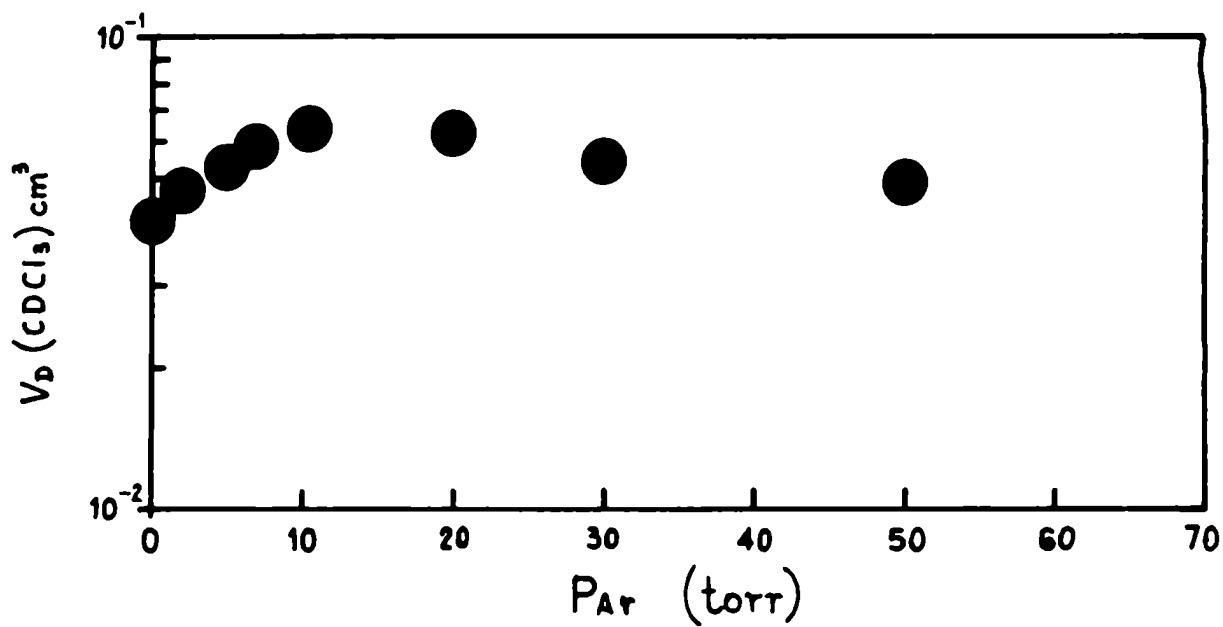


FIGURA II.16

Dependencia del volumen de reacción de la presión de Ar en mezclas equimolares de $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$.

reacción al aumentar la presión de Ar, como consecuencia de la relajación rotacional introducida que permite superar el embotellamiento rotacional. Una vez alcanzado el máximo, correspondiente al llenado del hueco rotacional, comienza una disminución del volumen de reacción debida a la desactivación V - T del CDCl_3 excitado por el Ar. Estos resultados concuerdan con los obtenidos para el CTCl_3 [⁹⁰].

La pendiente de la curva en la zona de desactivación es menor que en el caso de la disociación del CDCl_3 puro, mostrando nuevamente que el CHCl_3 es más eficiente como relajador vibracional que el Ar [⁸¹].

En la disociación del CDCl_3 puro en presencia de Ar, el máximo de la curva correspondiente al llenado del hueco rotacional se obtiene para 20 torr de Ar. Por otra parte, en la disociación del CDCl_3 en mezclas equimolares de $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$, el máximo ocurre para 10 torr de Ar, mostrando por lo tanto, la contribución de las colisiones con el CHCl_3 en el llenado del hueco rotacional.

La figura II.17 muestra la dependencia del volumen de reacción del CDCl_3 de la presión de CDCl_3 , en mezclas

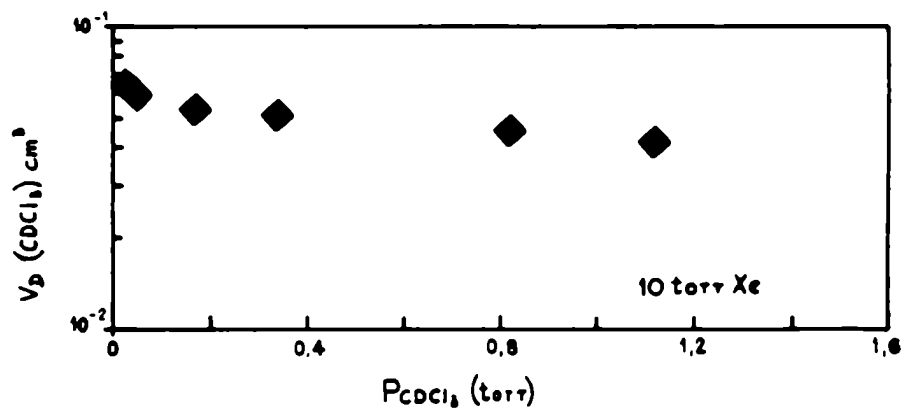
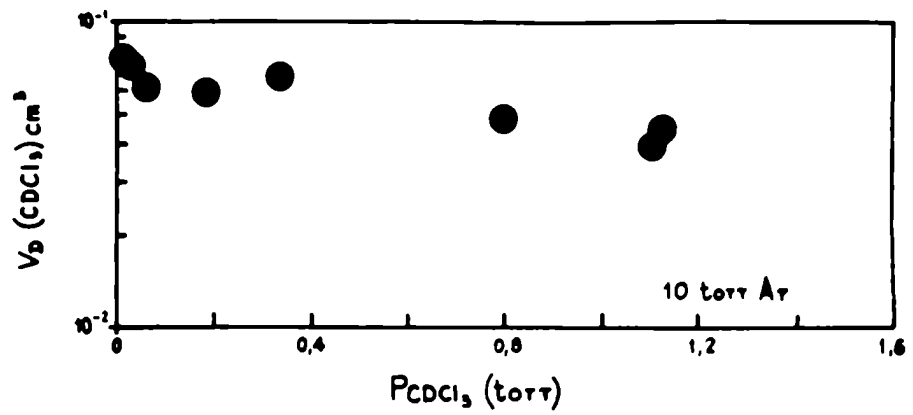


FIGURA II.17

Dependencia del volumen de reacción del CDCl_3 de la presión de CDCl_3 (CHCl_3) en mezclas equimolares de $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$ con adición de 10 torr de Ar, Xe.

equimolares de $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$ con el agregado de 10 torr de Ar o Xe. Para comparación se muestra también la misma curva sin el agregado de gas inerte a la misma fluencia.

Se observa que el agregado de gas inerte suprime el embotellamiento rotacional, y por lo tanto, aumenta el rendimiento de la disociación. No se observa diferencia, dentro del error experimental, entre el efecto de agregado de Ar o Xe coincidiendo con los resultados obtenidos para el CTCl_3 [57].

El agregado de 10 torr de Ar o Xe aumenta los valores del volumen de reacción del CDCl_3 en mezclas equimolares de $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$ en aproximadamente un 20 % con respecto a los valores sin gas inerte.

II.7. SELECTIVIDAD ISOTOPICA

La ec. II.10 define la selectividad isotópica D/H. En ninguna de las experiencias de disociación multifotónica del CDCl_3 en mezclas equimolares de $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$ se detectó descomposición del CHCl_3 . Por otra parte, se irradió 1 torr de CHCl_3 con 10.000 pulsos (P(48), 10,91 μm) y no se observó, dentro del error

experimental, disociación del CHCl_3 .

De manera que, para el cálculo de la selectividad isotópica se tomó como límite superior de V_H , la reproductibilidad del equipo de detección $\approx 3\%$. Los valores así obtenidos, representan un límite inferior de la selectividad y se muestran en la tabla II.2. Estos valores son consistentes con los obtenidos por Yokoyama et al. [90].

Se observa que a una dada fluencia, la selectividad isotópica de la disociación, s , disminuye al aumentar la presión total de la muestra como en el CF_2HCl [50], el CTCl_3 [48, 57], el CDF_3 [26, 27, 30, 40, 58] y el $i - \text{C}_3\text{TF}_7$ [62]. Este efecto se debe a la desactivación vibracional del CDCl_3 excitado por el CHCl_3 que disminuye el volumen de reacción del CDCl_3 , y por ende, la selectividad isotópica.

A diferencia de lo obtenido en las experiencias de enriquecimiento isotópico en ^{13}C , en CHClF_2 [64] y CDF_3 [63], y en D, en CDF_3 [30], se observa un aumento de la selectividad al aumentar la fluencia. Este efecto está ligado a las restricciones anarmónicas, mucho más severas para el CDCl_3 que para el CDF_3 . A mayores

fluencias, debido al ensanchamiento por potencia de los niveles discretos por interacción con el campo eléctrico intenso del láser, disminuye el embotellamiento anarmónico, permitiendo que un mayor número de moléculas sea excitado y luego disociado. En este caso, puesto que el CHCl_3 es transparente a la frecuencia de irradiación del láser, no aumenta su disociación. En consecuencia, se observa un aumento de la selectividad.

La tabla II.2 muestra que el agregado de gases inertes aumenta considerablemente la selectividad de la disociación [36, 47, 67].

Finalmente, es importante remarcar, que los valores de la selectividad mostrados en la tabla II.2 dependen de la sensibilidad de la detección. Aumentando la sensibilidad de la detección para la disociación del CHCl_3 , podrían obtenerse valores de selectividad isotópica mucho mayores.

II.8. DECONVOLUCION

La conversión de los volúmenes de disociación en función de la fluencia, correspondientes a geometrías

TABLA II.2

FLUENCIA (J/cm²)	P[CDCl₃ + CHCl₃] (torr)	P[Ar] (torr)	s
44	0,046	0	149
	0,116		145
	0,614		120
20	0,066	0	83
	0,120		77
	0,668		68
	1,082		65
	2,290		50
15	0,654	0	53
	1,344		44
	2,208		39
11	0,516	0	41
	1,386		34
	2,208		34

TABLA II.2 (CONTINUACION)

FLUENCIA (J/cm ²)	P[CDCl ₃ + CHCl ₃] (torr)	P[Ar] (torr)	s
20	0,052	10	106
	0,104		99
	0,684		83
	2,238		68

altamente focalizadas en las que la fluencia varía punto a punto, a probabilidades de disociación en función de la fluencia, correspondientes a geometrias cilindricas de fluencia constante, se hizo usando el método descrito en II.4.B.

Se deconvolucionaron los volúmenes de disociación en función de la fluencia para una muestra de CDCl_3 puro irradiada con la línea P(48), $10,91 \mu\text{m}$, considerando distintos valores de m , para un haz gaussiano y para un haz homogéneo. La figura II.18 muestra que los cálculos con $m = 1,5$, tanto para haz gaussiano como para haz homogéneo representan mejor la realidad, es decir, a partir de una dada fluencia, en estas condiciones experimentales $\simeq 23 \text{ J/cm}^2$, la probabilidad de disociación se satura en 1. Para otros valores de m , la probabilidad de disociación se hace mayor que 1. Análisis similares para otros datos, llevaron a usar haz homogéneo, (ec. II.30), con $m = 1,5$ para deconvolucionar los volúmenes de reacción de las distintas experiencias de este trabajo.

Las figuras II.19 - II.25 muestran la deconvolución de los valores del volumen de reacción del CDCl_3 correspondientes a las figuras II.10, II.12 - II.17.

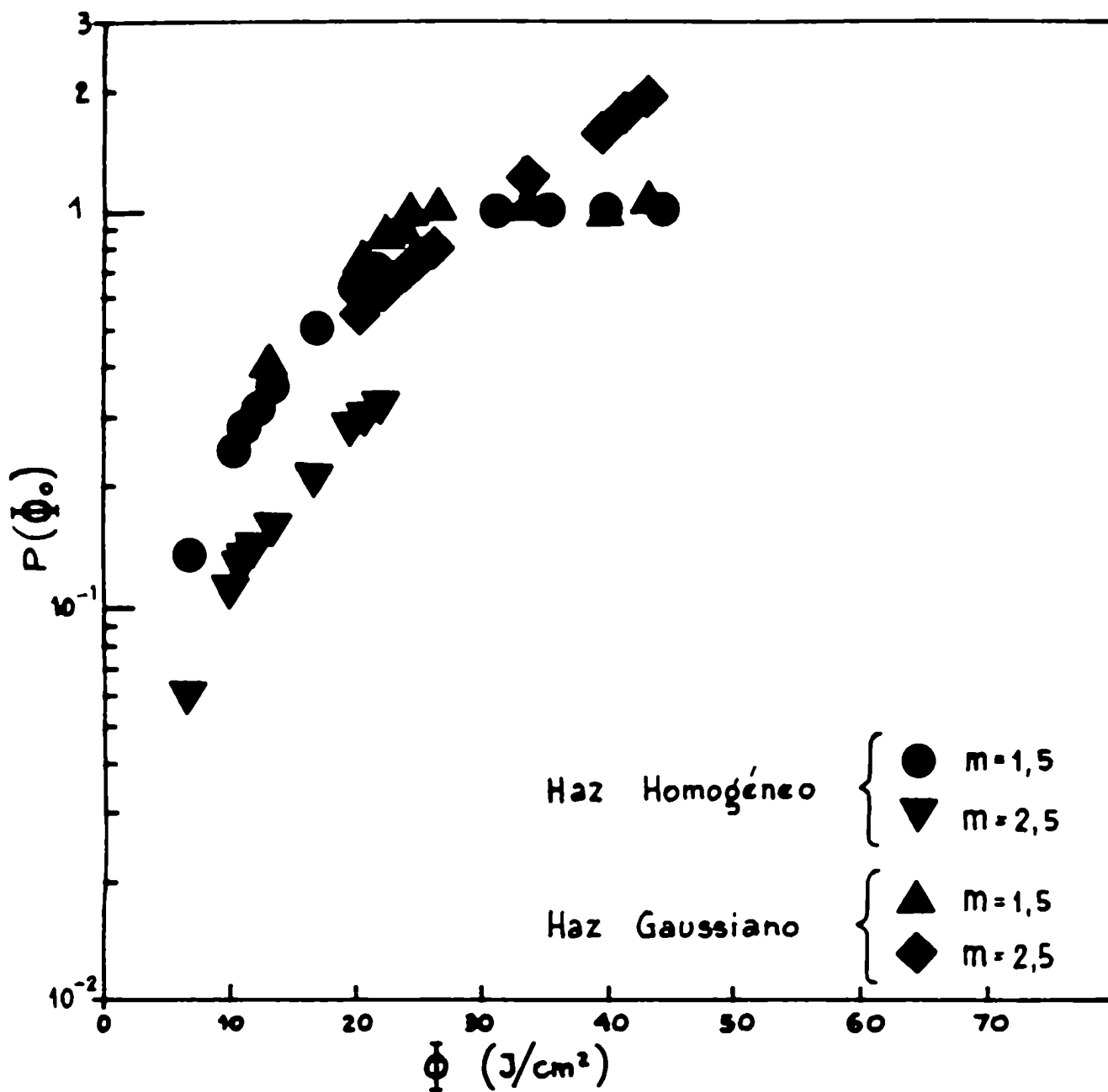


FIGURA II.18

Deconvolución del volumen de reacción vs fluencia para 2 torr de CDCl_3 y la línea 10P(48).

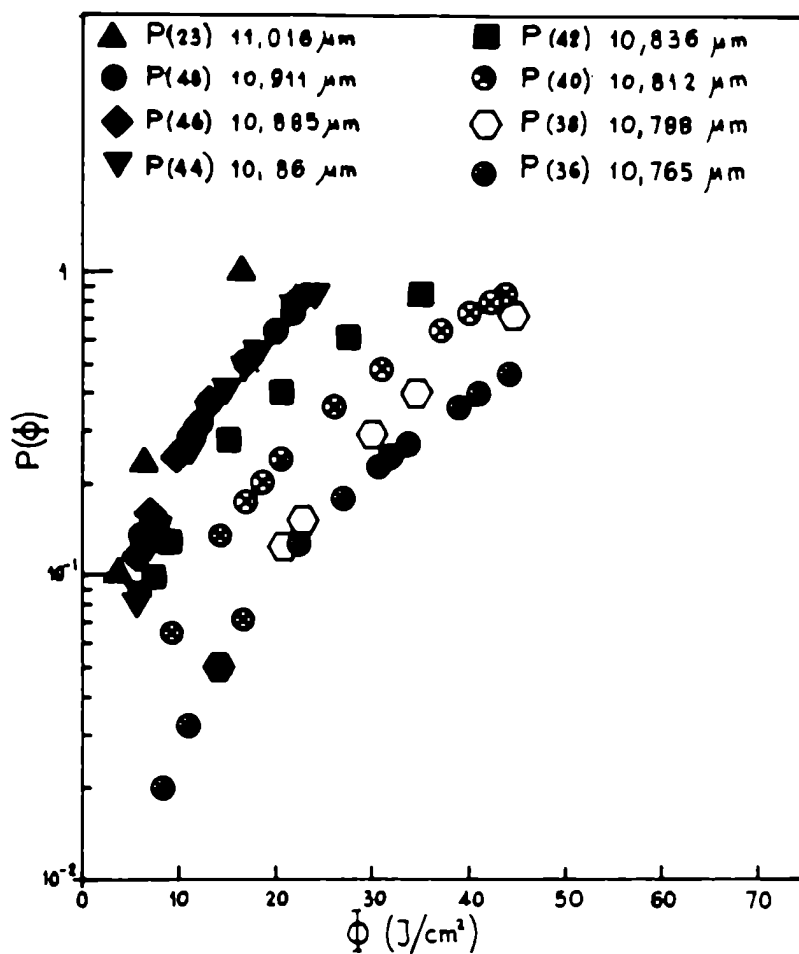


FIGURA II.19

Deconvolución del volumen de reacción vs $\bar{\phi}$ para distintas líneas de emisión del láser.

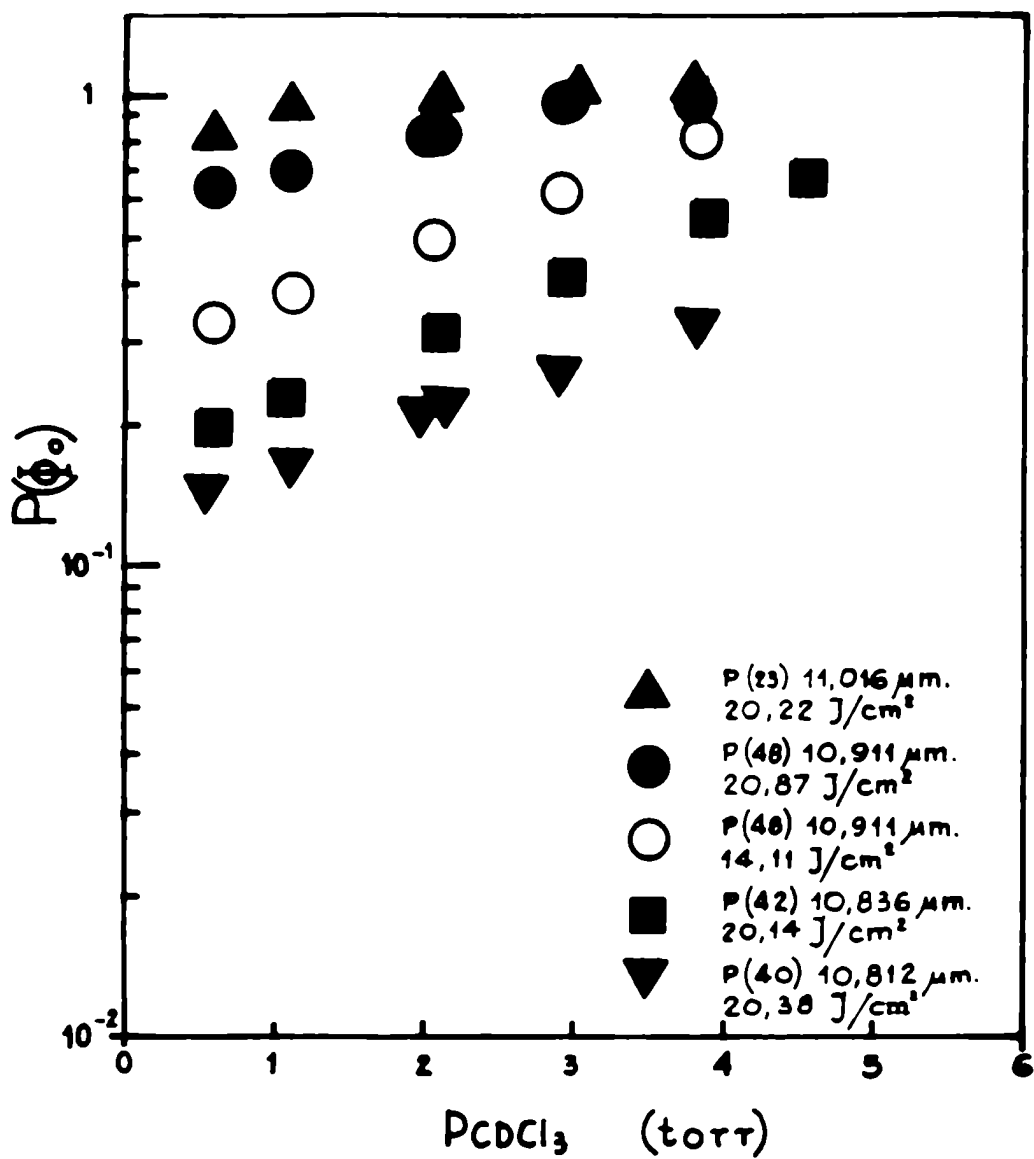


FIGURA II.20

Deconvolución del volumen de reacción vs presión de CDCl₃ para distintas líneas de emisión del láser.

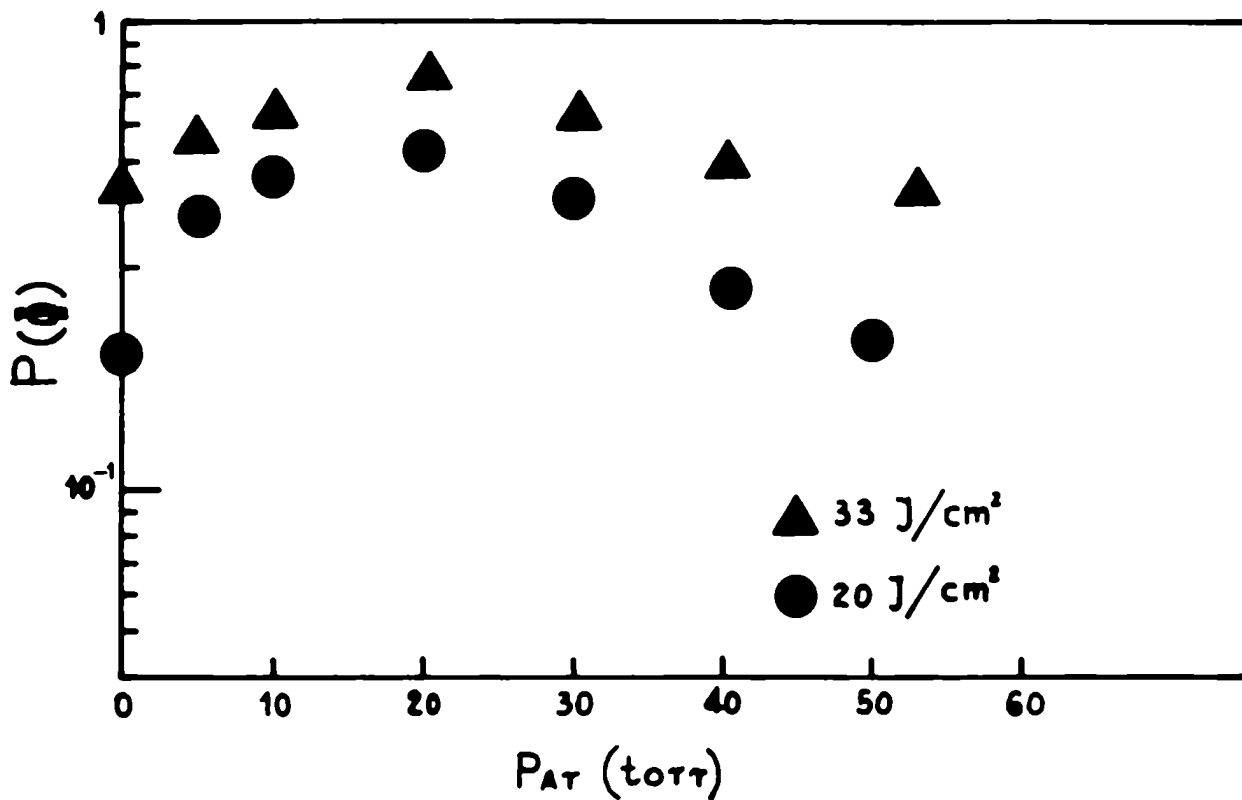


FIGURA II.21

Deconvolución del volumen de reacción del CDCl_3 vs presión de Ar para dos fluencias del láser y la línea 10P(48).

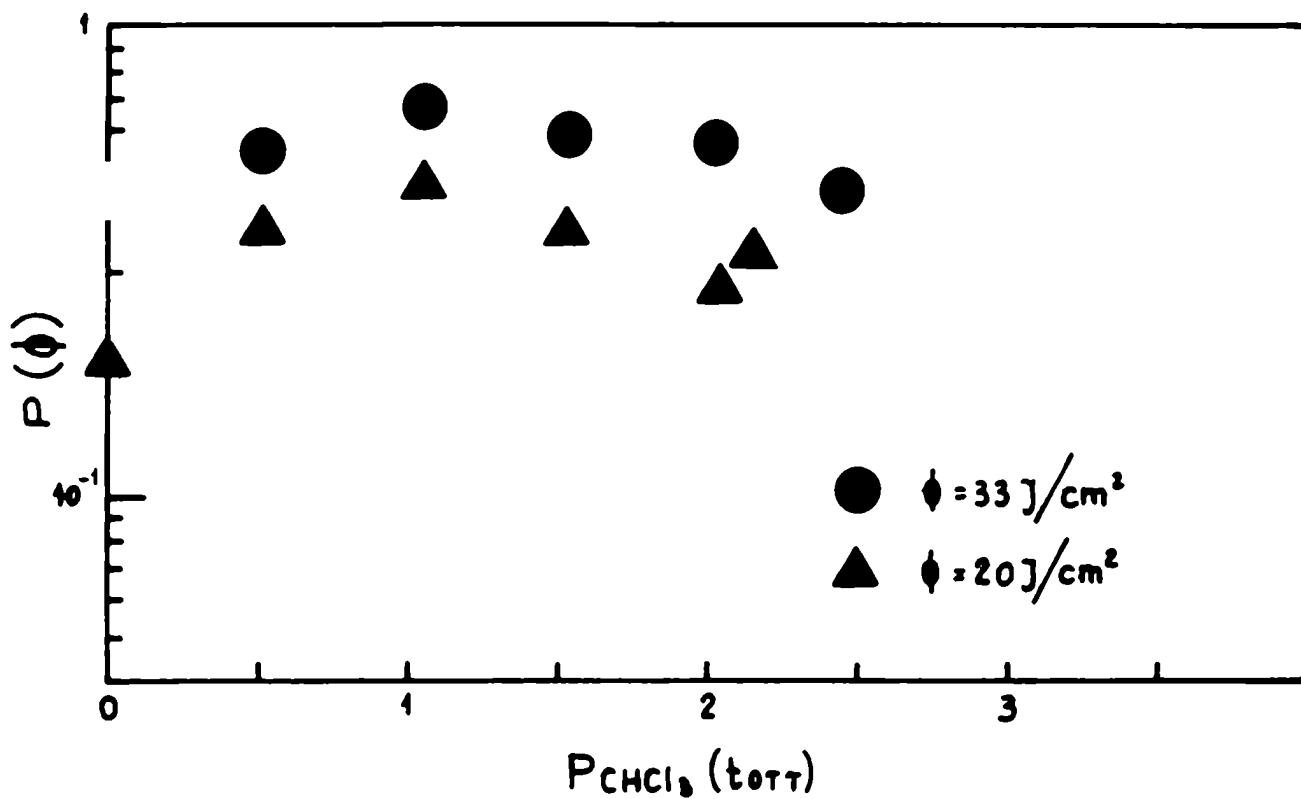


FIGURA II.22

Deconvolución del volumen de reacción vs presión de CHCl_3 para distintas fluencias del láser.

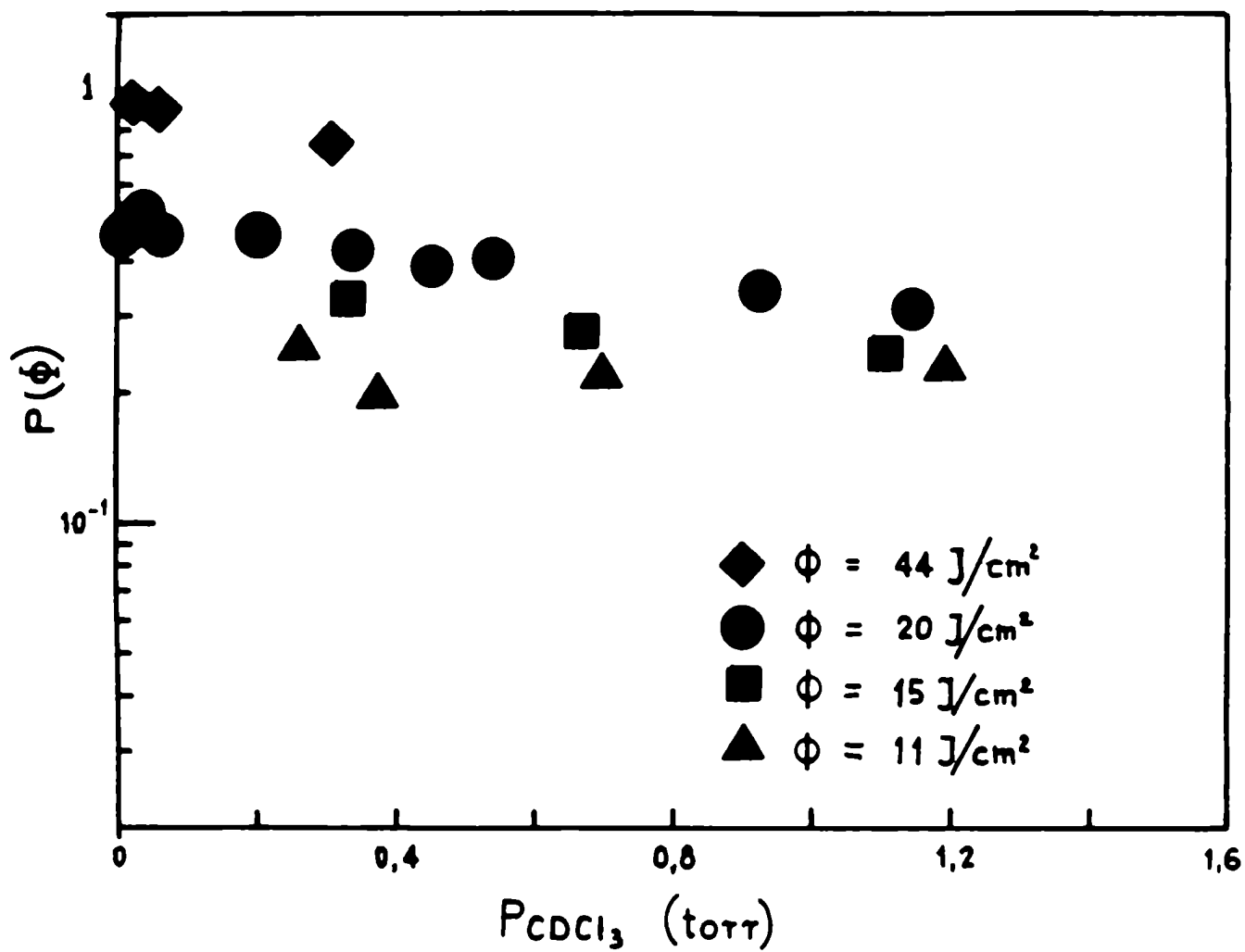


FIGURA II.23

Deconvolución del volumen de reacción vs presión de CDCl_3 (CHCl_3) en mezclas equimolares de $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$ para distintas fluencias del láser.

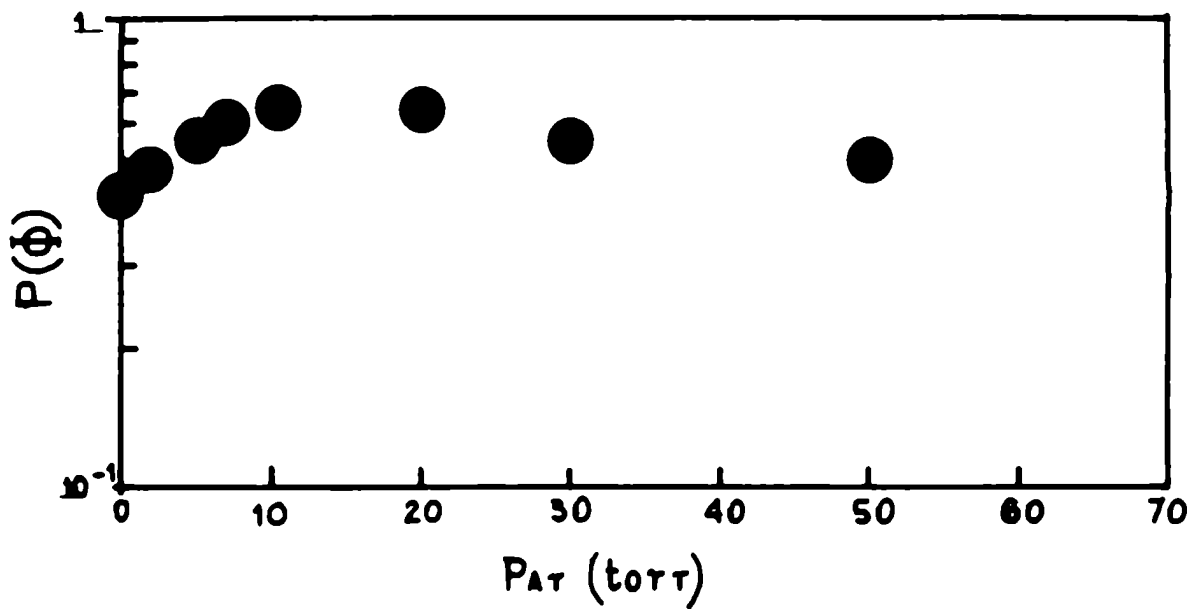


FIGURA II.24

Deconvolución del volumen de reacción del $CDCl_3$ vs presión de Ar en mezclas equimolares de $CDCl_3/CHCl_3$.

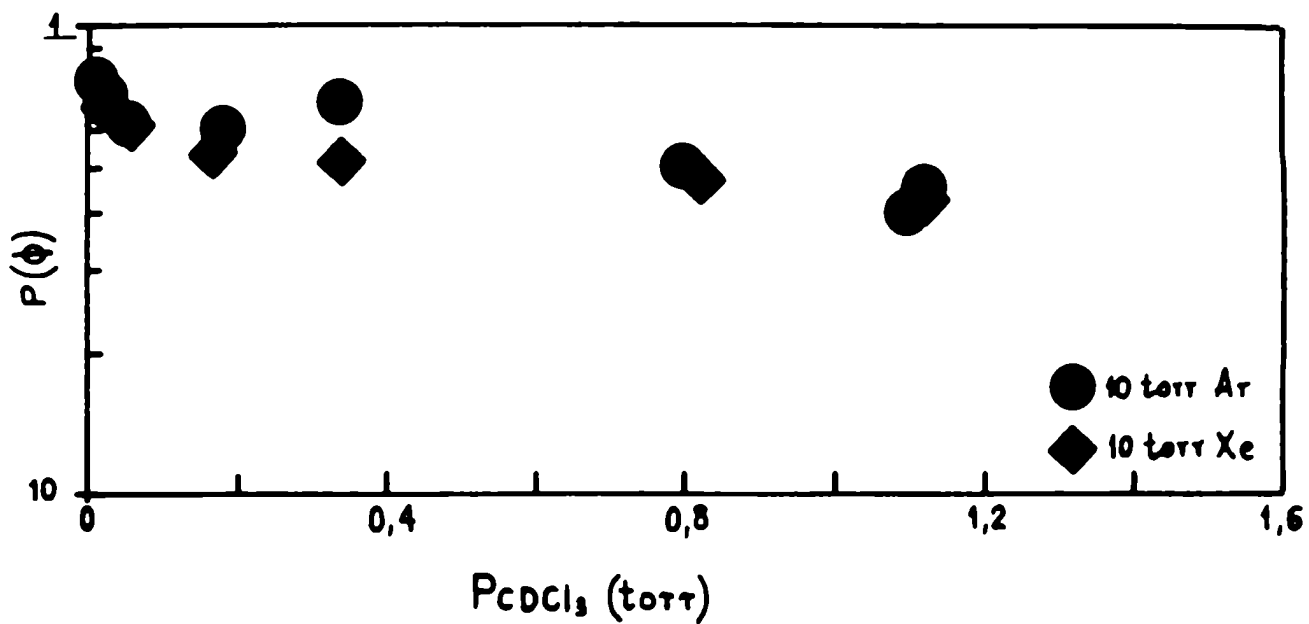


FIGURA II.25

Deconvolución del volumen de reacción del CDCl_3 vs presión de CDCl_3 (CHCl_3) en mezclas equimolares de $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$ con adición de 10 torr Ar, Xe.

CAPITULO III

FORMULACION TEORICA DE LA
EXCITACION Y DISOCIACION
MULTIFOTONICA

III.1. FORMULACION EXACTA

Formular una teoría para el proceso de la absorción y disociación multifotónica IR implica resolver una ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para las interacciones eléctricas dipolares entre los estados moleculares y el campo de radiación del láser. Para ello, resulta conveniente, dividir al problema en dos partes que se resuelven independientemente

1. La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para la molécula aislada en ausencia de radiación, despreciando la emisión estimulada (ec. III.1)

$$\hat{H}_0 | \Phi_k \rangle = E_k | \Phi_k \rangle \quad \text{III.1}$$

2. El acoplamiento de los estados $| \Phi_k \rangle$ por el campo de radiación.

El problema molecular en ausencia de radiación no se discutirá. Se supone resuelto por espectroscopia de ultra-resolución o por cálculos ab-initio, o ambos, y en consecuencia, se conocen las energías moleculares E_k .

La interacción eléctrica entre pares de estados moleculares de una molécula aislada con el campo de radiación del láser se describe mediante la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$i \hbar \dot{|\Psi(t)\rangle} = \hat{H} |\Psi(t)\rangle \quad \text{III.2}$$

El Hamiltoniano molecular estará dado por

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \quad \text{III.3}$$

donde \hat{H}_1 es la interacción dipolar eléctrica

$$\hat{H}_1 = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} = |\mu_z| E_0 \cos \omega t \quad \text{III.4a}$$

$$\vec{\mu} = \sum_i e_i \vec{r}_i \quad \text{III.4b}$$

$$\vec{E} = \text{Re} \{ \vec{E}_0 e^{i\omega t} \} \quad \text{III.4c}$$

Esta descripción tiene implícita la validez de dos suposiciones. En primer lugar, se supone que el campo

eléctrico puede aproximarse por una onda circular clásica, (ec. III.4c). Esta aproximación resulta válida para el caso de la excitación del láser (número grande de fotones) y el corto tiempo de interacción [96]. En segundo término, se retiene solamente el término dipolar de la interacción eléctrica, (ec. III.4a). Esta aproximación vale para longitudes de onda mucho mayores que el tamaño molecular, condición que se satisface en la región IR.

Desarrollando al estado dependiente del tiempo $|\Psi(t)\rangle$ en la base de autoestados del Hamiltoniano no perturbado, \hat{H}_0 , (ec. III.1),

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_k b_k(t) |\Phi_k\rangle \quad \text{III.5}$$

se obtiene un conjunto de ecuaciones lineales para las amplitudes $b_k(t)$ [96]

$$i \dot{b}_m(t) = \omega_m b_m(t) + \cos \omega t \sum_k V_{mk} b_k(t) \quad \text{III.6}$$

En notación matricial la ec. III.6 se reduce a

$$i \dot{b} = [W + V \cos \omega t] b \quad \text{III.7}$$

con la matriz diagonal W que puede ser compleja

$$W_{kk} = \text{Re}(\omega_k) - i \gamma_k / 2 \quad \text{III.8}$$

si hay decaimiento monomolecular de un estado inestable al continuo o cuasi-continuo y, la matriz no diagonal V

$$V_{kj} = - \mu_{kj} E_0 / \hbar \quad \text{III.9}$$

$$\mu_{kj} = \langle \Phi_k | \vec{\mu} \cdot \vec{e}_z | \Phi_j \rangle \quad \text{III.10}$$

μ_{kj} es la componente z del momento dipolar de transición. Los elementos diagonales μ_{kk} son cero por razones de simetría si las $|\Phi_k\rangle$ tienen una paridad bien definida.

La solución de la ec. III.7 está dada formalmente por

$$b(t) = U(t, t_0) b(t_0) \quad \text{III.11}$$

U satisfice ($t_0 = 0$) [15]

$$U = L \exp (At) \quad \text{III.12}$$

donde A es una matriz independiente del tiempo y L es una matriz de Liapounoff que satisfice

$$L (t + 2\pi/w) = L (t) \quad \text{III.13}$$

Si bien la ec. III.12 establece la forma de la solución, encontrar una solución exacta resulta un problema extremadamente difícil, dado que no hay ningún método directo de hallar A y L [15].

III.2. APROXIMACION DE ONDA ROTANTE

Dada la dificultad para encontrar una solución analítica en un paso a la ecuación diferencial matricial III.7, se procederá a reducir el Hamiltoniano dependiente del tiempo a un Hamiltoniano independiente del tiempo, mediante una transformación aproximada. Sustituyendo en la ec. III.7 las amplitudes de la

representación de interacción [96]

$$c_k = b_k \exp(i\omega_k t) \quad \text{III.14}$$

y definiendo la matriz

$$D_{kj} = \omega_k - \omega_j - \omega \operatorname{sgn}(\omega_k - \omega_j) \quad \text{III.15}$$

donde $\operatorname{sgn}(\omega_k - \omega_j)$ es la función signo, resulta

$$i \dot{c}_k = \frac{1}{2} \sum_j V_{kj} c_j \exp(itD_{kj}) \{1 + \exp[2i\omega t \operatorname{sgn}(\omega_k - \omega_j)]\} \quad \text{III.16}$$

$$D_{kj} \ll \omega \quad \text{III.17}$$

$$V_{kj} \ll \omega \quad \text{III.18}$$

se puede despreciar el término de alta frecuencia y obtener la aproximación de onda rotante

$$i \dot{c}_k = \frac{1}{2} \sum_j V_{kj} c_j \exp(itD_{kj}) \quad \text{III.19}$$

En la mayoría de las condiciones experimentales usadas para estudiar moléculas pequeñas, las transiciones más intensas son cuasi-resonantes y tienen interacciones dipolares mucho menores que la energía del fotón del láser de CO₂; por lo tanto, la aproximación de onda rotante resulta en general excelente.

Introduciendo un esquema de niveles en el cual cada estado se caracteriza por un índice $n_k \geq 0$ [16],

$$\omega_k = \omega_0 + n_k \omega + x_k \quad \text{III.20}$$

$$-\omega/2 < x_k < +\omega/2 \quad \text{III.21}$$

$$D_{kj} = [n_k - n_j - \text{sgn}(\omega_k - \omega_j)] \omega + x_k - x_j \quad \text{III.22}$$

La ec. III.19 puede reescribirse

$$\begin{aligned}
i \dot{c}_k &= \frac{1}{2} \sum_{j, n_k - n_j = 1} V_{kj} c_j \exp [i(x_k - x_j)t] + \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{j, n_k - n_j = 0, 2, \dots} V_{kj} c_j \exp [i(x_k - x_j)t] \exp(\pm i\omega t) \\
&+ \text{términos con } \exp(\pm m i\omega t) \quad m = 2, 3, \dots \quad \text{III.23}
\end{aligned}$$

Como por definición $|x_k - x_j| \ll \omega$, podemos despreciar en la ec. III.23 los términos con $\exp(\pm m i\omega t)$, ($m = 1, 2, \dots$).

Transformando nuevamente las amplitudes a "amplitudes de la representación de resonancia"

$$a_k \exp(-ix_k t) c_k \quad \text{III.24}$$

obtenemos el resultado final [16]

$$i \dot{a} \left\{ X + \frac{1}{2} V \right\} a \quad \text{III.25}$$

donde $X_{kj} = \delta_{kj} x_k$, δ_{kj} = delta de Kronecker. La matriz $\{ X + 1/2 V \}$ puede considerarse como un "Hamiltoniano efectivo" independiente del tiempo del problema. La solución exacta de III.25 está dada por

$$a(t) = U(t, t_0) a(t_0) \quad \text{III.26}$$

$$U(t, t_0) = \exp [-i(t - t_0) (X + 1/2 V)] \quad \text{III.27}$$

Los vectores amplitud b y a están conectados por una transformación con una matriz unitaria y diagonal $S_{kk} = \exp (i k \omega t)$

$$a = S b \quad \text{III.28}$$

De manera que las poblaciones de los estados moleculares p_k pueden calcularse a partir de cualquiera de los dos vectores amplitud

$$p_k = |a_k|^2 = |b_k|^2 \quad \text{III.29}$$

En el caso de dos estados con la condición inicial $p_1(0) = 1$, la población del segundo resolviendo III.25 resulta

$$p_2(t) = \frac{V^2}{(D^2 + V^2)} \operatorname{sen}^2 \left[\frac{t}{2} (V^2 + D^2)^{1/2} \right]$$

III.30

Si los dos estados se encuentran aislados de cualquier otra perturbación, éstos retendrán su fase, y, su población oscilará con una frecuencia llamada "frecuencia de Rabi", w_R

$$w_R = (V^2 + D^2)^{1/2} = [(w - w_1/2)^2 + V^2]^{1/2}$$

III.31

y, una excitación con estas características, recibe el nombre de "excitación coherente". La amplitud y las poblaciones promedio en el tiempo corresponden a lorentzianas de ancho $2V$

$$\langle p_2(t) \rangle_{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{V^2}{(\omega - \omega_{12})^2 + V^2} \quad \text{III.32}$$

Este ancho recibe el nombre de "ensanchamiento por potencia". La ec. III.32 muestra que la excitación de estados con $D^2 \gg V^2$ puede ser despreciada. De manera que el "ensanchamiento por potencia" corresponde al rango de des-sintonía aceptado para que se produzca una transferencia significativa de población del nivel inferior al superior [11]. En sistemas con muchos estados, también se obtiene una dependencia temporal oscilatoria de las poblaciones de los estados como una consecuencia general del hecho de que U es una función exponencial de una matriz compleja. Si las frecuencias complejas contienen términos imaginarios de decaimiento grandes, el movimiento efectivo puede resultar no-oscilatorio.

Si bien la ec. III.25 puede resolverse mediante técnicas convencionales de matrices, para moléculas poliatómicas ésta no es una solución práctica debido al gran tamaño de las matrices de transición involucradas, por ejemplo, del orden de 10^4 para el ozono y 10^{10} para moléculas mayores como el SF_6 [15]. Por este motivo, se han desarrollado distintas aproximaciones para resolver

el problema.

III.3. APROXIMACION DEL "MODO EXCITADO"

Una forma de reducir la dimensionalidad del problema consiste en separar al modo (o a los modos) que interactúan directamente con la radiación del láser de todos los otros grados de libertad. Los modos que no interactúan con la radiación actúan como un reservorio de energía, o "baño térmico", que debido a su acoplamiento anarmónico con el modo excitado, permite la disipación de energía desde el modo resonante. De esta manera, se trata en forma coherente solamente al modo excitado, el cual se acopla al baño térmico por relajación intra o intermolecular.

Dividiendo a los estados moleculares en una base de estados $|s\rangle$ del modo excitado y una base de estados $|r\rangle$ correspondientes al reservorio, los elementos de la matriz densidad para todos los grados de libertad se caracterizan por un doble índice, $\rho_{sr;s'r'}$. Como el operador momento dipolar actúa solamente sobre los estados del modo excitado, $|s\rangle$, no sobre los del reservorio, $|r\rangle$, es posible definir una nueva matriz

densidad para el modo excitado, llamada "matriz densidad reducida", sumando sobre todos los estados r del reservorio

$$\rho_{ss'} = \sum_r \rho_{sr}; \quad \text{III.33}$$

La matriz densidad reducida dependerá del estado del reservorio.

Ecuaciones de movimiento para la matriz densidad reducida pueden deducirse a partir de la ecuación de movimiento exacta para la matriz densidad completa. Estas tienen en cuenta, por un lado, la excitación coherente del modo excitado a través de los niveles discretos, y por otro, la interacción con el reservorio representada por el decaimiento de la coherencia, la relajación hacia una distribución de equilibrio de las poblaciones y el corrimiento de frecuencia [11]. Pueden reescribirse en forma de un conjunto de ecuaciones de Bloch [11],

$$\frac{d\rho_{jj}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho, H]_{jj} + \sum_{k=j} \{ (1/T_1)_{j \leftarrow k} \rho_{kk} - (1/T_1)_{k \leftarrow j} \rho_{jj} \} \quad \text{III.34a}$$

$$\frac{d\rho_{jk}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho, H]_{jk} - [(1/T_2)_{jk} + i \Delta w_{jk}] \rho_{jk} \quad j \neq k \quad \text{III.34b}$$

que contienen tiempos de relajación T_1 y T_2 y el Hamiltoniano $H = H_0 + (a^\dagger + a) \alpha_{10} A \sin \omega t$ para el modo excitado H_0 y su interacción con el campo del láser. En estas ecuaciones ρ_{ii} son los elementos de la matriz densidad reducida, $(1/T_1)_{i \leftarrow j}$ representa la velocidad de transición del nivel j al nivel i del modo excitado debido a la relajación intramolecular, $(1/T_2)_{ij}$ representa la velocidad de desfase entre los niveles i y j , es decir la velocidad a la cual se pierde la coherencia de la excitación, y Δw_{ij} representa el corrimiento en la frecuencia de transición entre los niveles i y j introducido por el baño térmico.

Estas ecuaciones, sin embargo, no permiten calcular

velocidades de descomposición puesto que carecen de información sobre la energía total de la molécula, dado que, los elementos de la matriz densidad reducida se refieren exclusivamente al modo excitado. Además, los tiempos de relajación T_1 y T_2 dependen, en principio, tanto de la excitación del modo excitado como de la del baño térmico. Sin embargo, las ec. III.34 no incluyen el estado del baño térmico, de manera que, aunque fuera posible conocer la cantidad de energía transferida al baño térmico, no existe una manera a priori de realimentar esta información nuevamente al modo excitado en forma de valores modificados de T_1 y T_2 .

Incluyendo explícitamente la interacción entre el modo excitado y el baño térmico, Stone y Goodman [12] obtienen un conjunto de ecuaciones de Bloch generalizadas

$$\frac{d \langle \rho^{(1)} \rangle_{jj}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\langle \rho^{(1)} \rangle, H]_{jj} + \sum_{k=j}^{\infty} \left\{ \left(\frac{1}{T_1} \right)_{jk, 1-k+j} \langle \rho^{(1-k+j)} \rangle_{kk} - \left(\frac{1}{T_1} \right)_{kj, 1} \langle \rho^{(1)} \rangle_{jj} \right\} \quad \text{III.35a}$$

$$\frac{d(\rho^{(1)})_{jk}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho^{(1)}, H]_{jk} - \left\{ \frac{1}{T_2} \right\}_{jk, l}$$

$$i \Delta_{j1} - i \Delta_{k1} \} (\rho^{(1)})_{jk}$$

III.35b

donde $\rho^{(1)}$ es la matriz densidad reducida para moléculas con l cuantos en el baño térmico. Los procesos de relajación T_2 , tienden a desfazar la interacción coherente entre la molécula y el campo de radiación y son responsables de los anchos de línea ópticos de cada transición.

Desde el punto de vista de las ecuaciones de Bloch, la distinción entre la excitación coherente a través de los niveles discretos, y, la excitación incoherente a través del cuasi-continuo, está determinada por la diferencia entre la velocidad de desfase $1/T_2$ y la velocidad de transición radiativa dinámica dada por la frecuencia de Rabi efectiva $\omega_R = \alpha A / \hbar$. Cuando la velocidad de desfase $1/T_2$ es mayor que la velocidad de excitación (o frecuencia de Rabi), las poblaciones ρ_{ii} de la ec. III.35 pueden describirse adecuadamente mediante un conjunto de ecuaciones de velocidad [13]

$$\begin{aligned}
\frac{d n_{i, j}}{dt} &= w_{i, i-1}(j) (n_{i-1, j} - n_{i, j}) \\
&+ w_{i+1, i}(j) (n_{i+1, j} - n_{i, j}) \\
&- \frac{1}{T_1} \sum_{j'=0}^{i+j} (g_{j'} n_{i+j-j', j} - g_j n_{i, j})
\end{aligned}$$

III.36

donde el índice j' da cuenta del número de cuantos de excitación en el baño térmico. Transiciones inducidas por relajación intramolecular entre estados que tienen la misma excitación total (baño térmico + modo excitado) se describen mediante la velocidad de relajación $1/T_1$. g_j es una cantidad adimensional proporcional a la densidad de estados del baño a una energía correspondiente a j cuantos del láser.

El diagrama esquematizado en la figura III.1 permite [97] la visualización de la ec. III.36 mostrando el aumento de la excitación del modo excitado en la dirección vertical y el aumento de la excitación en el baño térmico en la dirección horizontal. Se supone que

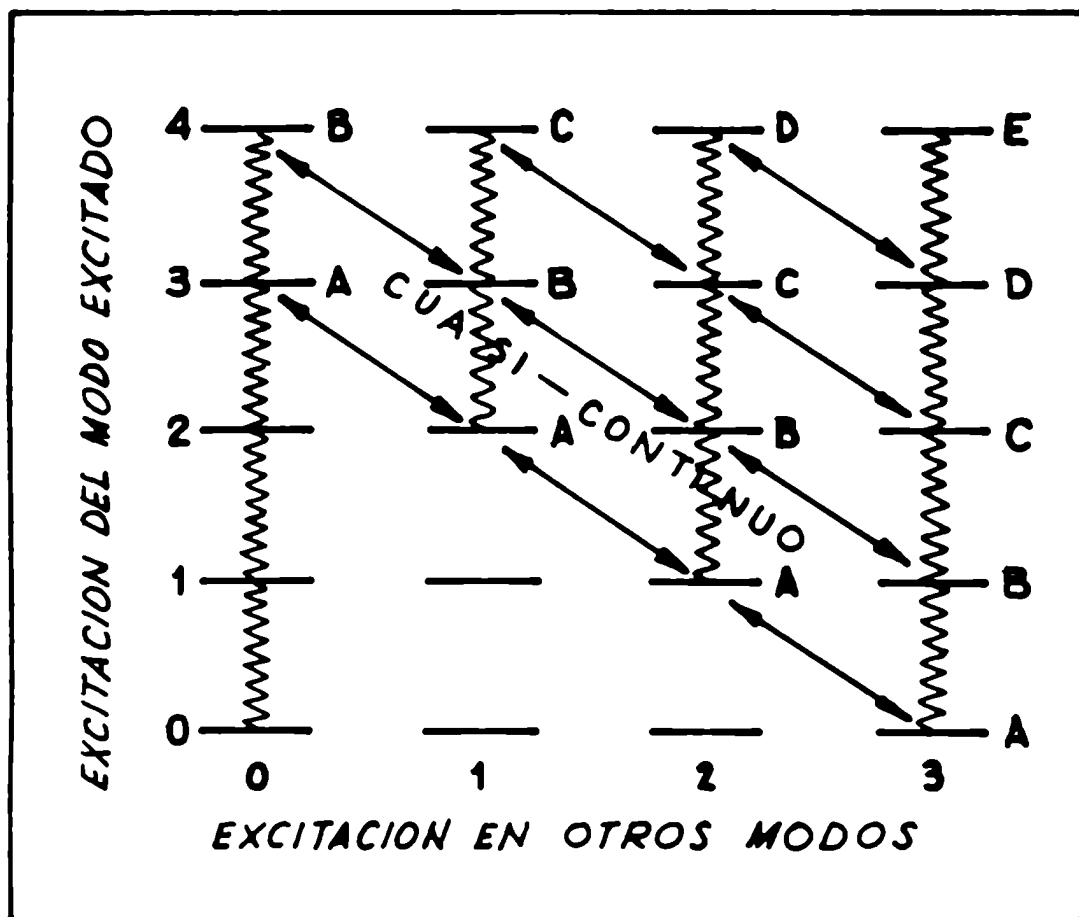


FIGURA III.1

Excitación del modo excitado y del baño térmico. Las líneas ondeadas indican transiciones radiativas hacia arriba y hacia abajo; las flechas diagonales indican transiciones intramoleculares T_1 entre estados del cuasi-continuo de la misma energía total.

el cuasi-continuo comienza a una energía total de 3 cuantos. Los procesos de relajación intramolecular T_1 conectan estados del cuasi-continuo de igual energía total (flechas diagonales) dentro de los grupos A, B, C, D, etc. pero las transiciones entre grupos sólo ocurren por procesos radiativos (líneas ondeadas). Si los tiempos de relajación T_1 son cortos respecto de otras escalas de tiempo del problema, se establecerá un rápido equilibrio entre estados de igual energía de cada grupo, o capa de energía, y las poblaciones de los estados individuales $n_{i,j}$ estarán relacionadas a la población total a esa energía N_{i+j} por factores estadísticos $S_k(i)$ [12]

$$n_{i,j} = S_{i+j}(i) N_{i+j} \quad \text{III.37a}$$

donde

$$S_k(i) = g_{k-i} / \sum_{l=0}^k g_l \quad \text{III.37b}$$

y g_l es la densidad de estados del baño térmico correspondiente a una energía de l cuantos del láser.

Reemplazando las expresiones III.37 en III.36 se obtiene una ecuación de velocidad

$$\frac{d N_k}{dt} + T_{k, k-1} N_{k-1} - T_{k-1, k} N_k + T_{k, k+1} N_{k+1} - T_{k+1, k} N_k \quad \text{III.38}$$

donde

$$T_{k, k-1} = \left(\sum_{i=1}^k w_{i, i-1} (k-i) g_{k-i} \right) / \sum_{l=0}^{k-1} g_l \quad \text{III.39}$$

$$T_{k-1, k} = \left(\sum_{i=1}^k w_{i, i-1} (k-i) g_{k-i} \right) / \sum_{l=0}^k g_l$$

En la ec. III.38, los términos de la relajación T_i se cancelan porque los procesos de relajación conservan la población total dentro de cada capa de energía (figura III.1). Las velocidades de transición radiativas $w_{i, i-1}$ en el cuasi-continuo se deducen de la ec. III.36

$$w_{i, i-1}(j) = \frac{\alpha_{i, j-1}^2 A^2}{2 \hbar^2} \frac{(1/T_2)_{i, i-1; j}}{(1/T_2)^2_{i, i-1; j} + d^2_{i, i-1}}$$

III.40

A es la amplitud del campo del láser, y se relaciona con la intensidad mediante $A = (8\pi I/c)^{1/2}$. $\alpha_{i, i-1}$ representa la intensidad de acoplamiento radiativo del modo excitado, $(1/T_2)_{i, i-1}$ representa el ensanchamiento de la transición y d la diferencia de frecuencias entre el láser y el modo excitado. Las velocidades de transición radiativa, $w_{i, i-1}(j)$, en III.40 corresponden al modo excitado a través de $\alpha_{i, i-1}$, pero también son funciones del estado del baño térmico j dado que, el ensanchamiento del nivel de energía $1/T_2$ y el corrimiento en frecuencia inducido por el baño contenido en d , dependen del estado del baño térmico. Combinando las ec. III.39 y III.40 la velocidad de transición radiativa puede reescribirse como

$$T_{k, k-1} = \frac{\langle \alpha^2 \rangle_{k, k-1} A^2}{2 \hbar^2} \frac{(1/T_2)_{i, i-1}}{(1/T_2)^2_{i, i-1} + d^2_{i, i-1}}$$

III.41

donde ahora α es el elemento de acoplamiento dipolar promediado sobre estados vibracionales de una misma energía, i

$$\langle \alpha^2 \rangle_{k, k-1} = \frac{\sum_{i=1}^k \alpha^2_{i, i-1} g_{k-i}}{\sum_{l=0}^{k-1} g_l} \quad \text{III.42}$$

Como $A^2 = 8\pi I/c$ y $T_{k, k-1} = I \bar{\sigma}_{i, i-1}$ donde I es la intensidad del láser resulta

$$\bar{\sigma}_{i, i-1} = \frac{4\pi}{h^2 c} \langle \alpha^2 \rangle_{i, i-1} \frac{(1/T_2)_{i, i-1}}{(1/T_2)^2_{i, i-1} + d^2_{i, i-1}}$$

III.43

donde $d = \omega - |\omega_i - \omega_{i-1}|$.

La suposición de la teoría RRKM de que la redistribución de energía vibracional es suficientemente rápida [98], es consistente con las condiciones para las poblaciones N_k , requeridas para deducir la ec III.38, básicamente velocidades de relajación $1/T_1$ rápidas. De modo que una manera más general de aplicar la teoría

RRKM, que no supone una distribución térmica entre las poblaciones N_k , es emplear constantes de decaimiento $2 \Gamma_k / \hbar$, para moléculas en el nivel energético k , correspondientes a las velocidades de decaimiento $k_a(E_k)$ calculadas en la teoría RRKM para moléculas energizadas con una energía E_k [12, 15, 98]. La velocidad total de decaimiento

$$k_{dec} = \sum_k N_k (2 \Gamma_k / \hbar) \quad \text{III.44}$$

será igual a la velocidad térmica RRKM sólo si las N_k están distribuidas térmicamente. Introduciendo las velocidades de descomposición RRKM en la ec III.38 obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{d N_k}{dt} &= I \sigma_{k, k-1} N_{k-1} - I \sigma_{k-1, k} N_k \\ &+ I \sigma_{k, k+1} N_{k+1} - I \sigma_{k+1, k} N_k \\ &= (2 \Gamma_k(\text{RRKM}) / \hbar) N_k \end{aligned} \quad \text{III.45}$$

La dependencia $\Gamma_{k+1,k}$ del grado de excitación, k , depende de los elementos de acoplamiento dipolar del modo excitado $\alpha_{k+1,k}$ y de las velocidades de relajación $(1/T_2)_{k+1,k}$ (ec. III.43).

Para la mayoría de las moléculas poliatómicas no se conocen los datos espectroscópicos sobre la dependencia de k de $\alpha_{k+1,k}$ y $(1/T_2)_{k+1,k}$, de modo que, los distintos modelos basados en la aproximación del modo excitado se diferencian por su manera de calcular las constantes de acoplamiento dipolar y los anchos de los niveles del modo resonante para una dada energía de la molécula.

La descripción detallada de los distintos modelos propuestos para el cálculo de estos parámetros está fuera de los propósitos de este trabajo, y por lo tanto, simplemente se mencionan algunos a modo de ejemplos.

Horsley et al. [97], consideran que el ancho de línea introducido por el desfase debido a la relajación T_2 es proporcional a $g_{tot} H^2 a_n$, donde $H a_n$ es un parámetro ajustable y g_{tot} es la densidad total de niveles. El cálculo de la densidad total de estados en base a la fórmula de Whitten - Rabinovitch [98]

conduce a incrementos astronómicos en los anchos de línea de moléculas medianas como el SF₆ al aumentar la energía. Estos, a su vez, se traducen en velocidades de excitación despreciables, y, en la subsecuente imposibilidad de obtener disociación, contraria a las experiencias.

Stone et al. [14], en su modelo del "intercambio restringido de cuantos" sugieren que para calcular los anchos de línea no se requiere la densidad total de estados, sino, sólo la densidad de aquellos estados que están fuertemente acoplados. Proponen que para calcular la intensidad del acoplamiento intramolecular dentro de cada capa de energía, es necesario tener en cuenta el hecho de que cada estado está fuertemente acoplado, mediante intercambios de uno o de unos pocos cuantos, a solamente una pequeña fracción de los estados cercanos, de manera que, el problema se reduce a un nuevo problema de conteo.

Bagratashvili et al. [99], considera que la velocidad de relajación del modo excitado al reservorio depende de la diferencia entre sus temperaturas vibracionales. Por otra parte, considera también que solamente aquellos modos directamente relacionados con

el modo excitado determinan las características de la excitación multifotónica de la molécula y, calcula el ancho de cada nivel del modo resonante en función de las constantes de anarmonicidad y de la densidad de estados resonantes.

Cuando la relajación T_1 es lenta comparada con la excitación radiativa, la matriz densidad molecular puede ser factorizada en dos partes no correlacionadas que describen al modo excitado y al baño térmico respectivamente. En este caso, debido al acoplamiento débil entre el modo excitado y el baño térmico, la excitación permanece en el modo resonante y el baño térmico permanece en su estado original. En este caso serían válidas las ecuaciones para la matriz densidad reducida pero las constantes de decaimiento unimolecular ya no podrían ser aproximadas por las de la teoría RRKM.

En el caso de despreciar totalmente la interacción con el reservorio, puede usarse una función de onda para describir la evolución del sistema mediante una excitación coherente de Rabi hasta el nivel vibracional excitado k , seguida por una transición por la Regla de Oro de Fermi de $N-k+1$ fotones al cuasi-continuo [100].

Los inconvenientes de esta aproximación, por un lado, radican en que no permite determinar directamente las poblaciones de los niveles de energía moleculares exactos, y, por otro, en que involucra cantidades no medibles directamente como el contenido energético y las poblaciones de los niveles del modo IR activo, los niveles energéticos y los momentos de transición del modo separable y los términos fenomenológicos, dependientes del modelo, de acoplamiento intramolecular.

III.4. APROXIMACION MECANICO - ESTADISTICA

Esta aproximación tiene en cuenta las funciones de onda exactas de toda la molécula. Agrupa a todos los estados de similar energía y con los mismos números cuánticos relevantes con respecto a las reglas de selección dipolar, N_k , en un mismo "nivel", K , y estudia la evolución temporal de las poblaciones de estos niveles. El problema queda limitado a la posibilidad de deducir un sistema de ecuaciones o ecuación maestra a partir de la ecuación de Schrödinger con un Hamiltoniano independiente del tiempo dada por la ec. III.25.

Si el número de estados N_k no es grande, vimos que

la ec. III.25 puede resolverse en forma exacta. Discutiremos, por lo tanto, las poblaciones de los niveles cuando N_k es grande

$$p_k \sum_k' p_k(K) \sum_{k=x+1}^{k=x+N_k} a_k(K) a_k^*(K) \quad \text{III.46}$$

donde \sum' se refiere a sumas sobre índices de estados en un nivel y, para los índices de los niveles se usan mayúsculas. De la ec. III.26 se obtiene

$$p_k(t) \sum_k' \left(\sum_J \sum_j' U_{kj} a_j(0) \right) \left(\sum_J \sum_j' U_{kj}^* a_j^*(0) \right) \quad \text{III.47a}$$

$$\sum_k' \sum_J \sum_j' |U_{kj}|^2 |a_j(0)|^2$$

$$+ \sum_k' \sum_l' \sum_{j \neq l} U_{kj} U_{kl}^* a_j(0) a_l^*(0)$$

III.47b

Los términos en el primer sumando de la ec. III.47b son necesariamente todos reales y no-negativos. Se supone que el estado en $t = 0$ se caracteriza por muchos $a_j(0)$ no nulos con fases "irregulares" no correlacionadas [16] y también muchos U_{kj} no nulos (acoplamiento suficientemente fuerte). Luego, la contribución del segundo sumando en la ec. III.47b es despreciable debido a cancelaciones. Por lo tanto, se tiene aproximadamente

$$p_k(t) \approx \sum_J \sum_j' \sum_k' |U_{kj}|^2 p_j(0) \quad \text{III.48}$$

En las experiencias reales sólo se puede medir la población total del nivel $p_J = \sum_j' p_j$. Por otro lado, puede suponerse que a $t = 0$ se tiene una distribución equiprobable

$$p_j(0) \approx N_J^{-1} p_J(0) \quad \text{III.49}$$

Reemplazando la ec. III.49 en la III.48 se obtiene

$$p_k(t) \approx \sum_J p_J(0) (N_J^{-1} \sum_j' \sum_k' |U_{kj}|^2) \quad \text{III.50a}$$

$$p_k(t) = \sum_J p_J(0) Y_{kJ}(t) \quad \text{III.50b}$$

o equivalentemente

$$p(t) = Y(t) p(0) \quad \text{III.51}$$

La matriz $Y(t)$ depende sólo de diferencias temporales como la $U(t)$, (ec. III.27), y satisface

$$Y(t_1 + t_2) = Y(t_2) Y(t_1) = Y(t_1) Y(t_2) \quad \text{III.52}$$

La única función que satisface la ec. III.52 es la función exponencial con K constante

$$Y(t) = \exp(Kt) \quad \text{III.53}$$

Diferenciando la ec. III.51 o la III.53 respecto del tiempo se obtiene la ecuación de Pauli

$$\dot{p}(t) = K p(t) \quad \text{III.54}$$

Expandiendo la función exponencial para tiempos cortos

$$Y = 1 + Kt + \dots \quad \text{III.55}$$

Por lo tanto, para los términos fuera de la diagonal de K se tiene

$$K_{kj} = t^{-1} \sum_j^{N-1} \sum_k^{N-1} |U_{kj}|^2 \quad \text{III.56}$$

Haciendo uso de la teoría de perturbaciones de primer orden y escribiendo $w_{kj} = x_{kk} - x_{jj}$ (ec. III.25) se obtiene [96]

$$|U_{kj}|^2 = 4 |H_{kj}|^2 w_{kj}^{-2} [\text{sen}(w_{kj}t/2)]^2 \quad \text{III.57}$$

Considerando que el espaciado en frecuencia promedio de los estados en cada nivel es δ_k , se pueden reemplazar de una manera standard las sumatorias por integración sobre un rango de frecuencias Δ que satisface

$$\Delta > 2 \pi / t$$

y obtener

$$\Gamma_{KJ} = 2 \pi \langle |H_{KJ}|^2 \rangle / \delta_K \quad \text{III.58}$$

donde $\langle |H_{KJ}|^2 \rangle$ representa el promedio del cuadrado del elemento de matriz de transición entre los niveles J y K.

Combinando las distintas condiciones dinámicas usadas además de las suposiciones sobre probabilidades se obtiene la ec. III.59 para el ancho de nivel efectivo, Δ , sobre el cual debe haber un acoplamiento fuerte [16]

$$\Delta \gg 4 \pi^2 \langle |H|^2 \rangle / \delta \quad \text{III.59a}$$

$$\Delta / \delta \gg 1 \quad \text{III.59b}$$

$$\langle |H| \rangle / \delta > 1 \quad \text{III.59c}$$

Esta situación se esquematiza en la figura III.2a.

El uso de la teoría de perturbaciones de primer orden es apropiado si todas las transiciones son permitidas en primer orden. Si son prohibidas, deben usarse expresiones de órdenes superiores.

En la deducción de la ecuación de Pauli, la suposición más importante es la concerniente a las "fases irregulares" para los elementos del vector de estado en la ec. III.47b que conduce a la ec. III.48. Si bien la demostración matemática de su validez para $\{X + V/2\}$ y $a(0)$ dados es difícil, la inspección de los valores posibles de los términos despreciados en la ec. III.47b, muestra que casi todos (entre infinitos) los problemas de la misma clase general que satisfacen ciertas condiciones dinámicas generales, se aproximan bien por la ec. III.51 [16]. Haciendo la misma suposición de probabilidades a distintos tiempos $0, t_1, t_2, \text{ etc.}$, se obtienen las ec. III.53 y III.54 (esenciales) y, finalmente, por teoría de perturbaciones la ec. III.58 (no esencial).

La ecuación de Pauli es aplicable con excitación coherente si, además de la suposición estadística de

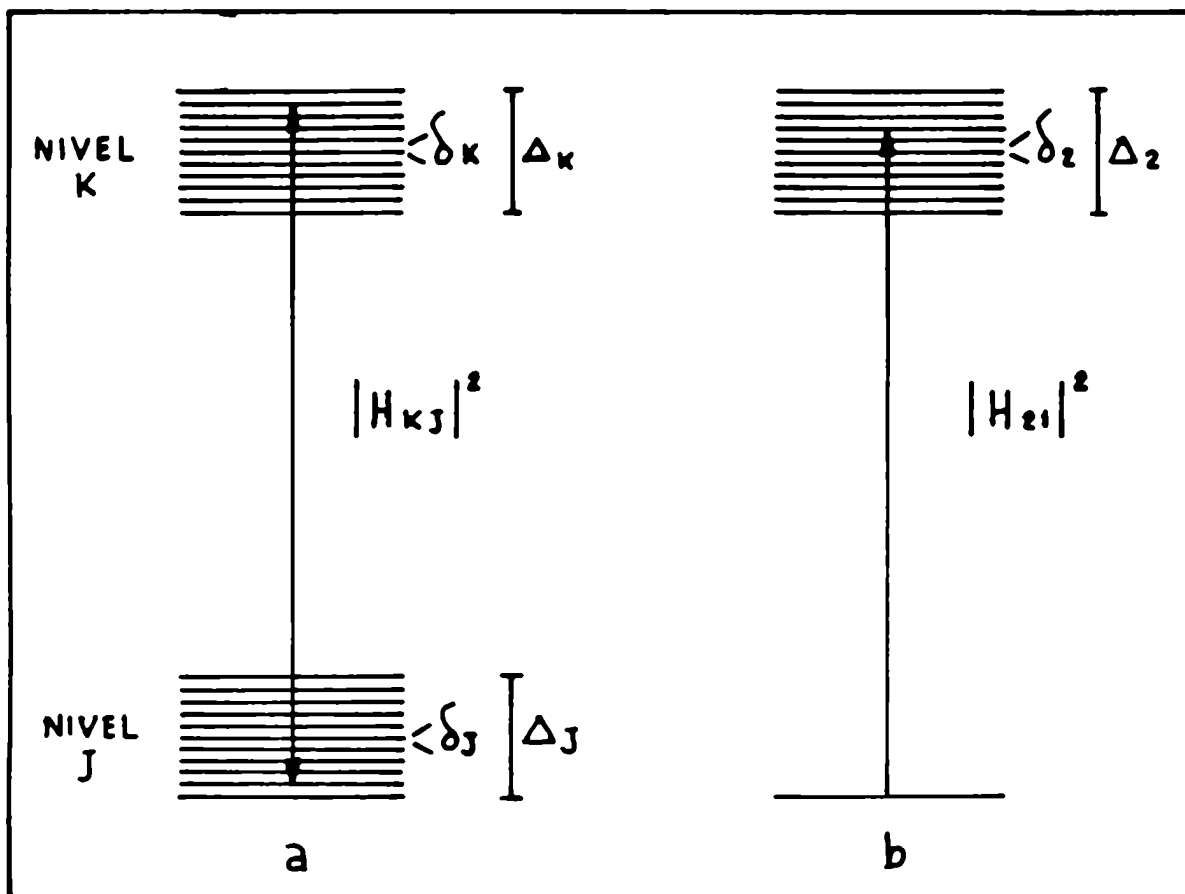


FIGURA III.2

a. Esquemmatización de las condiciones para la aplicación de la ecuación de Pauli. b. Esquemmatización de las condiciones para la aplicación de la Regla de Oro de Fermi.

fases irregulares, se satisfacen las condiciones de contorno dinámicas especificadas en la ec. III.59. Este caso se denomina caso B en la referencia 15. Las condiciones del caso B se cumplen a energías altas para muchas moléculas poliatómicas haciendo suposiciones razonables sobre Δ ($10^{11} - 10^{13}$ Hz, relacionados a las interacciones anarmónicas conocidas a partir de resonancias de Fermi de estados degenerados cercanos) y con los campos del láser relativamente débiles que conducen a $|H|$ en la región de GHz. De modo que para estas condiciones, la excitación multifotónica IR debe considerarse como una secuencia de varios pasos de excitación del "nivel 1" al "nivel 2", del "nivel 2" al "nivel 3", etc., donde cada paso de excitación se describe mediante una ecuación de Pauli.

Cuando el nivel inferior se caracteriza por un sólo estado y el nivel siguiente por varios estados muy cercanos, se obtiene un decaimiento irreversible de acuerdo con la Regla de Oro de Fermi [98]. Este caso corresponde al caso A de la referencia 15 y se ilustra en la figura III.2b. La condición III.59c debe reemplazarse por

$$|H_{12}| \ll \delta_1 \quad \text{III.60a}$$

$$|H_{12}| \gg \delta_2 \quad \text{III.60b}$$

La ec. III.60a conduce a estados iniciales únicos, efectivamente aislados, mientras que la ec. III.60b provee el "continuo" en el estado superior. El decaimiento exponencial del estado inicial se describe por la constante de velocidad

$$K_{21} = 2\pi \langle |H_{12}|^2 \rangle / \delta_2 \quad \text{III.61}$$

El aspecto mecánico estadístico de la ec. III.61 consiste en que ésta describe transiciones desde un estado a un grupo de estados moleculares y no a estados individuales dentro de este grupo.

Las condiciones para el caso A pueden ser satisfechas por muchas moléculas poliatómicas luego de la absorción de unos pocos cuantos del láser de CO₂.

La siguiente situación obvia, caso C, se aplica a intensidades de radiación bajas ($|H_{kj}|^2 \propto I$), en las cuales se tiene para el espaciamento de frecuencias de ambos niveles, J y K, conectados por el campo de

radiación

$$\langle |H_{KJ}| \rangle \ll \delta_{K1} \delta_J \quad \text{III.62}$$

El problema se divide entonces en varios problemas de dos estados que se comportan de acuerdo con la ec. III.30.

Aún cuando la intensidad de la radiación sea alta y se cumpla la ec. III.59c, la ecuación de Pauli puede no ser aplicable si la ec. III.59a no es válida. En la práctica, esto corresponde a una situación en la cual la densidad de estados efectivamente acoplados se concentra en un pequeño rango de frecuencias Δ . Aún cuando la cantidad de estados acoplados sea grande (ec. III.59b), el espectro de absorción vibracional puede mostrar una "línea" o banda de ancho Δ de absorción relativamente aguda, que puede satisfacer la condición para el caso D

$$|H_{KJ}| \gg \Delta \quad \text{III.63}$$

En los casos C y D las ecuaciones de velocidad no son lineales y dependen de la población inicial de los

niveles vibracionales.

Para las constantes de velocidad específica de la disociación puede usarse la teoría estadística de reacciones unimoleculares [15]

$$\langle k_i \rangle_{\Delta E} \quad k(E) \leq W(E) / h \rho(E) \quad \text{III.64}$$

donde $W(E)$ es el número total de canales de reacción dinámicamente accesibles y $\rho(E)$ es la densidad de estados moleculares metaestables.

En moléculas pequeñas que presentan embotellamiento en los primeros niveles debido a que las densidades de estados son bajas, la ecuación maestra o de Pauli puede no ser apropiada. En este caso, deberá usarse la ecuación maestra combinada con la ecuación de Schrödinger. Se resuelve primero la ecuación de Schrödinger III.25 hasta una energía en la cual puede aplicarse uno de los casos A - D, incluyéndose un término de decaimiento fenomenológico en el nivel superior. Se resuelve luego la ecuación maestra incluyendo un término de ganancia, correspondiente al término de pérdida de la parte oscilatoria en el primer

paso. De esta manera, el problema se divide en dos partes, cada una de las cuales se resuelve por separado usando solamente aproximaciones válidas en cada caso.

En principio, toda la información necesaria para decidir cual de los casos A - D se aplica y para el cálculo de los parámetros cinéticos relevantes (para dos niveles) el promedio del cuadrado del elemento de matriz de transición $\langle |H_{KJ}|^2 \rangle$, el rango de frecuencias sobre el cual la interacción es de ese orden o anchos de los niveles, Δ_K y Δ_J , y el promedio de separación en frecuencia entre estados en cada nivel, δ_K y δ_J , se encuentra en el espectro IR completo de la molécula bajo consideración. Esta información puede ser obtenida a partir de espectroscopia de alta resolución, cálculos ab-initio o modelos simples. En general, es necesario obtener mayor información sobre las siguientes cantidades

- i) El espaciamiento en frecuencia promedio de los estados vibro-rotacionales efectivamente acoplados a cada nivel de excitación y las funciones para los espaciamientos. En el rango del caso B, sólo los productos $\langle |H_{KJ}|^2 \rangle / \delta_K$ son necesarios [15]

ii) La intensidad de la banda integrada

$$G = \int \sigma(\nu) d \ln \nu \quad \text{III.65}$$

G es proporcional al momento de transición vibracional de la vibración fundamental excitada por el láser [16].

iii) La función de la forma de la banda vibracional o momentos de transición dipolar promediados sobre un pequeño rango de frecuencias Δw que contiene varias líneas de absorción $\langle |M_{ij}(w', w'')|^2 \rangle \Delta w$. La dependencia de $|M_{ij}|^2$ de w' y w'' no se conoce bien para moléculas poliatómicas.

Por último, cabe mencionar que si bien esta aproximación no contiene explícitamente a las velocidades de relajación intramolecular en las ecuaciones de velocidad de disociación, éstas se encuentran implícitas en las clasificaciones de los casos A - D [2]

El caso A corresponde a la transición desde el nivel discreto inferior, en el cual la relajación

intramolecular entre estados es lenta, al nivel superior del cuasi-continuo donde las velocidades de relajación entre estados son rápidas.

El caso B corresponde a transiciones entre dos niveles en los cuales las velocidades de relajación intramolecular entre estados de un nivel particular son rápidas.

El caso C es similar al B pero ahora las velocidades de relajación intramolecular entre estados en cada uno de los niveles son lentas.

El caso D corresponde a la transición entre dos niveles que tienen una rápida velocidad de relajación intramolecular no sólo entre estados dentro de los niveles sino también entre los dos niveles.

Si se satisfacen las condiciones de relajación intramolecular para los casos A y B, el modelo mecánico-estadístico y el modelo del modo excitado se reducen a una ecuación de velocidad lineal cuyas constantes de velocidad difieren, puesto que difieren las suposiciones iniciales de ambos modelos.

III.5. ECUACION DE VELOCIDAD

Ecuaciones de velocidad fenomenológicas han sido aplicadas con éxito a la descripción de procesos de disociación multifotónica IR de distintas sustancias [29, 101-103], aunque sin una fundamentación teórica justificada.

Tratamientos mecánico-estadísticos a partir de la teoría cuántica completa sujeta a ciertas condiciones justifican la aplicación de las ecuaciones de velocidad en moléculas grandes o con varios átomos pesados [2, 15, 16, 104-111]. Generalizaciones posteriores permiten la aplicación del tratamiento estadístico a sistemas moleculares pequeños [17-19, 111].

La formulación de una ecuación de velocidad que describe la disociación multifotónica IR de moléculas pequeñas considerada [19], divide a la energía vibracional de la molécula en "niveles" igualmente espaciados (generalmente el espaciamiento corresponde a un fotón del láser de CO₂). Cada nivel tiene una degeneración proporcional a la densidad de estados vibracionales a la energía media, y corresponde al promedio de la densidad de estados vibracionales entre

dos niveles adyacentes.

La evolución temporal de la población N_i , del nivel i , se describe por una ecuación de velocidad, ec. III.66, que tiene en cuenta solamente a los procesos de absorción y emisión estimulada de un solo fotón, de transferencia de energía $V - T$ por colisiones y de disociación unimolecular, esquematizados en la figura III.3.

$$\begin{aligned}
 \frac{d N_i (t)}{dt} &= I(t) [\sigma_{i,i-1} N_{i-1} - \sigma_{i,i+1} N_{i+1} \\
 &\quad - (\sigma_{i+1,i} + \sigma_{i-1,i}) N_i - w \sum_j P_{ij} N_j \\
 &\quad - w N_i - k_i N_i]
 \end{aligned}
 \tag{III.66}$$

La sección eficaz microscópica para la transición del nivel i al nivel $i+1$ por absorción de un fotón del láser, $\sigma_{i+1,i}$, está relacionada con la de emisión estimulada del nivel $i+1$ al i , $\sigma_{i,i+1}$, por balance detallado $\sigma_{i,i+1} = (g_i/g_{i+1}) \sigma_{i+1,i}$, donde g_i representa la degeneración o densidad total de estados

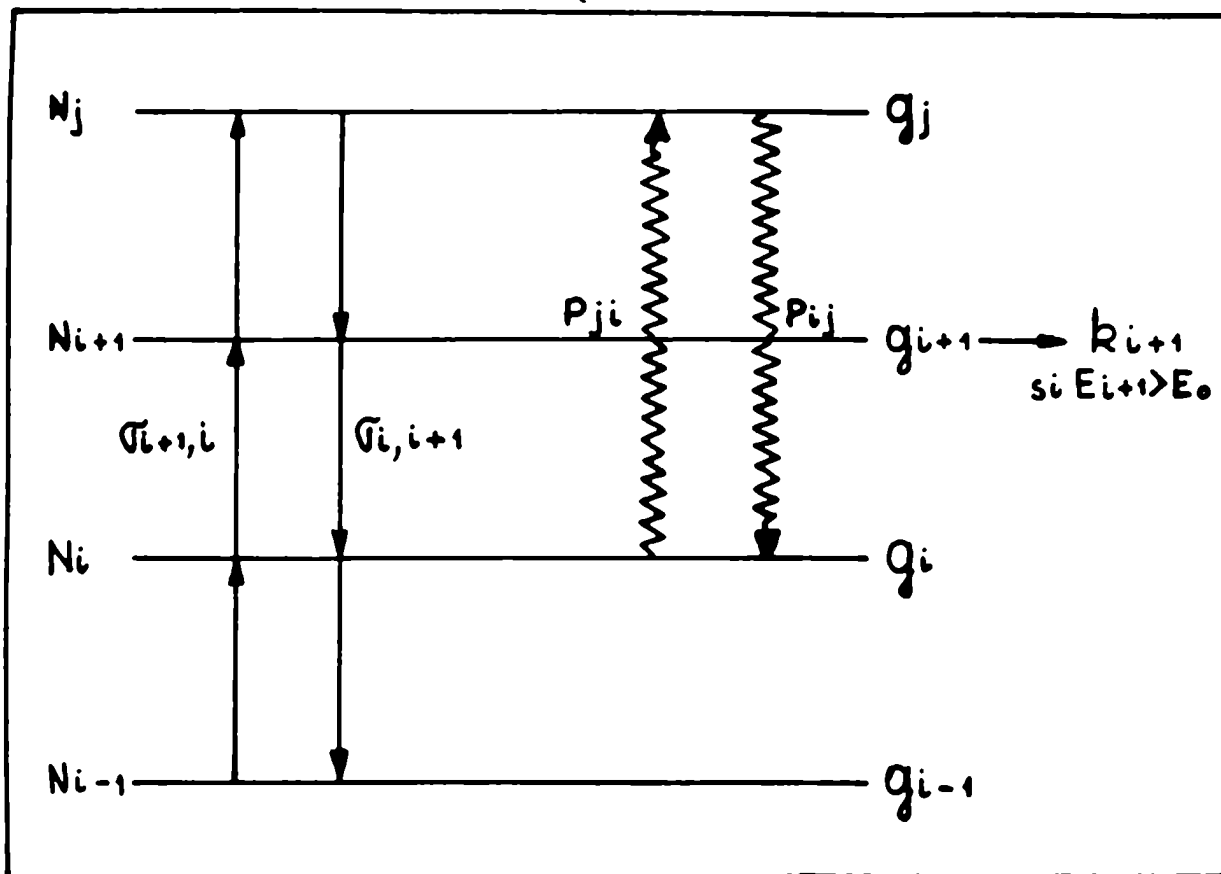


FIGURA III.3

Esquematzación de los procesos de absorción y emisión de un fotón, de transferencia V - T por colisiones y de disociación unimolecular.

vibracionales del nivel i . Dado que las densidades de estados crecen rápidamente con la energía, las velocidades de transición para la absorción y la emisión estimulada no serán iguales. Es importante aclarar acá que estas secciones eficaces de absorción no corresponden a secciones eficaces verdaderas entre estados, sino a transiciones entre niveles, cada uno de los cuales contiene muchos estados. La constante de velocidad de disociación unimolecular del nivel i , k_i , se calcula a partir de la teoría RRKM. La frecuencia colisional a la presión experimental es w , la probabilidad de transición por colisiones del nivel j al nivel i está dada por P_{ji} y, de la condición de completitud se tiene $\sum_i P_{ji} = 1$, o bien, $\sum_j P_{ji} N_j = N_i$. $I(t)$ es la intensidad del pulso del láser al tiempo t en unidades de fotones $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ y N es la concentración inicial de moléculas $N = \sum_{i=1}^m N_i(t=0)$.

La ec. III.67 describe la evolución temporal de la energía absorbida por molécula

$$\frac{d \langle n \rangle}{dt} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^m I(t) [\sigma_{i+1, i} - \sigma_{i-1, i}] N_i(t)$$

III.67

donde $[\sigma_{i+1,i} - \sigma_{i-1,i}]$ representa la sección eficaz de absorción neta por nivel vibracional. Integrando la ec. III.67 entre 0 y el tiempo de duración del pulso, t_p , se obtiene el número medio de fotones absorbidos por molécula

$$\langle n \rangle = \int_0^{t_p} \frac{d \langle n \rangle}{dt} dt \quad \text{III.68}$$

de manera que la sección eficaz de absorción de la radiación del láser a la fluencia Φ (J/cm^2), $\sigma_L(\Phi)$, está dada por

$$\sigma_L(\Phi) = \frac{\langle n \rangle h \nu}{\Phi} \quad \text{III.69}$$

La fracción de moléculas que reaccionó durante el pulso de longitud t_p , F_R , puede conocerse a partir de la fracción de moléculas que reaccionó al tiempo t , $F(t)$

$$\frac{d F(t)}{dt} = \frac{1}{N} \sum_{i>E_0}^m k_i N_i(t) \quad \text{III.70a}$$

$$F(t) = \int_0^t \frac{dF(t)}{dt} dt \quad \text{III.70b}$$

$$F_R = \int_0^t \frac{dF(t)}{dt} dt \quad \text{III.70c}$$

La fracción total de moléculas reaccionadas por pulso a tiempo ∞ , $F_R(\infty)$, es decir incluyendo efectos post-pulso, está dada por la ec. III.72

$$F_R^\infty = F_R + \frac{1}{N} \sum_{i>E_0}^m N_i(t_p) \quad \text{III.72}$$

donde el segundo término representa la fracción de moléculas que al finalizar el pulso se encuentra en niveles vibracionales por encima de la energía crítica de la reacción y que, eventualmente, en ausencia de

colisiones en el sistema, puede reaccionar.

La integración numérica de la ec. III.66 permite conocer las poblaciones moleculares en diferentes niveles de energía vibracional.

Las ec. III.66 - III.72 se aplican con éxito en el caso de moléculas grandes con constantes rotacionales pequeñas y bajos grados de simetría, en las cuales la estructura rotacional y la separación anarmónica no afectan de una manera importante al proceso de excitación multifotónica IR. Por el contrario, en moléculas pequeñas la baja densidad de estados en la región de niveles discretos, la estructura rotacional y el corrimiento anarmónico, afectan la excitación multifotónica IR produciendo un embotellamiento temprano de la absorción. En consecuencia, solamente una fracción, f , de moléculas participa en el proceso de absorción mientras que el resto de las moléculas, $(1-f)$, no interactúa con la radiación del láser.

El fraccionamiento rotacional se incluye en las ecuaciones de velocidad III.66 de modo que ahora la población N_i del nivel i que evoluciona en el tiempo está dada por [17]

$$N'_i \quad f_i(t) \quad N_i \quad \text{III.73}$$

La fracción de moléculas en resonancia con la radiación del láser depende de la intensidad de la radiación a través del ensanchamiento por potencia dado por la frecuencia de Rabi, ω_R ,

$$\omega_R = \frac{|\mu_{ij}|}{\hbar} \left(\frac{8 \pi I}{c} \right)^{1/2} \quad \text{III.74}$$

donde $|\mu_{ij}|$ es el momento de transición dipolar. Para cada valor de frecuencia ν_i comprendido en cada ancho de línea ω_T ,

$$\omega_T = \omega_L + \omega_R \quad \text{III.75}$$

donde ω_L es el ancho de línea del láser, se calcula la fracción de moléculas resonantes

$$\text{frac}(\nu_i) = \frac{g_i e^{-E_i/kT}}{Q_R} \quad \text{III.76}$$

donde Q_R se refiere a la función de partición rotacional a $T = 300 \text{ }^\circ\text{K}$.

La fracción total de moléculas resonantes se calcula a partir de datos espectroscópicos de la molécula como

$$f_i(t) = \sum \text{frac}(\nu_i) \quad \text{III.77}$$

Para un pulso gaussiano, a medida que la intensidad del pulso aumenta desde cero hasta su valor máximo, $f_i(t)$ también aumenta, debido al aumento de la frecuencia de Rabi. De manera que, con el transcurso del tiempo, nuevas moléculas se incorporan a las ya en resonancia con la frecuencia del láser. Durante el decaimiento de la intensidad, ocurre el proceso inverso.

Debido a que la sección eficaz de absorción de baja señal, medida por espectroscopia IR convencional, incluye la fracción de moléculas en resonancia con la radiación, es necesario definir una sección eficaz de absorción efectiva

$$\sigma^{ef_{i+1,i}} = \sigma_{i+1,i} / f_i(t) \quad \text{III.78}$$

que depende de la intensidad a través de $f_i(t)$. Como en la ecuación de velocidad la sección eficaz va multiplicada por N'_i , (ec. III.73), la velocidad de absorción resulta igual que cuando no se tiene en cuenta el fraccionamiento rotacional, pero la diferencia radica en la fracción de moléculas que puede ser excitada a niveles más altos.

Debido a la anarmonicidad, no todas las moléculas que llegan al primer nivel excitado por absorción de un fotón pueden pasar al segundo nivel vibracional excitado. Este efecto se incluye en las ecuaciones de velocidad dividiendo a la población del primer nivel excitado, ($v = 1$), en dos partes

1. La correspondiente a la distribución de Boltzmann inicial que puede absorber sin restricciones la radiación del láser.
2. La proveniente del nivel fundamental, ($v = 0$), por absorción de un fotón IR, que sólo puede absorber radiación si el ensanchamiento por potencia, (frecuencia de Rabi), compensa el corrimiento anarmónico, $\Delta\nu_{\text{anar}}$, y que, de lo contrario, queda embotellada.

De manera que, la población del primer nivel en condiciones de ser excitada a niveles superiores estará dada por

$$N'_2(t) = N_2(0) - f_2(t) N'_1(t) \quad \text{III.79}$$

donde

$$f_2(t) = \frac{\omega_L + \omega_R(t) - \Delta \omega_{\text{anar}}}{\omega_L + \omega_R(t)} \quad \text{III.80}$$

La ec. III.80 supone un ancho de línea rectangular en vez de un perfil gaussiano o lorentziano más realista, aproximación adecuada puesto que sólo afectaría el valor de $\Delta \omega_{\text{anar}}$ usado como parámetro ajustable [17].

El efecto de la relajación rotacional en el sistema se incluye calculando el número de moléculas que, como consecuencia de las colisiones, experimentan cambios en sus números cuánticos rotacionales y, en consecuencia, pueden absorber la radiación del láser.

En el nivel vibracional fundamental, la población

inicial de los niveles rotacionales, ($t = 0$), corresponde a la distribución de Boltzmann a la temperatura de la experiencia. A medida que transcurre el pulso, como consecuencia de las moléculas que pasan al primer nivel excitado por absorción de un fotón, se forma un hueco en la distribución rotacional del nivel vibracional fundamental, ya que, en ausencia de colisiones, no se puede restituir la distribución de Boltzmann en el sistema.

La velocidad de llenado del hueco rotacional por colisiones se incorpora al sistema de ecuaciones de velocidad III.66 a través de la ec. III.81 [18]

$$\frac{d N_1}{dt} = k_{rot} (N_1^* - N_1^{*eq}) N_T \quad \text{III.81}$$

En esta ecuación, k_{rot} es una constante de relajación para la velocidad de llenado del hueco rotacional, pero no necesariamente una constante de relajación verdadera. Para longitudes del pulso mayores que $1/k_{rot}$, todas las moléculas pueden cambiar sus estados rotacionales por colisiones durante el pulso. N_T es la densidad total de moléculas. N_1^* representa la población del nivel

fundamental no resonante con la radiación del láser y, $N_1^{*e_1}$ se refiere al mismo número en el caso de que se hubiera reestablecido una población de Boltzmann, o sea que $N_1^{*e_1} = [1 - f(t)] N_1$, donde N_1 es la población total del nivel vibracional fundamental. De manera que $N_1^* - N_1^{*e_1}$ representa el número de moléculas que como resultado de las colisiones puede repoblar los estados rotacionales vaciados por la excitación multifotónica.

A medida que transcurre el pulso, las moléculas que llegan por absorción de un fotón desde el nivel fundamental, no pueden seguir absorbiendo debido a la anarmonicidad; tampoco podrá hacerlo la población Boltzmann inicial ($t = 0$) de este nivel. En este caso, el rol de las colisiones es producir cambios en la energía rotacional del sistema de manera que la anarmonicidad pueda ser compensada. La velocidad con que entran en resonancia con la radiación del láser las moléculas del segundo nivel está dada por [18]

$$\frac{d N_2}{dt} = k_{rot} (N_2^* - N_2^R) N_T \quad \text{III.82}$$

donde N_2^* representa el número de moléculas que no puede

absorber la radiación del láser, en ausencia de colisiones, si el corrimiento anarmónico es mayor que el ensanchamiento por potencia de la transición y, N_2^R es el número de moléculas resonante con el campo del láser, aún en ausencia de colisiones, que se calcula a partir de la ec. III.80.

Acoplando las ecuaciones que tienen en cuenta el fraccionamiento rotacional y anarmónico y, las que remueven el embotellamiento rotacional y anarmónico, a las ecuaciones de velocidad III.66, se tiene una aproximación válida para describir los procesos de excitación y disociación multifotónica IR de moléculas pequeñas.

CAPITULO IV

**MODELADO DE LOS RESULTADOS
EXPERIMENTALES**

IV.1. EVALUACION DE LOS PARAMETROS PARA LA RESOLUCION DE LAS ECUACIONES DE VELOCIDAD

Se utilizó el modelo de ecuaciones de velocidad aplicable a la excitación y disociación multifotónica IR de moléculas pequeñas [17-19], descrito en III.5., para modelar los resultados experimentales de la absorción y disociación multifotónica IR del CDCl_3 que se discutieron en el capítulo II.

IV.1.A CONSTANTES DE VELOCIDAD DE DISOCIACION

Las constantes de velocidad estadísticas de decaimiento unimolecular, k_i , se calcularon a partir de la teoría RRKM [98,101]

$$k_i = \frac{1}{\Delta E} \int_{E_i}^{E_i + E} k_a(Ev^*) \, dE v^* \quad k_a(E_i + \Delta E/2)$$

IV.1

donde los parámetros con asterisco se refieren a moléculas energizadas, es decir, aquellas con energía

suficiente para experimentar una reacción unimolecular. La función $k_a(E_{v^*})$ se calcula a partir de consideraciones estadísticas sobre la velocidad a la cual las moléculas energizadas pasan por un complejo activado

$$k_a(E_{v^*}) = \frac{L^\ddagger Q_1^\ddagger}{h N^*(E_{v^*}) Q_1} \sum_{E_{v^+}=0}^{E_{v^+}} P(E_{v^+}) \quad \text{IV.2}$$

L^\ddagger es el factor de peso estadístico o degeneración del paso de reacción, Q_1^\ddagger y Q_1 son las funciones de partición rotacionales del complejo activado y de la molécula, respectivamente, y,

$$\sum_{E_{v^+}=0}^{E_{v^+}} P(E_{v^+}) = \int_{E_{v^+}=0}^{E_{v^+}} N^+(E_{v^+}) dE_{v^+} \quad \text{IV.3}$$

representa la densidad de estados vibracionales a la energía E_{v^+} que se discutirá en IV.1.B.

La energía interna del complejo activado está dada

por

E_{v^+} E_{v^*} E_0 IV.4

donde E_0 es la barrera energética entre reactivos y productos.

Los valores de los parámetros usados para la determinación de las constantes de velocidad RRKM [75] se muestran en la tabla IV.1. Se supone que los momentos de inercia de la molécula y del complejo activado son iguales.

Las constantes de velocidad calculadas, k_i , se grafican en la figura IV.1.

IV.1.B DENSIDAD DE ESTADOS VIBRACIONALES

La densidad de estados vibracionales del CDCl_3 se calculó considerando el modelo del oscilador armónico, para la energía vibracional y usando las frecuencias vibracionales de la tabla IV.1. Se usó un método exacto de conteo, cada 10 cm^{-1} , hasta una energía

TABLA IV.1

	MOLECULA	COMPLEJO ACTIVADO
Frecuencias vibracionales	2265(1)	2265(1)
(degeneración) [cm ⁻¹]	658(1)	658(1)
	364(1)	364(1)
	914(2)	914(1)
	747(2)	747(2)
	259(2)	159(2)
Factor pre-exponencial, A		10 ^{14.3}
E ₀		62
L [‡]		1
Q ₁ [‡] /Q ₁		1

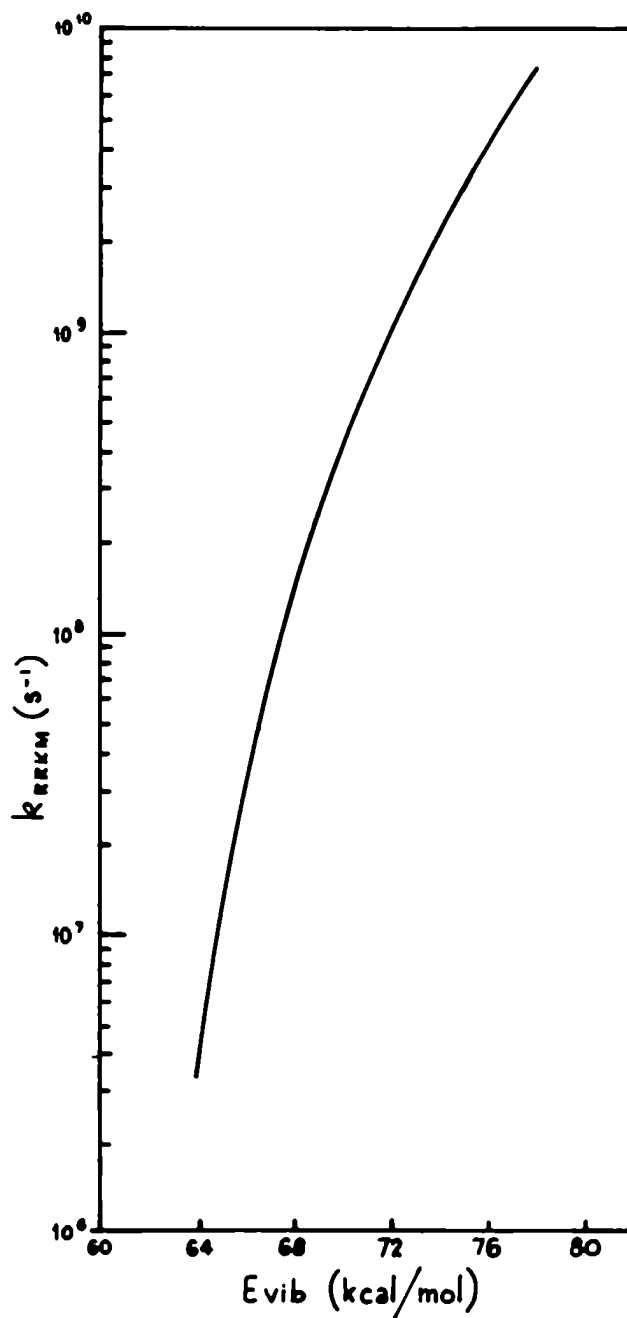


FIGURA IV.1

Constantes de velocidad de disociación unimolecular RRKM vs energía vibracional molecular.

correspondiente a 5 fotones del láser de CO₂.

Para energías mayores, la región de energía vibracional se divide en "niveles" igualmente espaciados. Cada nivel tiene una degeneración proporcional a la densidad de estados vibracionales a la energía media. Esta degeneración, g_i , resulta el promedio de la densidad de estados vibracionales dentro del espacio entre dos niveles adyacentes, y está dada por la función

$$g_i = \int_{E_i}^{E_i + \Delta E} N(E_v) d(E_v) \approx N \left(E_i + \frac{1}{2} \Delta E \right) \Delta E$$

IV.5

$N(E_v)$ es la densidad de estados vibracionales a la energía E_v y se calculó usando la aproximación de Haarhoff [98].

La densidad de estados correspondiente a una separación entre niveles igual a la energía de un fotón del láser de CO₂ (916 cm⁻¹) se muestra en la figura IV.2.

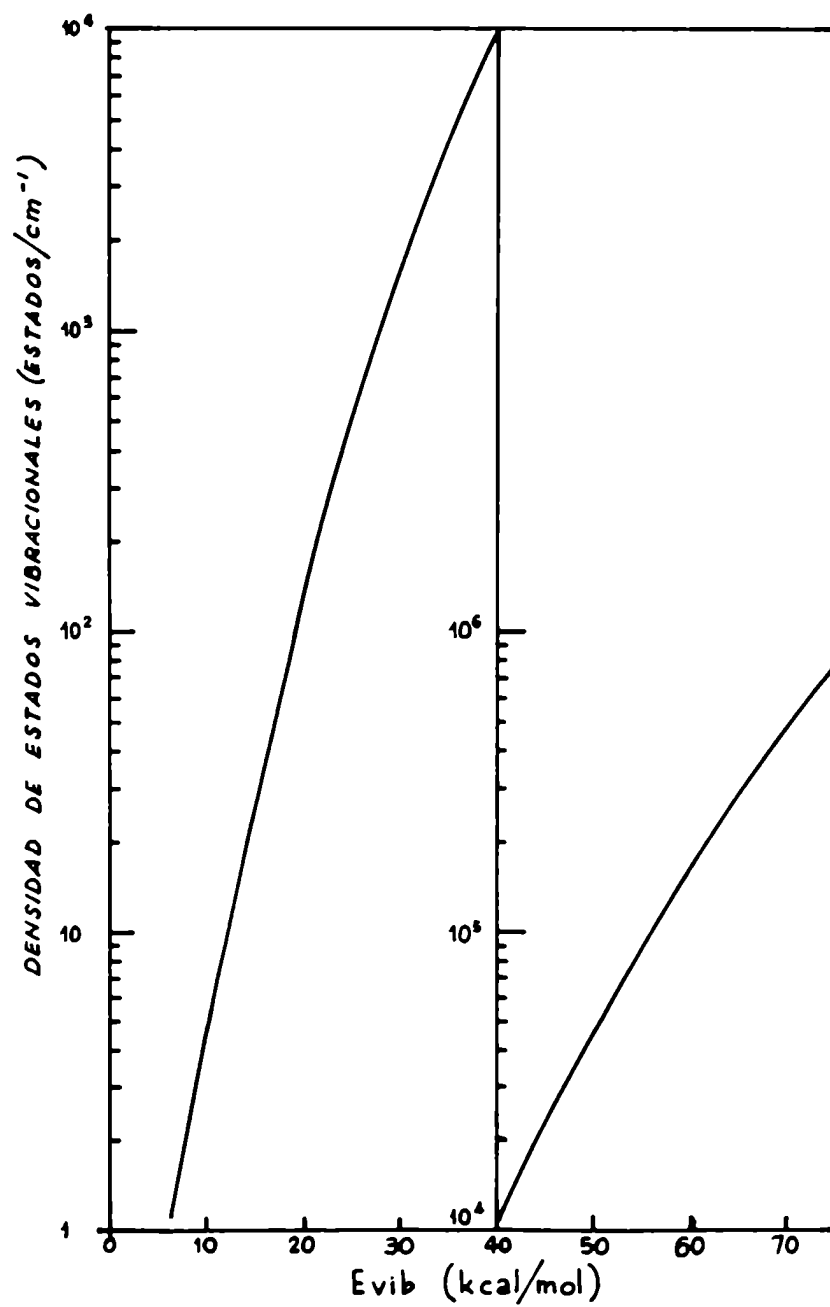


FIGURA IV.2

Densidad de estados vibracionales del CDCl_3 .

IV.1.C PROBABILIDAD DE TRANSICION COLISIONAL, P_{ij} , Y FRECUENCIA ENTRE COLISIONES, w

En los capítulos II y III se vio que al aumentar la presión por encima del valor correspondiente al llenado del hueco rotacional, los procesos de desactivación vibracional se hacen más importantes y comienzan a competir con la excitación radiativa de las moléculas.

La desactivación colisional de moléculas excitadas en general ocurre de a pasos, resultando en un mecanismo en cascada. La energía media transferida por colisión, $\langle \Delta E \rangle$, es el resultado neto de promediar transiciones colisionales hacia arriba y hacia abajo de la escalera vibracional. Las transiciones hacia arriba se relacionan con las transiciones hacia abajo por balance detallado. De manera que, en general, se discute la energía transferida en términos de $\langle \Delta E \rangle_d$, la energía media transferida en colisiones desactivantes.

Para poder determinar $\langle \Delta E \rangle_d$, es necesario postular un modelo para la probabilidad de transición colisional P_{ij} .

Se han propuesto para P_{ij} distintas formas

funcionales, en las cuales se transfieren pequeñas cantidades o grandes cantidades de energía con mayor probabilidad [2,101,107-109,112-119].

Según el modelo "exponencial" [2,107,108,112], la transferencia de pequeñas cantidades de energía por colisiones es más probable

$$P_{ij} = C \exp(-\Delta E / \langle \Delta E \rangle_a) \quad \text{IV.6}$$

donde ΔE es la diferencia de energía entre E_i y E_j y C es una constante que se determina por normalización. El modelo exponencial parece ser más apropiado para colisionantes ineficientes.

Para colisionantes más eficientes, el modelo "exponencial inverso" [107,108] hace más probable la transferencia de grandes cantidades de energía

$$P_{ij} = C \exp[3 - 2 \Delta E / \langle \Delta E \rangle_a] \quad \text{IV.7}$$

El modelo "escalonado" [2,101,108], en el cual la transferencia de grandes cantidades de energía es más

probable que la de pequeñas cantidades, también se aplica a colisionantes efectivos

$$P_{ij} = 1 - P_{ji} \quad \text{para } i - j = \langle \Delta E \rangle_d \quad \text{IV.8a}$$

$$P_{ij} = 0 \quad \text{para } i - j \neq \langle \Delta E \rangle_d \quad \text{IV.8b}$$

Estas funciones son arbitrarias y, en general, los resultados usando los distintos modelos no difieren demasiado [107,108]. Estas consideraciones junto con consideraciones de requerimientos de computación llevaron a usar el modelo "escalonado", (ec. IV.8), en este trabajo. Las transiciones hacia arriba se calculan a partir del balance detallado

$$P_{ji} = \frac{g_j}{g_i} \exp(-\Delta E / kT) P_{ij} \quad \text{IV.9}$$

y de la condición de completitud

$$\sum_i P_{ij} = 1 \quad \text{IV.10}$$

La frecuencia de colisiones de Lennard-Jones se calcula a partir de la fórmula [107,120-122]

$$Z_{L-J} = \sigma_{A-M}^2 \Omega^{(2,2)}_{A-M}(T^*) \sqrt{\frac{8 \pi R T}{\mu_{A-M}}} M \frac{\text{col.}}{\text{s}}$$

IV.11

donde R es la constante universal de los gases, R 8,3143 x 10⁷ erg °K mol⁻¹, y μ_{A-M} es la masa molar reducida de las moléculas reaccionantes A y el gas agregado M

$$\frac{1}{\mu_{A-M}} = \frac{1}{PM(A)} + \frac{1}{PM(M)} \quad \text{g / mol} \quad \text{IV.12}$$

donde PM se refiere al peso molecular. El diámetro de colisiones de Lennard-Jones [120]

$$\sigma_{A-M} = \frac{\sigma_A + \sigma_M}{2} \times 10^{-8} \text{ cm} \quad \text{IV.13}$$

La integral de colisiones reducida $\Omega^{(2,2)}(T^*)$ se

calcula a partir de la temperatura reducida [120]

$$T^* = \frac{k T}{\epsilon_{A-M}} \quad \text{IV.14}$$

donde k es la constante de Boltzmann y ϵ_{A-M} es la profundidad del pozo de potencial de Lennard-Jones

$$\epsilon_{A-M} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_M} \quad \text{IV.15}$$

M es la densidad de moléculas de gas agregado

$$M = \frac{N_A P}{7,5 \times 10^{-4} R T} \quad \text{moléculas / cm}^3 \quad \text{IV.16}$$

donde N_A es el número de Avogadro y P es la presión en torr.

De las ec. IV.11 y IV.16 resulta

$$Z_{L-J} = 4,414 \times 10^7 \frac{\sigma_{A-M}^2 \Omega^{(2,2)}_{A-M}(T^*)}{[\mu_{A-M} T]^{1/2}} \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$$

IV.17

con $[\sigma_{A-M}] = \text{cm}$.

Los parámetros de Lennard-Jones se obtuvieron de la referencia 120 para el Ar y de la 123 para el cloroformo, y se muestran en la tabla IV.2.

TABLA IV.2

	$\sigma(\text{\AA})$	$\epsilon/k(^{\circ}\text{K})$	T^*	$\Omega^{(2,2)}(T^*)$
CHCl ₃	5,31	355	0,845	1,7417
Ar	3,42	124	1,44	1,337
Xe	4,055	229	1,05	1,549

De la ec. IV.17 con los valores de la tabla IV.2 se obtiene

$$Z [\text{CDCl}_3 - \text{CDCl}_3] = 1,620 \times 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \quad \text{IV.18a}$$

$$Z [\text{CDCl}_3 - \text{Ar}] \quad 1,189 \times 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \quad \text{IV.18b}$$

$$Z [\text{CDCl}_3 - \text{Xe}] \quad 1,093 \times 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \quad \text{IV.18c}$$

y la frecuencia entre colisiones w estará dada por la ec. IV.19

$$w \quad Z P(\text{torr}) \quad \text{s}^{-1} \quad \text{IV.19}$$

IV.1.D PULSO DEL LASER

La intensidad del pulso del láser se simuló mediante una función gaussiana

$$I(t) \quad A_1 \exp \frac{[-(t - t_1)^2]}{c_1} \quad \text{IV.20}$$

con $A_1 \quad 5,619 \times 10^{17} \text{ fotones cm}^{-2} \text{ ns}^{-1}$

$t_1 \quad 90 \text{ ns}$

$c_1 \quad 3 \times 10^3 \text{ ns.}$

IV.1.E FRECUENCIA DE RABI

El ensanchamiento por potencia o frecuencia de Rabi, ω_R , se calcula a partir del momento de transición dipolar y del campo eléctrico de la radiación del láser

$$\omega_R = \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{E}}{\hbar} \quad \text{IV.21}$$

El campo eléctrico, a su vez, se relaciona con la intensidad de la radiación, mediante

$$I = \frac{c}{4\pi} |E|^2 \quad \text{IV.22}$$

Reemplazando en IV.21 y teniendo en cuenta las unidades, resulta

$$\omega_R = 1,38 \times 10^7 \sqrt{I} \text{ (unm)} \text{ s}^{-1} \quad \text{IV.23a}$$

$$4,60 \times 10^{-4} \sqrt{I} \text{ (unm)} \text{ cm}^{-1} \quad \text{IV.23b}$$

cuando $|\mu_{nm}|$ e I están dados en Debye y W/cm^2 , respectivamente.

El momento de transición dipolar, μ_{nm} , se relaciona con el coeficiente de absorción integrada, A , a través de [124]

$$A = \frac{8 \pi^3 N_T}{3 h c} \nu_{nm} |\mu_{nm}|^2 \quad \text{IV.24a}$$

donde ν_{nm} es el centro de la banda de absorción y N_T la concentración; o bien,

$$|\mu_{nm}|^2 = \frac{3 h c}{8 \pi^3 \nu_{nm}} A \quad \text{esu}^2\text{-cm}^2 \quad \text{IV.24b}$$

De la ley de Beer, la sección eficaz de absorción, σ_{exp} , está dada por

$$\sigma_{exp}(\nu) = \frac{1}{N_T L} \ln \frac{I}{I_0}$$

IV.25a

$$\sigma_{\text{exp}}(\nu) = \frac{1}{Nt L} \ln T \quad \frac{\text{cm}^2}{\text{molécula}}$$

IV.25b

donde $T = I / I_0$ es la transmitancia.

En general, una banda de absorción para una dada transición se extiende sobre un rango de frecuencias, de manera que, la intensidad total de la banda se obtiene a partir del coeficiente de absorción integrada, A,

$$A = \int_{\Delta\nu} \sigma(\nu) d\nu = \frac{1}{Nt L} \int_{\Delta\nu} \ln T d\nu \quad \text{IV.26}$$

En el caso de irradiación en el centro de la banda, el coeficiente de absorción integrada se calcula considerando que la banda es un triángulo de base $\Delta\nu$, correspondiente al ancho de la base del espectro IR, y altura σ_{exp} , la sección eficaz de absorción en el centro de la banda

$$A = \frac{\sigma_{\text{exp}} \times \Delta \nu}{2} \quad \text{cm molécula}^{-1} \quad \text{IV.27}$$

si las unidades de σ_{exp} y $\Delta \nu$ son $\text{cm}^2 \text{molécula}^{-1}$ y cm^{-1} , respectivamente.

Para la banda de 914 cm^{-1} del CDCl_3 , tomando $\Delta \nu = 60 \text{ cm}^{-1}$ se obtiene

$$|\mu_{\text{nm}}| = 2,4396 \times 10^{-19} \quad \text{esu-cm}$$

IV.28

$$0,244 \quad \text{Debye.}$$

De manera que, el ensanchamiento por potencia de la banda de 914 cm^{-1} del CDCl_3 estará dado por

$$w_R = 4,60 \times 10^{-4} \times 0,244 \times I^{1/2} \quad \text{cm}^{-1}$$

IV.29

$$1,123 \times 10^{-4} [I(\text{W/cm}^2)]^{1/2} \quad \text{cm}^{-1}$$

O sea, $w_R = 0,112 \text{ cm}^{-1}$ para un pulso de $1 \text{ MW} / \text{cm}^2$.

IV.1.F ESPECTRO IR DEL CDCl_3

El espectro de absorción IR del modo ν_4 del CDCl_3 , 914 cm^{-1} , se calculó a partir de un programa para bandas perpendiculares de trompos simétricos desarrollado en la referencia 19.

Para este tipo de bandas, las reglas de selección son

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

IV.30

$$\Delta K = \pm 1$$

La intensidad de una banda de transición es proporcional a [76]:

$$I \approx C A_{KJ} \nu g_{KJ} e^{-[F(K,J) hc / kT]} \quad \text{IV.31}$$

donde C es una constante independiente de K y de J pero dependiente de la transición vibracional, g_{KJ} es el peso estadístico, y, A_{KJ} es proporcional al cuadrado del

momento de transición $\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2$ sumado sobre todas las orientaciones de J

$$A_{KJ} \frac{(J + 2 \pm K) (J + 1 \pm K)}{(J + 1) (2J + 1)} \quad \text{para } \Delta J \quad + 1$$

IV.32a

$$A_{KJ} \frac{(J + 1 \pm K) (J \mp K)}{J (J + 1)} \quad \text{para } \Delta J \quad 0$$

IV.32b

$$A_{KJ} \frac{(J - 1 \mp K) (J \mp K)}{J (2J + 1)} \quad \text{para } \Delta J \quad - 1$$

IV.32c

donde el signo superior se refiere a $\Delta K = + 1$, el inferior a $\Delta K = - 1$ y, K y J se refieren al estado de menor energía. Para $K = 0$ y $\Delta K = + 1$, los valores de A_{KJ} dados por la ec. IV.32 deben multiplicarse por 2 para tener en cuenta que el peso estadístico para $K = 0$ es la mitad del correspondiente a $K \neq 0$.

El término de la energía $F(K, J)$ está dado por

$$F(K, J) = B J(J + 1) + (A - B) K^2 - D_J J^2 (J + 1)^2 - D_{KJ} J(J + 1) K^2 - D_K K^4 + A \left\{ \begin{matrix} i \\ K \end{matrix} \right.$$

IV.33

donde A y B son las constantes rotacionales, D_J , D_{KJ} y D_K las constantes de distorsión centrífuga debidas a la interacción entre la rotación y la vibración, y, $\left\{ \begin{matrix} i \\ K \end{matrix} \right.$ es la constante del momento angular de vibración o de Coriolis. En este término, el signo $-$ se aplica si el momento angular vibracional tiene la misma dirección que el momento angular rotacional, y el signo $+$ se aplica si tienen direcciones opuestas.

Una banda perpendicular con $\Delta K = \pm 1$ consiste en un número de sub-bandas cuyos centros no coinciden. La superposición de sub-bandas correspondientes a los distintos valores de K que ocurren a temperatura ambiente da la banda perpendicular completa. Las frecuencias de las líneas centrales de las sub-bandas están dadas por [76, 125]

$$\begin{aligned}
\nu_0^{QK} & \quad \nu_0 & [A' (1 - 2 \zeta_i) - B'] & \pm \\
& & \pm 2 [A' (1 - \zeta_i) - B'] K & + \\
& & + [(A' - B') - (A'' - B'')] K^2 & \quad \text{IV. 34}
\end{aligned}$$

donde el signo + en el tercer término se refiere a $\Delta K = + 1$ y el signo - a $\Delta K = - 1$. A su vez, las frecuencias de las ramas $Q(\Delta J = 0)$, $P(\Delta J = - 1)$ y $R(\Delta J = + 1)$ se expresan [125]

$$\nu^Q \quad \nu_0^{QK} \quad (B' - B'') J (J + 1) \quad \Delta J = 0 \quad \text{IV. 35a}$$

$$\nu^P \quad \nu_0^{QK} \quad (B' + B'') J \quad (B' - B'') J^2 \quad \Delta J = - 1 \quad \text{IV. 35b}$$

$$\nu^R \quad \nu_0^{QK} \quad (B' + B'') (J + 1) \quad (B' - B'') (J + 1)^2 \quad \Delta J = + 1 \quad \text{IV. 35c}$$

Los términos con prima se refieren al nivel excitado y los que tienen doble prima al fundamental.

La banda se divide en N bloques, según el incremento de frecuencias que se elija para recorrer el rango de frecuencias de la misma. A partir de las reglas de selección ec. IV.30 y de las ec. IV.34 y IV.35 se calculan las frecuencias de las transiciones permitidas. Para cada frecuencia, la intensidad de la línea de absorción se calcula de las ec. IV.31 - IV.33.

Cada línea de absorción obtenida, se transforma en una banda de absorción de forma gaussiana de área igual a la intensidad de la línea y de ancho a la altura mitad igual al doble de la resolución deseada mediante las ec. IV.36 y IV.37

$$A(\nu) = \frac{I}{b^2} \exp \left[- \frac{\ln 2}{b^2} (\nu - \nu_0)^2 \right] \quad \text{IV.36}$$

y

$$\int_{\Delta\nu} A(\nu) g \, d\nu = \frac{\sqrt{\pi} b^2}{\ln 2} I \quad \text{IV.37}$$

donde I es la intensidad de la línea, b es la resolución (ancho de la ranura) y ν_0 es la frecuencia de la línea.

La intensidad de cada bloque se obtiene sumando los valores de las funciones gaussianas correspondientes a las líneas dentro del mismo.

Finalmente, el contorno rotacional se normaliza al valor de la intensidad en el máximo.

De esta manera, se reprodujo el espectro de la banda de 914 cm^{-1} del CDCl_3 , figura IV.3, a partir de los datos espectroscópicos [81] tabulados en la tabla IV.3.

IV.1.G FRACCION DE MOLECULAS RESONANTE CON LA RADIACION

A partir de los datos del espectro de absorción IR calculado, la fracción de moléculas resonante para distintos anchos de línea, (ec. III.75), comprendidos entre el ancho de línea del láser, w_L , y el máximo ensanchamiento por potencia, $w_L + w_R$, correspondiente al pulso más intenso, se calcula mediante la ec. III.76.

TABLA IV.3

T	300 °K	
ν_0	914 cm^{-1}	
A''	A'	0,0572 cm^{-1}
B''	B'	0,10843 cm^{-1}
D _{J'}	D _{J''}	4,763 x 10 ⁻⁸ cm^{-1}
D _{J_K}		- 7,927 x 10 ⁻⁸ cm^{-1}
D _K		3,64 x 10 ⁻⁸ cm^{-1}
{ 4		0,973
Resolución		0,5 cm^{-1}
Rango de frecuencias		870 - 940 cm^{-1}
Incremento de frecuencia		0,2 cm^{-1}

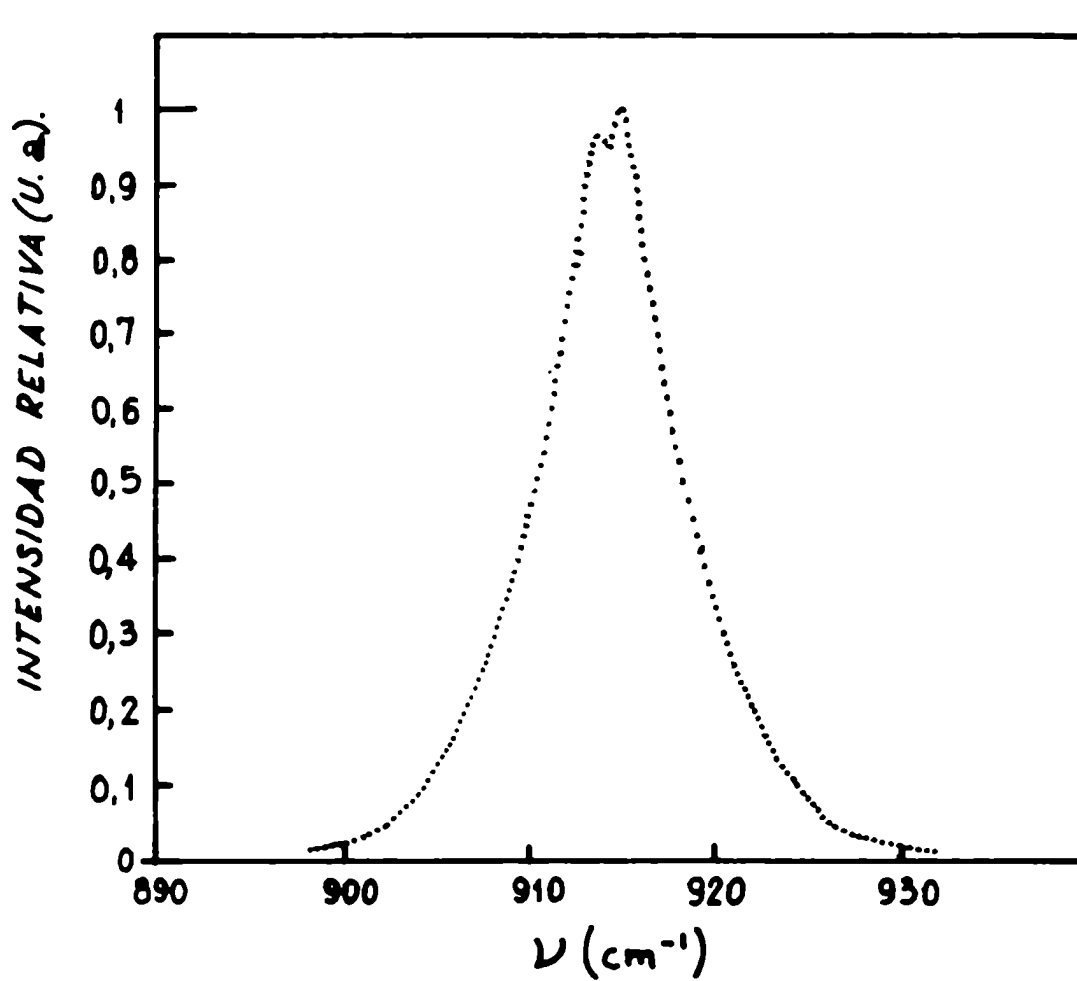


FIGURA IV.3

Espectro de absorción IR del CDCl_3 calculado (banda 914 cm^{-1}).

La fracción de moléculas resonante con la radiación calculada para distintos anchos de línea a partir de w_L se ajusta a polinomios de la forma

$$f = a + bw + cw^2 + dw^3 + ew^4 +$$

IV.38

donde $w = w_L + w_R$ (ec. III.75) y $w_L = 0,1 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 3 \text{ GHz}$) [126].

Para el CDCl_3 , la fracción de moléculas resonantes con la línea 10P(48), $10,911 \mu\text{m}$, se ajustó mediante dos polinomios de grados 4 y 3 respectivamente

$$f = -0,00172 + 0,7429 w + 16,696 w^2 + 187,63 w^3 + 751,64 w^4$$

$0,01 \leq w < 0,1 \text{ cm}^{-1}$ IV.39a

$$f \quad -0,004609 \quad 0,25194 w \quad 0,016221 w^2$$

$$+ \quad 0,0000892 w^3$$

$$0,1 \ll w \ll 10 \text{ cm}^{-1} \quad \text{IV.39b}$$

Para el primer nivel excitado, la fracción de moléculas resonante con la radiación, debido a la anarmonicidad, se calcula a partir de la ec. III.80. Para ello, se usó la constante anarmónica $X_{44} = -10,6 \text{ cm}^{-1}$ [80].

IV.1.H SECCION EFICAZ DE ABSORCION

Para la sección eficaz de absorción del nivel v al $v + 1$ se usó una forma funcional que disminuye con la energía interna de la molécula [104]

$$\sigma_{i+1,i} = \frac{\sigma_{10}}{(i+1)^n} \quad \text{IV.40}$$

donde σ_{10} es la sección eficaz de absorción $1 \leftarrow 0$

determinada por espectroscopia IR convencional y n es un parámetro arbitrario.

Si bien la ec. IV.40 describe un modelo para las secciones eficaces de absorción entre niveles, es importante recalcar que éstas, son secciones eficaces microscópicas de absorción entre niveles que contienen varios estados y no deben ser confundidas con las secciones eficaces de absorción microscópicas de estado a estado.

La tabla IV.4 muestra los valores de σ_{10} para cada frecuencia del láser usados.

IV.1.I POBLACION INICIAL DE LOS NIVELES VIBRACIONALES

La población relativa inicial de los niveles vibracionales se tomó como la correspondiente a la distribución térmica dada por la distribución de Boltzmann a 300 °K. Para $\langle E_{vib} \rangle = 914 \text{ cm}^{-1}$ la fracción de moléculas que se encuentra en el nivel fundamental, primer y segundo nivel excitado resultó ser 0,887, 0,106 y 0,007, respectivamente.

TABLA IV.4

LINEA	FRECUENCIA (cm⁻¹)	σ_{10} (cm²/molécula)
P(48)	916,76	5,500 x 10 ⁻¹⁹
P(46)	918,86	3,085 x 10 ⁻¹⁹
P(44)	920,95	2,475 x 10 ⁻¹⁹
P(42)	923,02	1,706 x 10 ⁻¹⁹
P(40)	925,06	1,344 x 10 ⁻¹⁹
P(38)	927,08	1,064 x 10 ⁻¹⁹
P(36)	929,07	0,769 x 10 ⁻¹⁹

IV.2. CALCULOS

Las ecuaciones de velocidad III.66, III.81 y III.82 se resolvieron por integración numérica con los coeficientes descritos en IV.1 y tres parámetros arbitrarios n , k_{rot} y $\langle \Delta E \rangle_d$, y los resultados se compararon con los obtenidos experimentalmente.

En primer lugar, se determinaron valores de n y k_{rot} a partir de experiencias de absorción y disociación multifotónica IR del $CDCl_3$, y estos mismos valores se utilizaron para modelar todas las experiencias, quedando como único parámetro ajustable $\langle \Delta E \rangle_d$, la energía media transferida por colisión.

En la mayoría de los casos la ecuación de velocidad matricial se truncó a 76 kcal / mol que corresponde a 29 fotones de la línea 10P(48) del láser de CO_2 ($916,76 \text{ cm}^{-1}$). Dado que para $E_{vib} = 76 \text{ kcal / mol}$ la constante de velocidad de reacción unimolecular k_i es $5,5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, las moléculas con esta energía reaccionarán rápidamente y no serán excitadas significativamente por encima de 76 kcal / mol.

En general, para la resolución de las ecuaciones de

velocidad se usó una separación entre niveles vibracionales correspondiente a la energía de un fotón del láser de CO₂, $\simeq 2,6$ kcal / mol. Sin embargo, en las experiencias con agregado de gas inerte, Ar o Xe, que son desactivantes ineficientes, en las cuales la energía media transferida por colisión es menor que 2,6 kcal/mol, se usaron espaciamentos menores que la energía del fotón, hasta de la novena parte de la energía del fotón IR. Los cálculos con espaciamentos pequeños insumen mucho tiempo de computación y solamente se usaron para modelar las experiencias con desactivación ineficiente.

IV.2.A MODELADO DE LA ABSORCIÓN IR DEL CDCl₃

La sección eficaz de absorción multifotónica IR del CDCl₃ en función de la fluencia se modeló considerando el fraccionamiento rotacional de la población del nivel fundamental, ec. III.81, y el fraccionamiento anarmónico de la población del primer nivel excitado, ec. III.82. Se supuso que la energía transferida por colisiones entre moléculas de cloroformo correspondía a la energía de un fotón IR. El parámetro n se varió entre 0,5 y 1,5 y k_{rot} entre 6×10^{-3} y 1×10^{-3} ns⁻¹ torr⁻¹. Para la

línea 10P(48), $916,76 \text{ cm}^{-1}$, se usó $\sigma_{10} = 5,5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$. El mejor ajuste a las curvas experimentales de σ vs ϕ , correspondientes a la figura II.7, se obtuvo para $n = 0,9$ y $k_{\text{rot}} = (1 - 1,5) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ y se muestra en la figura IV.4.

En vista de estos resultados, la sección eficaz de absorción multifotónica IR del CDCl_3 en presencia de gases también se modeló considerando el fraccionamiento rotacional de la población del nivel fundamental y el fraccionamiento anarmónico de la población del primer nivel excitado. Tanto en el caso de agregado de CHCl_3 como en el de Ar , se usó $\sigma_{10} = 5,5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$ y el valor de $n = 0,9$ obtenido en el modelado de σ vs ϕ .

En el caso de agregado de CHCl_3 , se usó $k_{\text{rot}}[\text{CHCl}_3 - \text{CDCl}_3] = k_{\text{rot}}[\text{CDCl}_3 - \text{CDCl}_3] = 1 \times 10^{-3} \text{ ns}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ y los resultados se muestran en la figura IV.5a.

En el caso de agregado de Ar , la constante de llenado del hueco rotacional se calculó como [101]

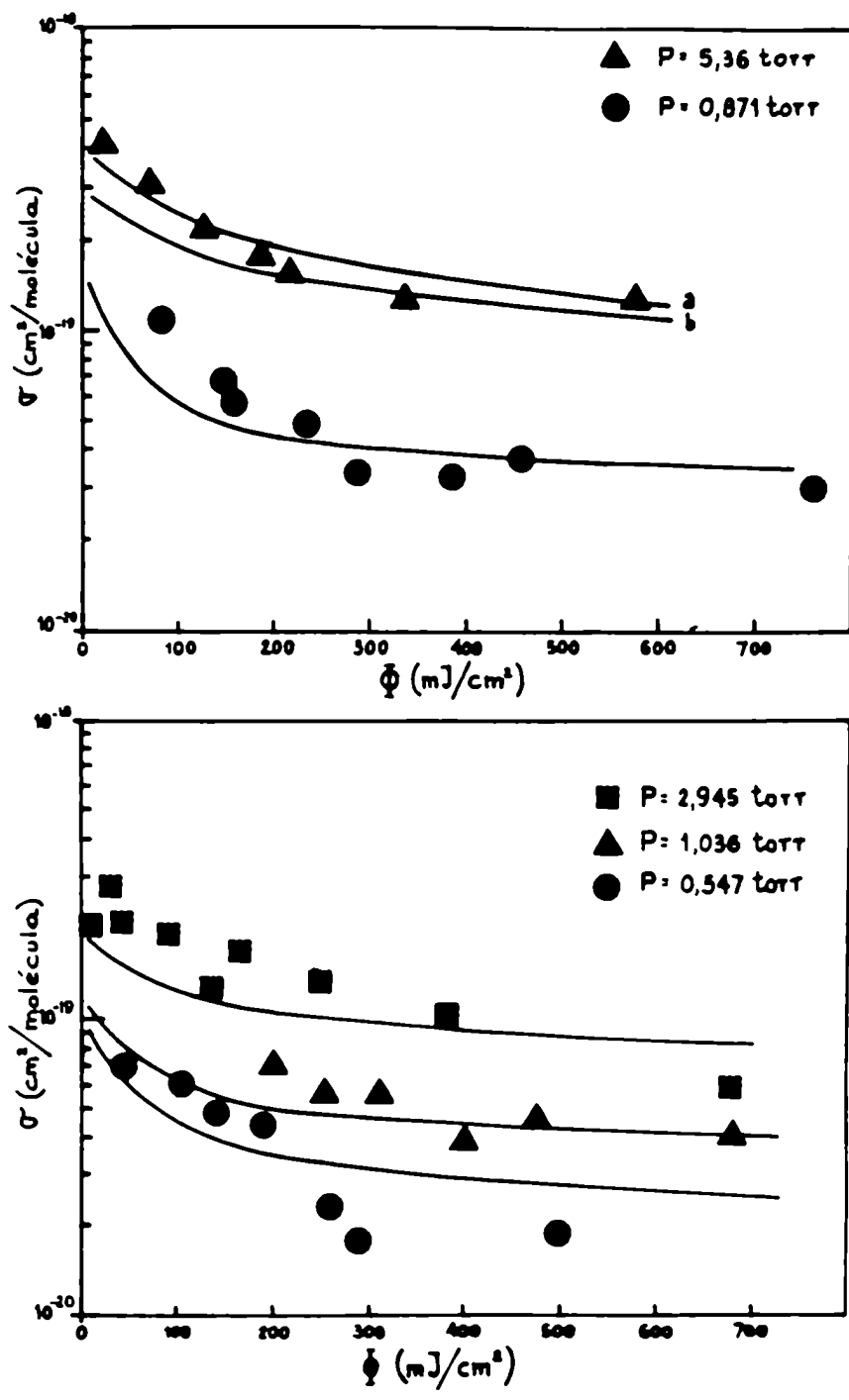


FIGURA IV.4

Modelado de σ vs Φ para distintas presiones de CDCl_3
 $k_{\text{rot}} = (1-1,5) \times 10^{-3} \text{ ns}^{-1} \text{ torr}^{-1}$; $\sigma_{i+1, i}$
 $\sigma_{10} / (i+1)^{0,9}$; $\sigma_{10} = 5,5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$.

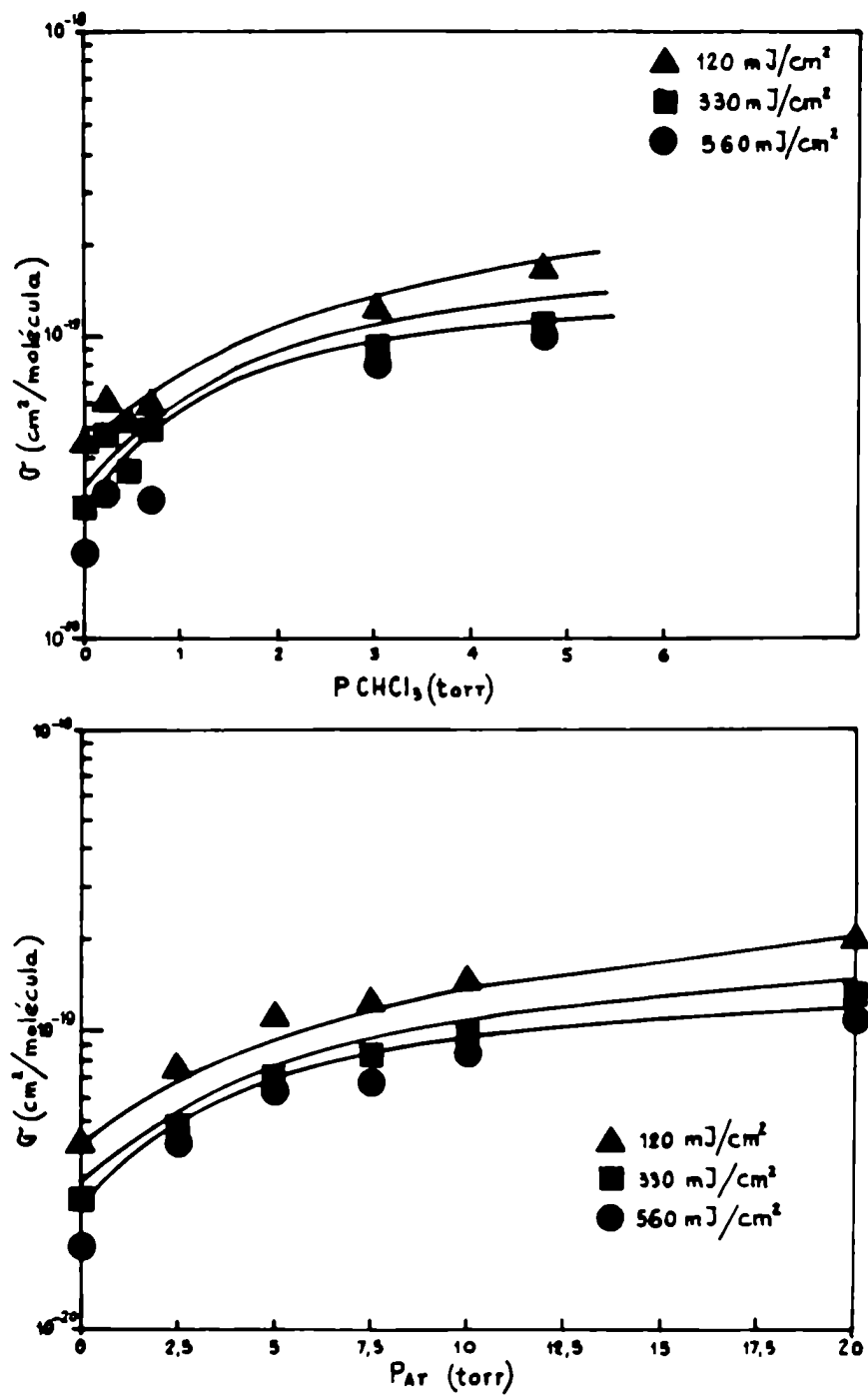


FIGURA IV.5

Modelado de σ vs P_M , ($M = \text{CHCl}_3, \text{Ar}$).

$P(\text{CDCl}_3) = 0,56 \text{ torr}$; $k_{\text{rot}} [\text{CDCl}_3\text{-CHCl}_3] = 1 \times 10^{-3}$

$\text{ns}^{-1} \text{ torr}^{-1}$; $k_{\text{rot}} [\text{CDCl}_3\text{-Ar}] = 3 \times 10^{-4} \text{ ns}^{-1} \text{ torr}^{-1}$.

$$k_{rot} \quad Z_{rot} [\text{CDCl}_3 - \text{CDCl}_3] \quad P[\text{CDCl}_3]$$

$$Z_{rot} [\text{CDCl}_3 - \text{Ar}] \quad P[\text{Ar}] \quad \text{IV.39}$$

con $Z_{rot} [\text{CDCl}_3 - \text{CDCl}_3] = 1 \times 10^{-3} \text{ ns}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ y $Z_{rot} [\text{CDCl}_3 - \text{Ar}] = 3 \times 10^{-4} \text{ ns}^{-1} \text{ torr}^{-1}$. Los resultados de estos cálculos se muestran en la figura IV.5b.

Estos valores de k_{rot} no son muy distintos de los encontrados para el CDF_3 [19], $k_{rot} [\text{CDF}_3 - \text{CDF}_3] = (3 - 6) \times 10^{-3} \text{ ns}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ y $k_{rot} [\text{CDF}_3 - \text{Ar}] = 6,7 \times 10^{-4} \text{ ns}^{-1} \text{ torr}^{-1}$, mostrando que las colisiones con el CDCl_3 son más eficientes que con el Ar en el llenado del hueco rotacional.

Por otra parte, Magnotta et al. en el modelado de la disociación multifotónica IR del CTCl_3 [57] usaron $k_{rot} [\text{CTCl}_3 - \text{CDCl}_3] = k_{rot} [\text{CTCl}_3 - \text{M}] = (2,9 - 3,8) \times 10^{-3} \text{ ns}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ para $\text{M} = \text{He}, \text{Xe}, \text{Ar}$. Dado que ellos no midieron la absorción multifotónica del CTCl_3 , tienen gran incerteza en el valor de n . Por otra parte, usaron un fraccionamiento rotacional constante y arbitrario de la población del estado fundamental. En la

referencia 57, la fracción de moléculas resonante con la radiación usada fue $x_F = 0,22$ y, esto conduce a $k_{rot} = 2,8 \times 10^{-3} \text{ ns}^{-1} \text{ torr}^{-1}$. En la referencia 56, estos autores usaron $x_F = 0,32$ y obtuvieron un valor de $k_{rot} = 1 \times 10^{-2} \text{ ns}^{-1} \text{ torr}^{-1}$. Aparentemente, la discrepancia en los valores de k_{rot} está en el fraccionamiento rotacional usado, dado que, estas constantes son altamente promediadas e incluyen todos los procesos que contribuyen al llenado del hueco rotacional.

IV.2.B MODELADO DE LA PROBABILIDAD DE DISOCIACION DEL CDCl_3 EN MUESTRAS PURAS

La disociación del CDCl_3 puro con la línea P(48), $10,911 \mu\text{m}$, se estudió a dos presiones $0,3$ y 2 torr. Teniendo en cuenta que la frecuencia de colisiones entre moléculas de cloroformo es $1,62 \times 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ (ec. IV.18a), en el caso de $0,3$ torr, se tendrá una colisión por pulso y en el caso de 2 torr, se tendrán 8 colisiones por pulso, para el pulso de 250 ns del láser. De manera que, en el primer caso serán preponderantes los efectos de llenado del hueco rotacional mientras que en el segundo, preponderará la desactivación colisional. El modelado de la probabilidad de disociación por pulso

vs la fluencia del láser para las dos presiones mencionadas muestra claramente estos efectos.

La disociación del CDCl_3 vs la fluencia para una presión de 0,3 torr se modeló considerando el fraccionamiento rotacional del estado fundamental y el fraccionamiento anarmónico del primer nivel excitado. Igual que en el caso de la absorción, IV.2A, se usó $\sigma_{10} = 5,5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$, $n = 0,9$ y $k_{\text{rot}} = (1 - 1,5) \times 10^{-3} \text{ ns}^{-1} \text{ torr}^{-1}$. Se tuvo en cuenta la desactivación vibracional considerando que la energía media transferida por colisiones, $\langle \Delta E \rangle_d$, era de 2,6 kcal/mol, es decir, la energía de un fotón IR. La curva calculada se muestra en la figura IV.6 junto con los resultados experimentales.

Para el modelado de la disociación del CDCl_3 vs la fluencia del láser para una presión de 2 torr se hicieron en primer lugar, cálculos para determinar si a esa presión el hueco rotacional estaba ya lleno. Para ello, se calcularon curvas de disociación vs fluencia considerando, en un caso, el embotellamiento rotacional del nivel fundamental y el anarmónico del primer nivel excitado, con $n = 0,9$ y $k_{\text{rot}} = (1 - 1,5) \times 10^{-3} \text{ ns}^{-1} \text{ torr}^{-1}$, y en otro, considerando que no había

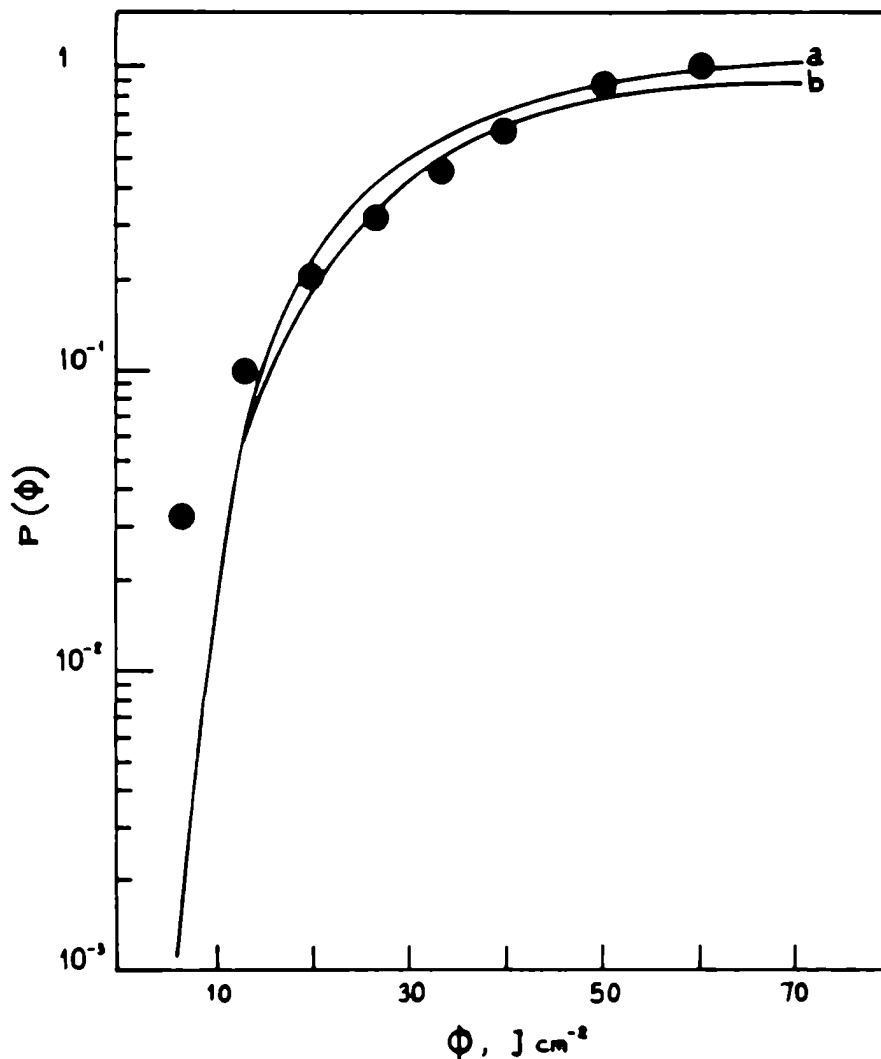


FIGURA IV.6

Modelado de la probabilidad de disociación vs Φ para una presión de 0,3 torr de CDCl_3 y la línea 10P(48), considerando fraccionamiento rotacional del nivel fundamental y corrimiento anarmónico del primer nivel excitado. a. $k_{\text{rot}} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ ns}^{-1} \text{ torr}^{-1}$. b. $k_{\text{rot}} = 1 \times 10^{-3} \text{ ns}^{-1} \text{ torr}^{-1}$.

embotellamiento de los primeros niveles y usando $n = 0,9$. En ambos casos se consideró que no había desactivación vibracional. Los valores de probabilidad de disociación obtenidos con las dos suposiciones mencionadas coincidieron, lo que muestra que a 2 torr, el hueco rotacional está completamente lleno para el CDCl_3 . De manera que, para los cálculos a la presión de 2 torr no se consideró el fraccionamiento de los primeros niveles.

El modelado de la probabilidad de disociación del CDCl_3 vs la fluencia del láser, para una presión de 2 torr, se hizo considerando solamente la desactivación vibracional por colisiones. La frecuencia de colisiones usada fue la dada por las ec. IV.19 y IV.18. Ahora bien, cuando se hicieron los cálculos de la probabilidad de disociación usando $n = 0,9$ y considerando que la energía media transferida por colisiones era de 2,6 kcal/mol, correspondiente al valor de energía de un fotón IR, se encontró que éstos no ajustaban ni aproximadamente a los datos experimentales.

Con valores de n similares a los obtenidos del modelado de la absorción, se pudieron obtener probabilidades de disociación aproximadamente acordes

con las experimentales, considerando que no había desactivación vibracional, es decir, con $\langle \Delta E \rangle_a = 0$. La figura IV.7 muestra un juego de curvas obtenido para la disociación del CDCl_3 con la línea 10P(48) vs la fluencia, considerando $\langle \Delta E \rangle_a = 0$ para distintos valores de n . Estas condiciones, $\langle \Delta E \rangle_a = 0$, no se ajustan a la realidad pues para una presión de 2 torr y un pulso de 250 ns, ocurren 8 colisiones durante el pulso, y por lo tanto, debe haber transferencia de energía no nula. De todos modos, observando detenidamente las curvas, se encuentra que las que ajustan bien los parámetros experimentales a fluencias altas, se apartan de los valores experimentales a fluencias bajas y vice-versa.

Si bien las curvas de la figura IV.7 no representan la realidad física del fenómeno, muestran que para un $\langle \Delta E \rangle_a$ fijo, en este caso $\langle \Delta E \rangle_a = 0$, la forma de la curva calculada no reproduce la forma de la curva experimental para ningún valor de n . Esto lleva a pensar que si se usase un valor de $\langle \Delta E \rangle_a \neq 0$ y un n más pequeño que el encontrado a partir de los datos de la disociación, tampoco podría reproducirse la forma de la curva experimental.

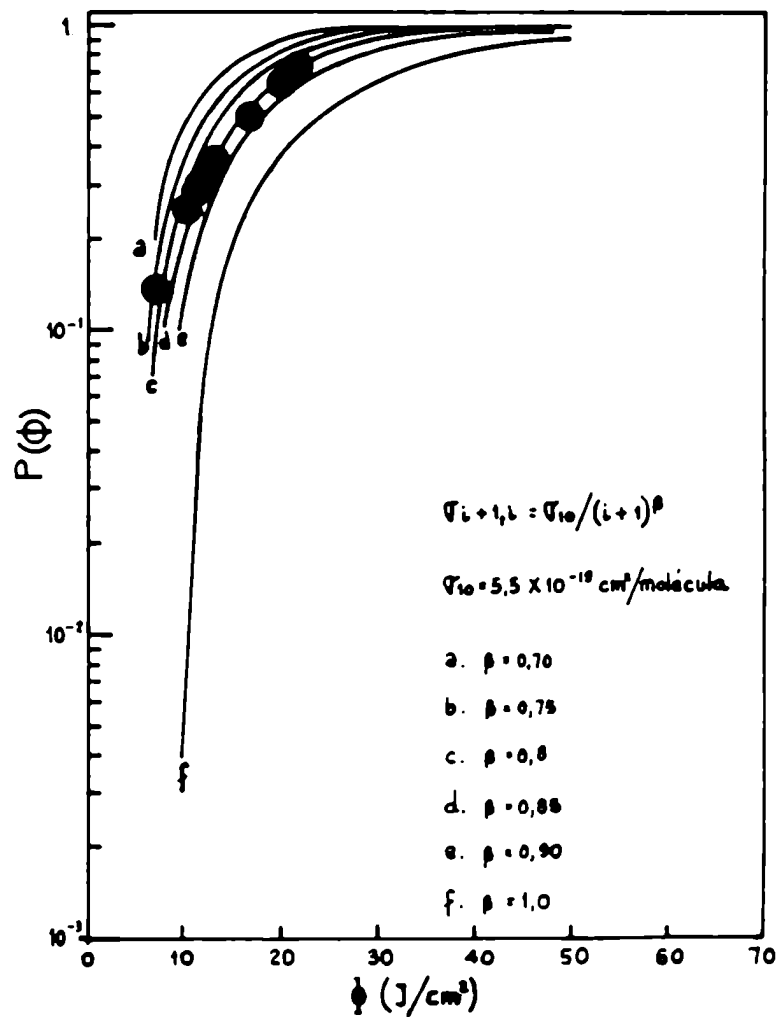


FIGURA IV.7

Modelado de la probabilidad de disociación vs Φ para una presión de 2 torr de CDCl_3 y la línea 10P(48) considerando que no hay desactivación vibracional, $\langle \Delta E \rangle_a = 0$.

Estas consideraciones llevaron a pensar que tal vez el $\langle \Delta E \rangle_a$ no sea fijo para una dada presión, sino que, la energía media transferida por colisión podía depender, además de la composición de la muestra, de la fluencia del láser. Usando distintos valores de $\langle \Delta E \rangle_a$ para distintas fluencias y $n = 0,8$, se modeló la probabilidad de disociación del CDCl_3 con la línea 10P(48) vs la fluencia del láser. La curva resultante se muestra en la figura IV.8, donde se observa una buena concordancia entre ésta y los datos experimentales.

Habiendo obtenido un buen ajuste de la curva calculada con la experimental de la probabilidad de disociación del CDCl_3 con la línea 10P(48) vs la fluencia, para una presión de 2 torr, considerando que la energía media transferida por colisiones, $\langle \Delta E \rangle_a$, es un valor dependiente de la fluencia, cabe preguntarse si se trata de un hecho fortuito o no. En el capítulo II se mostró que la probabilidad de disociación del CDCl_3 en función de la fluencia había sido estudiada con distintas líneas de emisión del láser. Si la energía media transferida por colisiones dependiera de la fluencia, deberían obtenerse a una misma fluencia, iguales valores de $\langle \Delta E \rangle_a$ para las distintas líneas de emisión del láser. Efectivamente, esta condición se

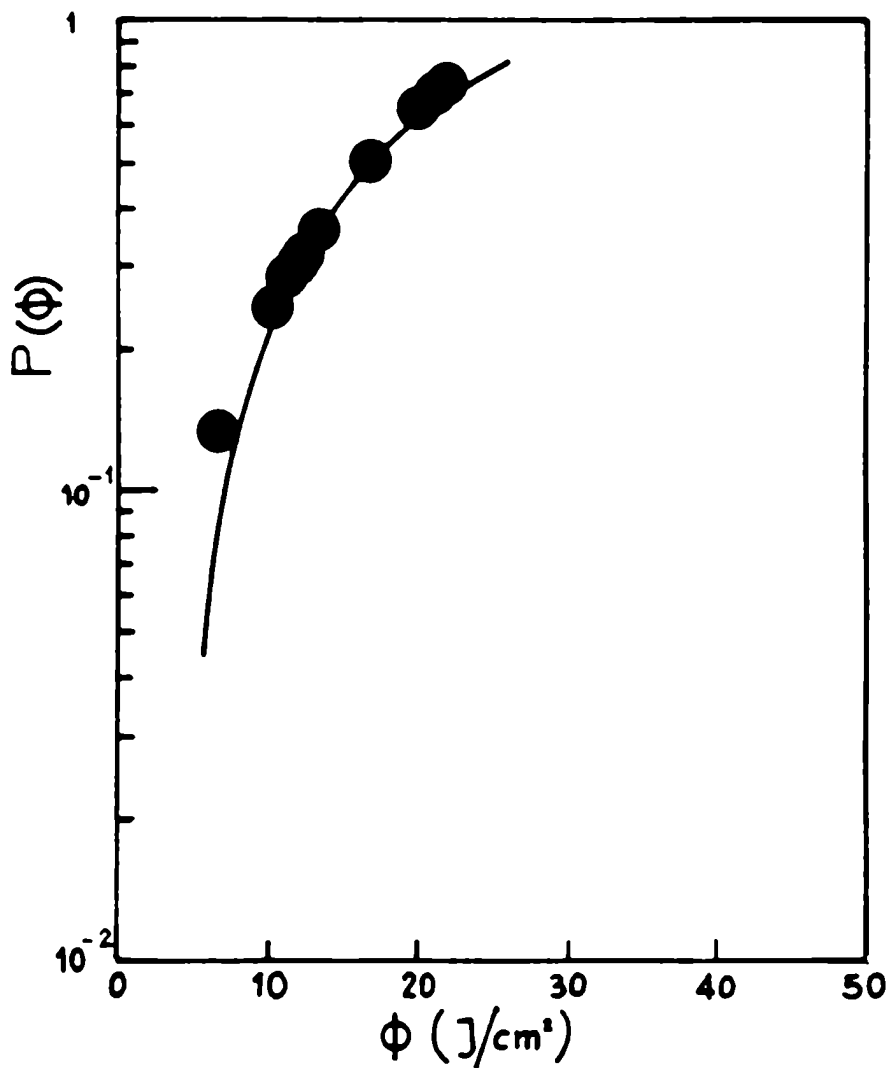


FIGURA IV.8

Modelado de la probabilidad de disociación vs Φ para una presión de 2 torr de CDCl_3 y la línea 10P(48) considerando $\langle \Delta E \rangle$ dependiente de la fluencia; $\sigma_{i+1, i} = \sigma_{10} / (i+1)^{0.8}$; $\sigma_{10} = 5,5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$.

cumple en el modelado de la probabilidad de disociación del CDCl_3 en función de la fluencia para distintas líneas de emisión del láser. Las curvas calculadas correspondientes a distintas líneas del láser se muestran en las figuras IV.9 - IV.14. Los parámetros usados en el modelado incluyendo la línea 10P(48) se muestran en la tabla IV.5.

Las figuras IV.9 - IV.14 muestran que el ajuste entre las curvas calculadas y las experimentales es muy bueno. A fluencias altas y medias la concordancia es excelente mientras que a bajas fluencias, la curva calculada cae un poco más abruptamente que la experimental. Por otra parte, hay que tener en cuenta que cerca del umbral de disociación, es decir a las fluencias más bajas, los resultados experimentales son más inciertos debido a los pequeños volúmenes de disociación obtenidos aún para tiempos de irradiación muy largos.

Se observa también, que a medida que disminuye la sintonía entre la línea de emisión del láser de CO_2 y el centro de la banda de absorción del CDCl_3 , disminuyen las probabilidades de disociación para cada fluencia y aumenta la fluencia umbral para la disociación. Este

TABLA IV.5

LINEA	n	Φ (J/cm²)	E (cm⁻¹)
10P(48)	0,8	40	914
		20	914
		15	914
		10	183
		7	0
10P(46)	0,55	25	914
		15	914
		10	456
		7,5	0
10P(44)	0,5	30	914
		20	914
		15	914
		10	456
		7	0

TABLA IV.5 (CONTINUACION)

LINEA	n	Φ (J/cm²)	E (cm⁻¹)
10P(42)	0,45	40	1828
		30	1828
		20	914
		15	456
		10	0
10P(40)	0,45	45	1828
		40	1828
		30	1828
		20	914
		15	456
10P(38)	0,45	50	1828
		40	1828
		30	1828
		15	456

TABLE IV.5 (CONTINUACION)

LINEA	n	Φ (J/cm ²)	E (cm ⁻¹)
10P(36)	0,4	45	1828
		40	1828
		30	914
		20	183
		14	0

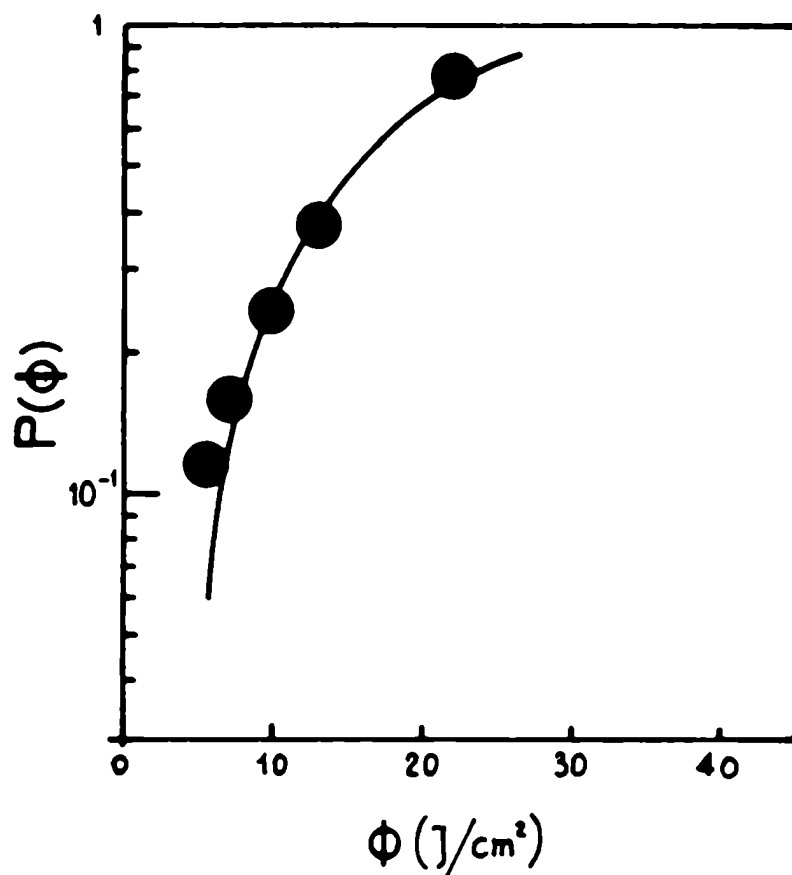


FIGURA IV.9

Modelado de la probabilidad de disociación vs ϕ para una presión de 2 torr de CDCl_3 y la línea 10P(46) considerando $\langle \Delta E \rangle$ dependiente de la fluencia. $\sigma_{i+1,i} = \sigma_{10}/(i+1)^{0.55}$; $\sigma_{10} = 3,085 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$.

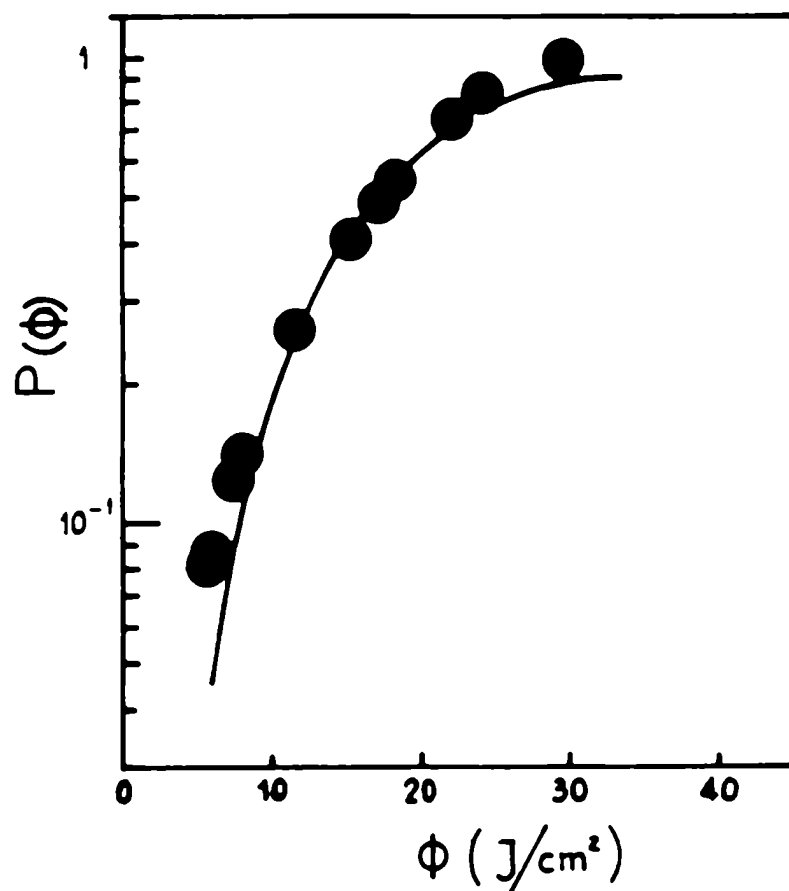


FIGURA IV.10

Modelado de la probabilidad de disociación vs ϕ para una presión de 2 torr de CDCl_3 y la línea 10P(44) considerando $\langle \Delta E \rangle$ dependiente de la fluencia. $\sigma_{i+1,i} = \sigma_{10}/(i+1)^{0.5}$; $\sigma_{10} = 2,475 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$.

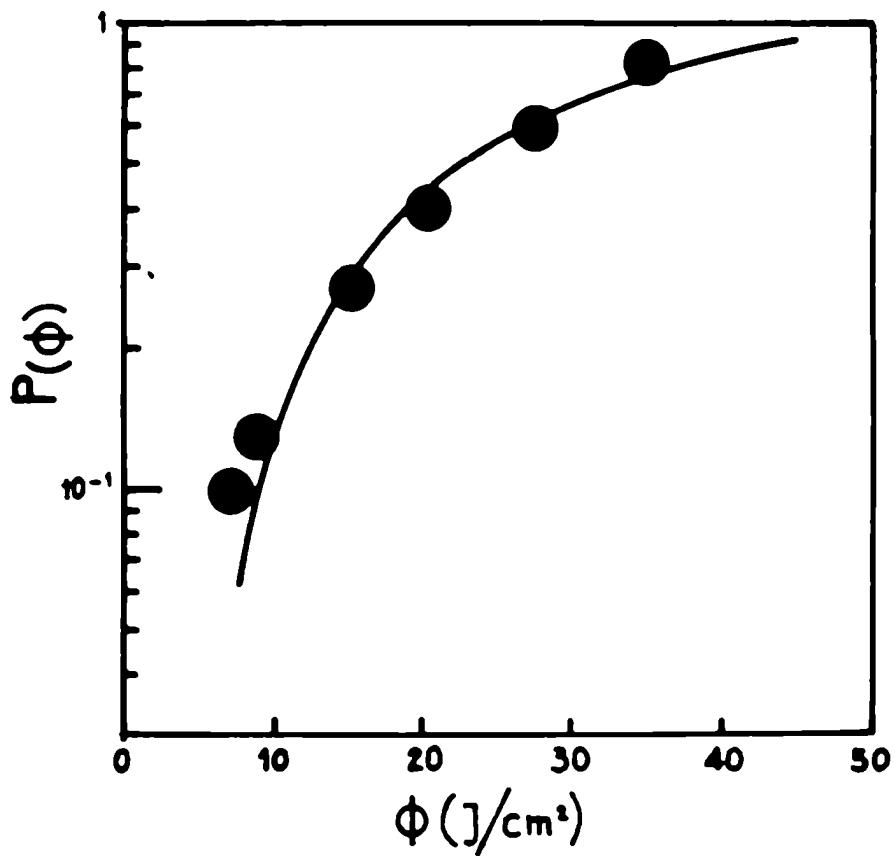


FIGURA IV.11

Modelado de la probabilidad de disociación vs $\bar{\phi}$ para una presión de 2 torr de CDCl_3 y la línea 10P(42) considerando $\langle \Delta E \rangle$ dependiente de la fluencia. $\bar{\sigma}_{i+1,i} = \bar{\sigma}_{10} / (i+1)^{0,45}$; $\bar{\sigma}_{10} = 1,076 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$.

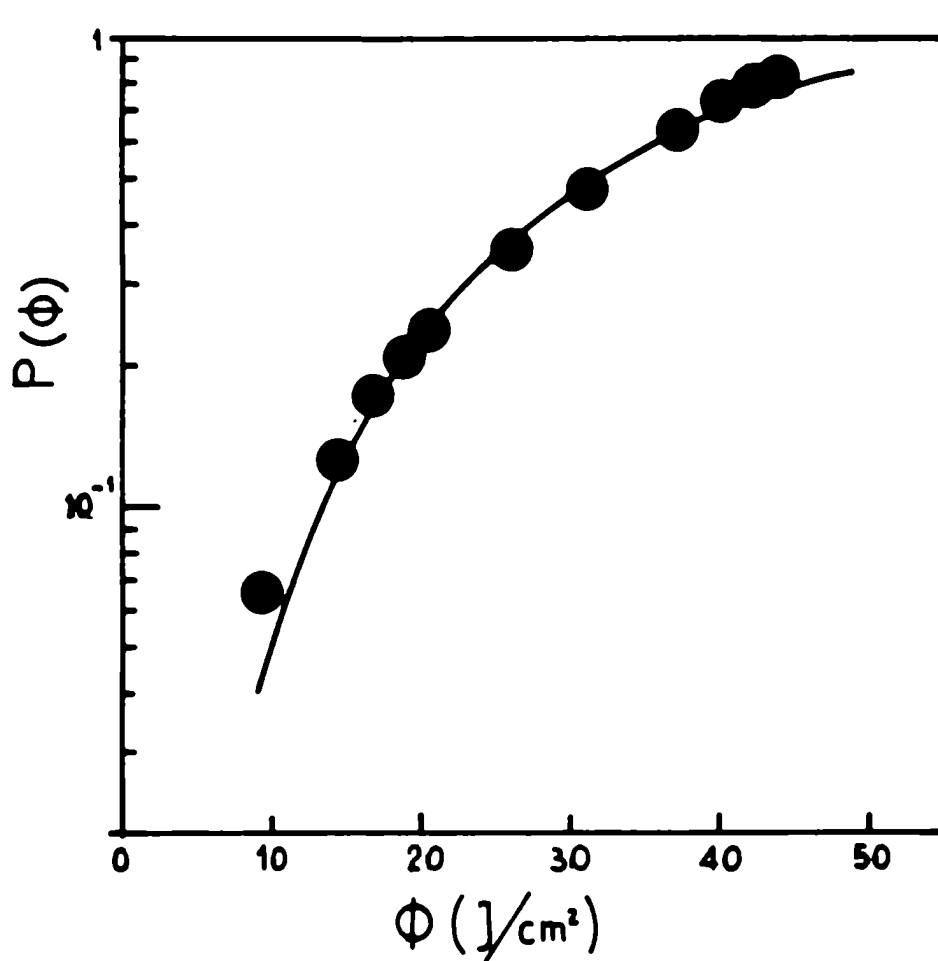


FIGURA IV.12

Modelado de la probabilidad de disociación vs ϕ para una presión de 2 torr de CDCl_3 y la línea $10P(40)$ considerando $\langle \Delta E \rangle$ dependiente de la fluencia. $\sigma_{i+1,i} = \sigma_{10}/(i+1)^{0.45}$; $\bar{J}_{10} = 1,344 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$.

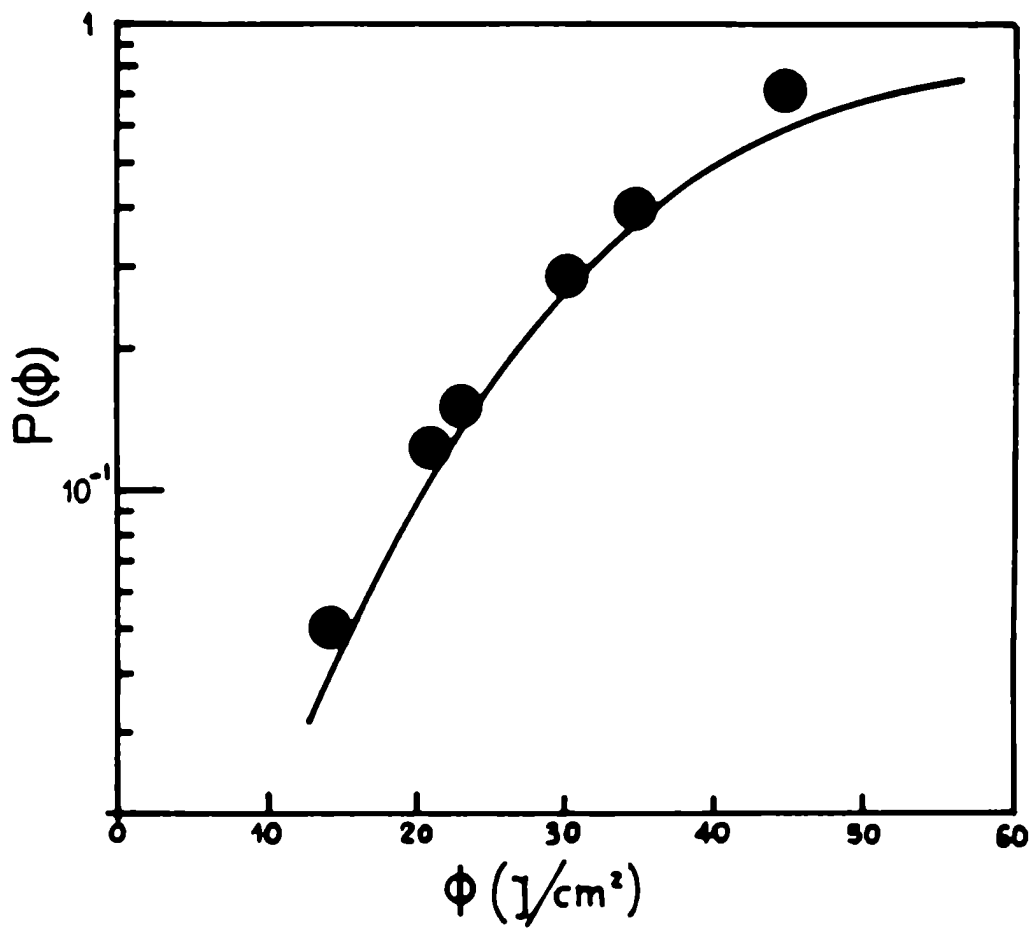


FIGURA IV.13

Modelado de la probabilidad de disociación vs Φ para una presión de 2 torr de CDCl_3 y la línea 10P(38) considerando $\langle \Delta E \rangle$ dependiente de la fluencia. $\sigma_{i+1,i} = \sigma_{10}/(i+1)^{0,45}$; $\sigma_{10} = 1,064 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$.

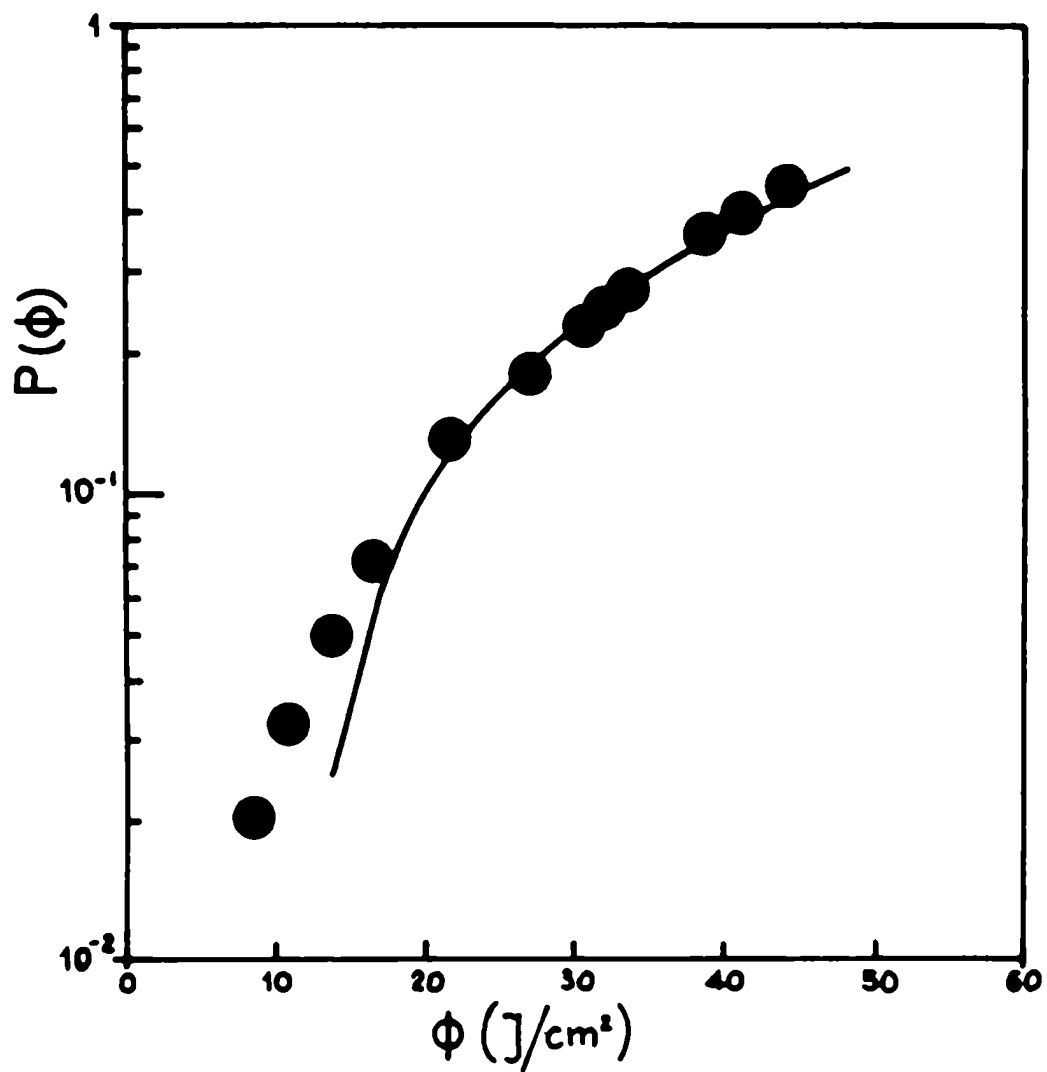


FIGURA IV.14

Modelado de la probabilidad de disociación vs ϕ para una presión de 2 torr de CDCl_3 y la línea 10P(36) considerando $\langle \Delta E \rangle$ dependiente de la fluencia. $\sigma_{i+1, i} = \sigma_{10} / (i+1)^{0.40}$; $\sigma_{10} = 7,69 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$.

corrimiento del umbral de la disociación hacia fluencias más altas, produce una disminución de los valores de $\langle \Delta E \rangle$ en la zona cercana al umbral a medida que disminuye la sintonía entre la línea de emisión del láser y el centro de la banda de absorción.

A partir del modelado de la disociación del CDCl_3 para las distintas líneas del láser, se observa un salto en los valores de n al alejarse de la condición de cuasi-resonancia. En efecto, puede verse que para modelar la absorción y la disociación vs la fluencia con la línea 10P(48) se usó un $n = 0,85 \pm 0,5$ mientras que al salirse de resonancia hay que usar un $n = 0,48 \pm 0,07$. Este efecto estaría ligado a aspectos de la absorción fuera de resonancia, que no fueron estudiados en este trabajo.

En la figura II.20 del capítulo II, se muestra la probabilidad de disociación del CDCl_3 en función de la presión de CDCl_3 para distintas líneas del láser. El modelado de estas experiencias no dio resultados satisfactorios.

En primer lugar, se calcularon curvas considerando que había fraccionamiento rotacional del estado

fundamental y anarmónico del primer estado excitado, pero que no había desactivación vibracional, es decir, $\langle \Delta E \rangle_a = 0$. Como se muestra en la figura IV.15a la pendiente de la curva calculada es mucho menor que la de la experimental. Por otra parte, considerar que no hay desactivación vibracional es irreal como se vio anteriormente.

De manera que se pensó que el aumento de presión podría producir, por desactivación vibracional, un aumento de temperatura y, por lo tanto, un aumento en la disociación. Puesto que a 2 torr vimos que el hueco rotacional está totalmente lleno, se modeló la región de la curva entre 2 y 5 torr considerando que no había fraccionamiento de los primeros niveles. A partir del balance detallado, ec. IV.9, se calculó la temperatura a la cual las probabilidades de transición hacia arriba se igualaban con las de transición hacia abajo [118,119]. Calculando las probabilidades de transferencia de energía por colisiones a esta temperatura, se calcularon curvas de disociación del CDCl_3 vs la presión del CDCl_3 para distintos valores de $\langle \Delta E \rangle_a$, es decir, considerando que había desactivación vibracional. La figura IV.15b muestra que estas curvas tampoco reproducen los resultados experimentales.

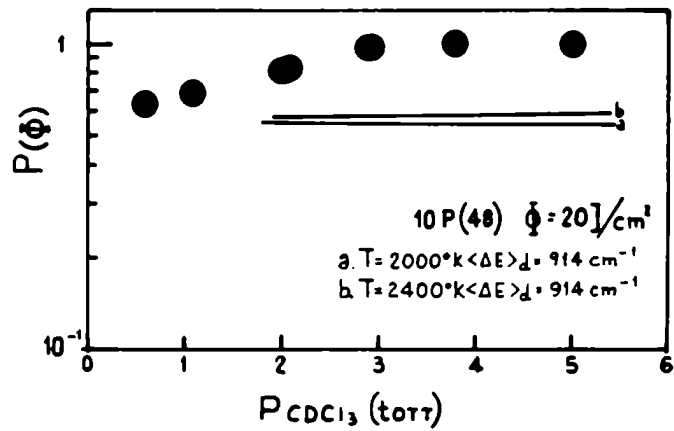
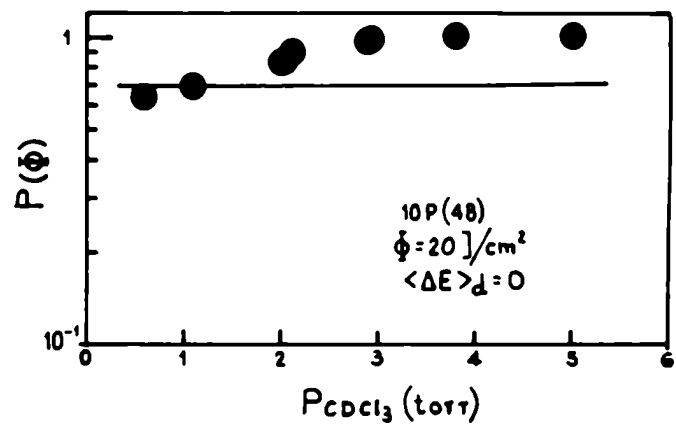


FIGURA IV.15

Modelado de la probabilidad de disociación vs la presión de CDCl_3 en muestras puras de CDCl_3 a. $\langle \Delta E \rangle_d = 0$. b. $\langle \Delta E \rangle_d = 914 \text{ cm}^{-1}$ y distintas temperaturas.

Estos resultados muestran, por un lado, que el modelo escalonado no sirve para modelar la probabilidad de transferencia de energía por colisiones a altas presiones de un gas absorbente. Por otra parte, llevan a pensar que la transferencia de energía V - V cuasi-resonante sea un aspecto importante a presiones altas en moléculas excitadas. De manera que, en las ecuaciones de velocidad III.66 habría que incluir un término que incluya la transferencia de energía V - V cuasi-resonante, usando un modelo de probabilidad apropiado para el mismo. Este tipo de fenómenos ha sido poco analizado y, los estudios realizados hasta el momento, son poco aplicables y un tanto inciertos [1,127-130].

IV.2.C MODELADO DE LA PROBABILIDAD DE DISOCIACION DEL CDCl_3 EN PRESENCIA DE GASES NO REACTIVOS

El efecto de la presión de gas no reactivo agregado sobre la disociación del CDCl_3 fue estudiado a dos fluencias distintas, 20 y 33 J/cm^2 . Los gases no reactivos usados fueron Ar y CHCl_3 , y los resultados experimentales se discutieron en el capítulo II.

En las curvas experimentales de la probabilidad de

disociación del CDCl_3 en presencia de Ar y de CHCl_3 a las dos fluencias se observan dos efectos. Partiendo del valor de la probabilidad de disociación del CDCl_3 puro, la probabilidad de disociación aumenta al aumentar la presión de gas agregado hasta alcanzar un máximo, debido al llenado del hueco rotacional. Luego del máximo, la probabilidad de disociación disminuye al aumentar la presión de gas no reactivo por desactivación vibracional.

En el caso de la disociación en presencia de Ar se observa que el máximo ocurre a una presión de 20 torr de Ar. De manera que entre 0 y 20 torr de Ar, la disociación del CDCl_3 se modeló considerando el fraccionamiento rotacional del nivel fundamental y el fraccionamiento anarmónico del primer nivel excitado. La constante de llenado del hueco rotacional usada fue $k_{\text{rot}} = 1,5 \times 10^{-4} \text{ ns}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ y, los valores de σ_{10} y n usados fueron $5,5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$ y 0,9 respectivamente.

Para presiones de Ar mayores que 20 torr, se modeló la disociación del CDCl_3 , con $n = 0,9$, considerando que no hay fraccionamiento de los primeros niveles pero que si hay desactivación vibracional.

Se encontró que las curvas de disociación a las dos fluencias 20 y 33 J/cm² no podían ajustarse con el mismo valor de $\langle \Delta E \rangle_d$, a pesar de que el Ar es un desactivante ineficiente. La figura IV.16 muestra las curvas calculadas a ambas fluencias. Se observa que a 33 J/cm² la energía media transferida por colisión, $\langle \Delta E \rangle_d$, es de 304 cm⁻¹ mientras que, a 20 J/cm², $\langle \Delta E \rangle_d = 183$ cm⁻¹.

La disociación del CDCl₃ en presencia de CHCl₃ se modeló considerando fraccionamiento rotacional de la población del nivel fundamental y fraccionamiento anarmónico de la población del primer nivel excitado. Los valores de los parámetros usados fueron $\sigma_{10} = 5,5 \times 10^{-19}$ cm² molécula⁻¹, $n = 0,9$ y $k_{rot} = (1 - 1,5) \times 10^{-3}$ ns⁻¹ torr⁻¹. El máximo de la curva correspondiente al llenado del hueco rotacional ocurre para 1 torr de CHCl₃ agregado. Al igual que en el caso del Ar, las curvas a las distintas fluencias no pudieron ajustarse con el mismo valor de energía transferida por colisión. Se encontró que a 33 J/cm², $\langle \Delta E \rangle_d = 2280$ cm⁻¹ mientras que a 20 J/cm², $\langle \Delta E \rangle_d = 914$ cm⁻¹. Las curvas calculadas para ambas fluencias se muestran en la figura IV.17.

De las figuras IV.16 y IV.17 se observa que la

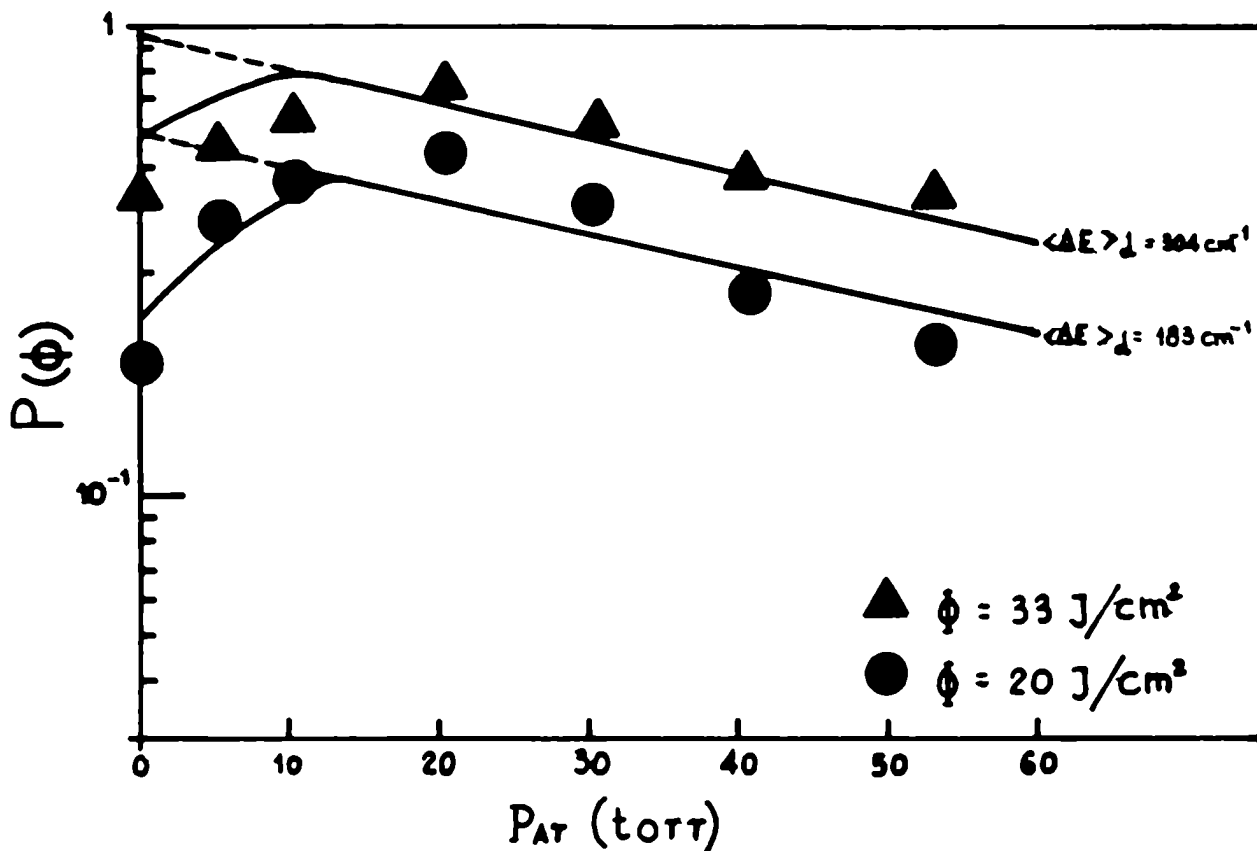


FIGURA IV.16

Modelado de la probabilidad de disociación del CDCl_3 vs presión de Ar para una presión de CDCl_3 de 0,3 torr y distintas fluencias considerando fraccionamiento rotacional del nivel fundamental, corrimiento anarmónico del primer nivel excitado y desactivación vibracional por colisiones.

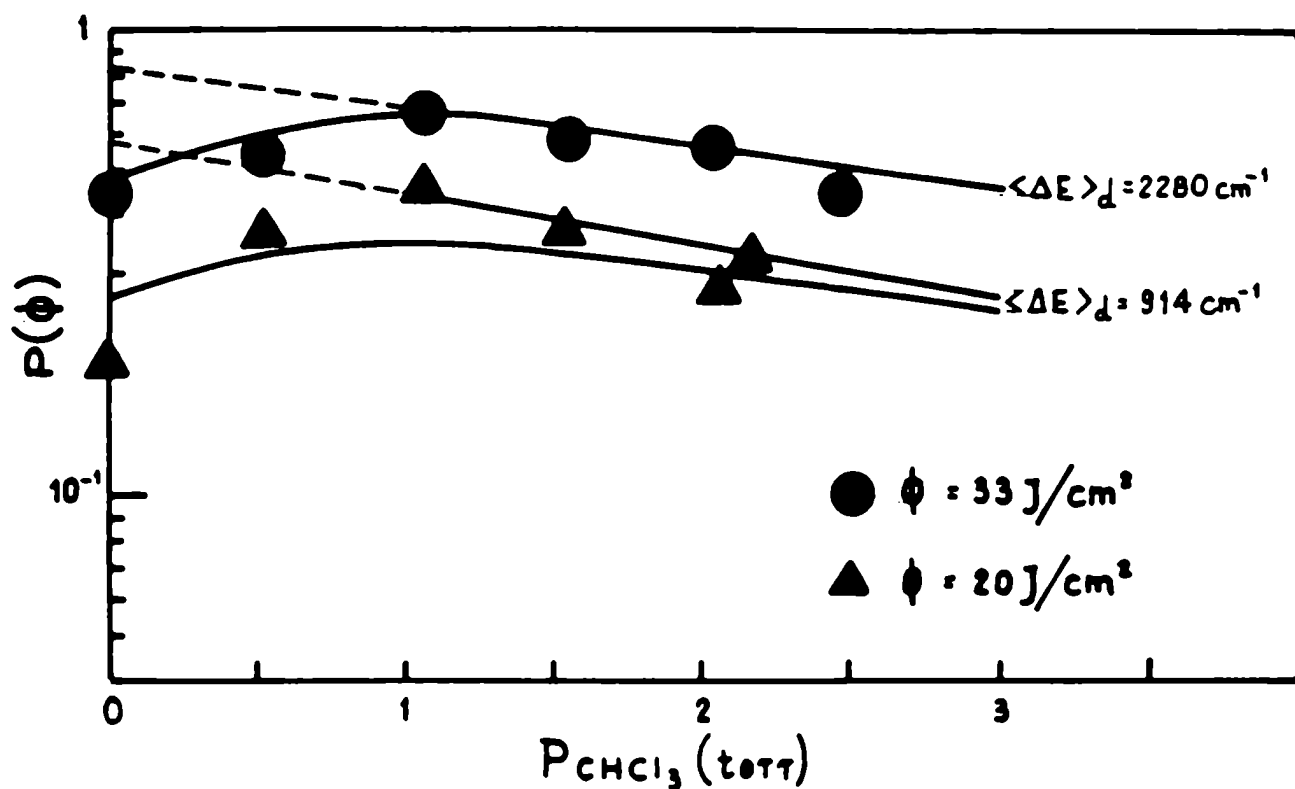


FIGURA IV.17

Modelado de la probabilidad de disociación del CDCl_3 vs presión de CHCl_3 , para una presión de CDCl_3 de 0,3 torr y distintas fluencias, considerando fraccionamiento rotacional del nivel fundamental, corrimiento anarmónico del primer nivel excitado y desactivación vibracional por colisiones.

concordancia entre las curvas calculadas y las experimentales es muy buena. El modelo reproduce el llenado del hueco rotacional, por un lado, y la desactivación vibracional por otro. Los valores de los máximos calculados coinciden con los experimentales. A 20 J/cm^2 , el valor de $\langle \Delta E \rangle$ en el caso de la adición de CHCl_3 , coincide con el valor usado a la misma fluencia en el modelado de la disociación del CDCl_3 a 2 torr vs la fluencia.

IV.2.D MODELADO DE LA PROBABILIDAD DE DISOCIACION DEL CDCl_3 EN MEZCLAS EQUIMOLARES DE $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$

Los resultados experimentales de la disociación del CDCl_3 en mezclas equimolares de $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$ en función de la presión de CDCl_3 para distintas fluencias de la línea 10P(48) se discutieron en el capítulo II.

Para fluencias de 44 J/cm^2 se encontró que no había embotellamiento de los primeros niveles, con lo cual, la disociación a esta fluencia se modeló teniendo en cuenta solamente la desactivación vibracional. Se observó que a niveles de excitación muy altos, la probabilidad de disociación es mucho más insensible a cambios en los

valores de n y de $\langle \Delta E \rangle_a$ que a niveles de excitación menores. La figura IV.18a muestra como distintos valores de $\langle \Delta E \rangle_a$ altos ajustan bien a los datos experimentales.

Para fluencias de 20 J/cm^2 se observa embotellamiento rotacional, de manera que, el modelado se realizó considerando el fraccionamiento rotacional de la población del nivel fundamental y la desactivación vibracional por colisiones. La figura IV.18b muestra los mejores ajustes a los datos experimentales. Estos se obtienen para $k_{\text{rot}} = (1,5 - 6) \times 10^{-3} \text{ ns}^{-1} \text{ torr}^{-1}$, $n = 0,9$ y $\langle \Delta E \rangle_a = 914 \text{ cm}^{-1}$. Este valor de $\langle \Delta E \rangle_a$ coincide con el obtenido para la disociación de 2 torr de CDCl_3 a la misma fluencia.

La figura IV.19a y b muestra la concordancia entre las curvas calculadas y las experimentales para la probabilidad de disociación del CDCl_3 en mezclas equimolares de $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$ vs la presión de CDCl_3 , para fluencias de 15 y 11 J/cm^2 , respectivamente. El modelado se hizo teniendo en cuenta solamente la desactivación vibracional, encontrándose que un mismo valor de $\langle \Delta E \rangle_a$ no ajusta a ambas curvas.

En el modelado de la probabilidad de disociación

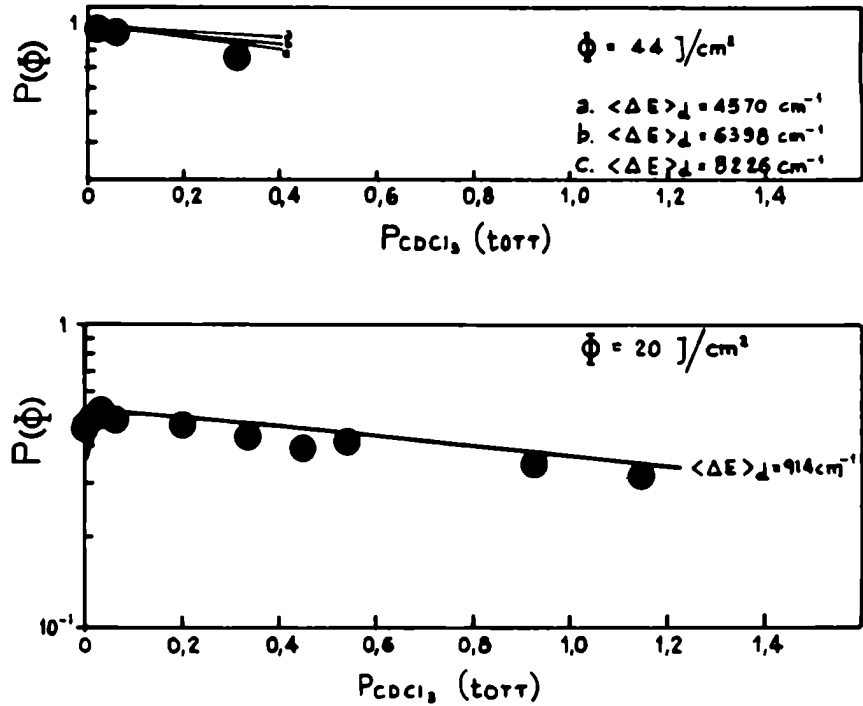


FIGURA IV.18

Modelado de la probabilidad de disociación del CDCl_3 vs presión de CDCl_3 (CHCl_3) en mezclas equimolares de $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$ para dos fluencias del láser considerando fraccionamiento rotacional del nivel fundamental, corrimiento anarmónico del primer nivel excitado y desactivación vibracional, $k_{\text{rot}} = 6 \times 10^{-3} \text{ ns}^{-1} \text{ torr}^{-1}$.

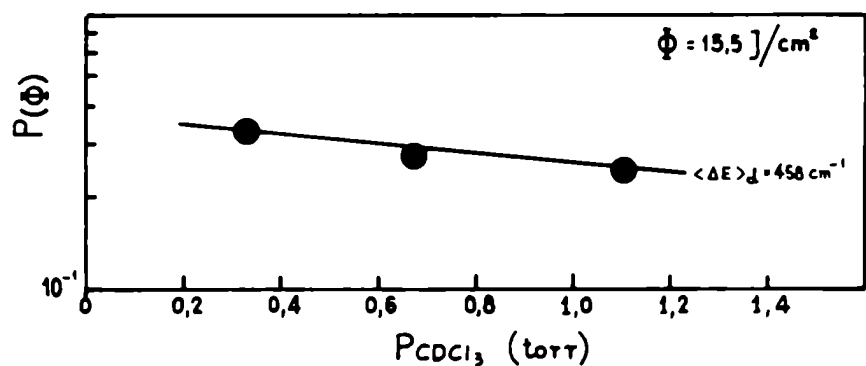
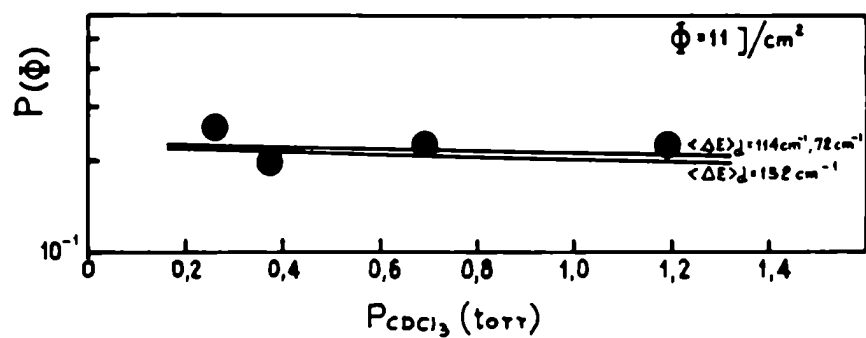


FIGURA IV.19

Modelado de la probabilidad de disociación del CDCl_3 vs presión de CDCl_3 en mezclas equimolares de $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$ para dos fluencias del láser considerando desactivación vibracional.

del CDCl_3 en función de la presión de CDCl_3 , en mezclas equimolares de $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$, se encontró nuevamente que, para ajustar curvas a distintas fluencias, hay que usar diferentes valores de la energía media transferida por colisiones.

IV.2.E MODELADO DE LA PROBABILIDAD DE DISOCIACION DEL CDCl_3 EN MEZCLAS EQUIMOLARES DE $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$ EN PRESENCIA DE GASES INERTES

El modelado de la probabilidad de disociación del CDCl_3 , en mezclas equimolares de $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$, en función de la presión de Ar agregado, a una fluencia de 20 J/cm^2 , se hizo considerando que

Para presiones de Ar entre 0 y el máximo de la curva (10 torr), debía tenerse en cuenta el fraccionamiento rotacional de la población del nivel fundamental, el fraccionamiento anarmónico de la población del primer nivel excitado y la desactivación vibracional por colisiones entre el CDCl_3 y el CHCl_3 con $\langle \Delta E \rangle = 914 \text{ cm}^{-1}$, coincidente con el valor hallado a la misma fluencia para la mezcla $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$ (IV.2.D). La constante de

llenado del hueco rotacional en este caso se calculó como

$$k_{rot} = [1,5 \times 10^{-3} [P(\text{CHCl}_3) + P(\text{CDCl}_3)] + 6 \times 10^{-4} P(\text{Ar})] \text{ ns}^{-1} \quad \text{IV.40}$$

- b. Para presiones de Ar entre 10 y 50 torr, no se tuvo en cuenta el fraccionamiento de los primeros niveles rotacionales, pero si se consideró que había desactivación vibracional. La frecuencia de colisiones se calculó ahora como

$$w = Z(\text{CHCl}_3\text{-CDCl}_3) [P(\text{CHCl}_3) + P(\text{CDCl}_3)] + Z(\text{CDCl}_3\text{-Ar}) P(\text{Ar}) \text{ ns}^{-1} \quad \text{IV.41}$$

Los resultados obtenidos se muestran en la figura IV.20 donde se observa ahora que el máximo ocurre para 10 torr de Ar. Esto muestra la importante contribución de las colisiones con el CHCl₃ al llenado del hueco rotacional.

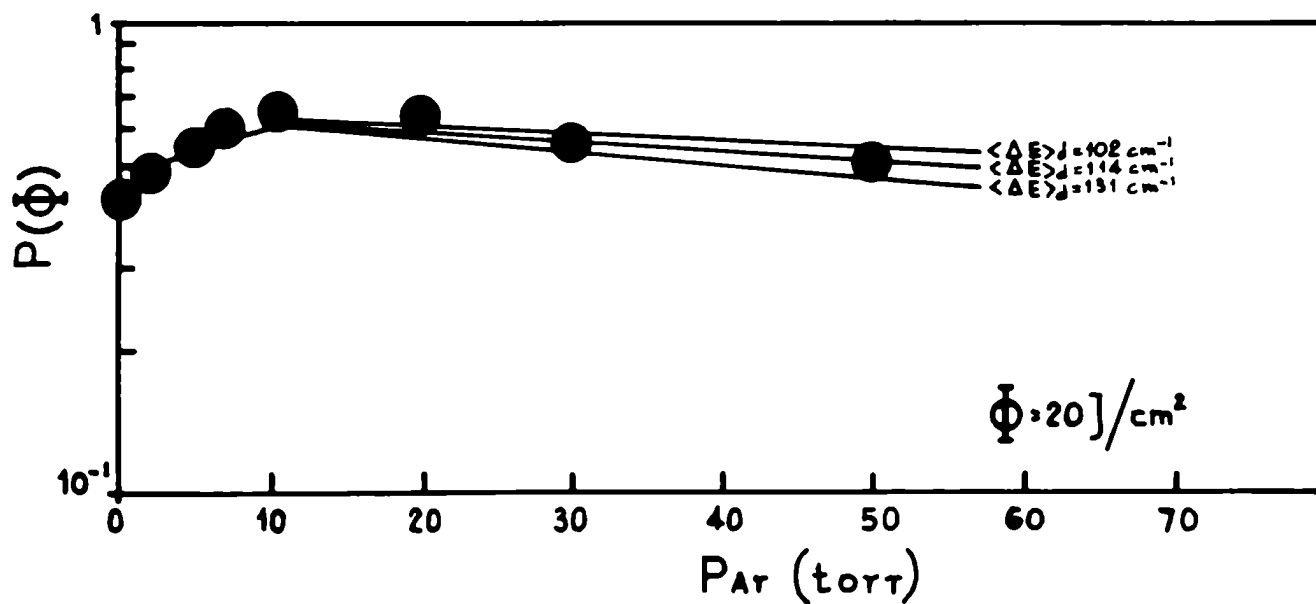


FIGURA IV.20

Modelado de la probabilidad de disociación del CDCl_3 vs presión de Ar en mezclas equimolares de $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$ considerando fraccionamiento rotacional del nivel fundamental, corrimiento anarmónico y desactivación vibracional entre 0-10 torr de Ar, y desactivación vibracional entre 10-50 torr de Ar.

De estos resultados puede concluirse que en las mezclas equimolares de $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$, el Ar actúa como un desactivante muy ineficiente siendo su rol esencial la contribución a la relajación rotacional.

El estudio de la disociación del CDCl_3 , en mezclas equimolares de $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$, en función de la presión de Xe agregado para una fluencia de 20 J/cm^2 , mostró que, al igual que en presencia de Ar, el máximo de la curva ocurre a 10 torr de Xe.

Estas consideraciones llevaron a estudiar la disociación del CDCl_3 en mezclas equimolares de $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$ en función de la presión de CDCl_3 a una fluencia de 20 J/cm^2 con el agregado de 10 torr de Ar o Xe. Los resultados experimentales de este estudio se discutieron en el capítulo II.

Dado que dentro del error experimental ambas curvas coinciden, se modelaron teniendo en cuenta el fraccionamiento rotacional de la población del nivel fundamental, el fraccionamiento anarmónico del primer nivel excitado y la desactivación vibracional por colisiones entre moléculas de cloroformo, con un valor de $\langle \Delta E \rangle_a = 914 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente al obtenido en

ausencia de gas inerte a esa fluencia. La constante rotacional usada fue

$$k_{rot} = [1,5 \times 10^{-3} [P(\text{CHCl}_3) + P(\text{CDCl}_3)]] \text{ kDM x } 10 \text{] ns}^{-1} \quad \text{IV.42}$$

donde M = Ar, Xe.

Los resultados se muestran en la figura IV.21 donde se observa un ajuste muy bueno de los datos experimentales para $k_{DM} = (1,5 - 6) \times 10^{-4} \text{ ns}^{-1} \text{ torr}^{-1}$.

IV.3. RESUMEN DE LOS RESULTADOS DEL MODELADO DE LA SECCION EFICAZ DE ABSORCION Y DE LA PROBABILIDAD DE DISOCIACION MULTIFOTONICA IR DEL CDCl_3

La aplicación del modelo de ecuaciones de velocidad aplicable al caso de moléculas pequeñas^[17-19], al modelado de la absorción y disociación multifotónica IR del CDCl_3 en distintas condiciones experimentales, resultó exitosa. Se encontró una excelente concordancia entre los resultados obtenidos experimentalmente y los

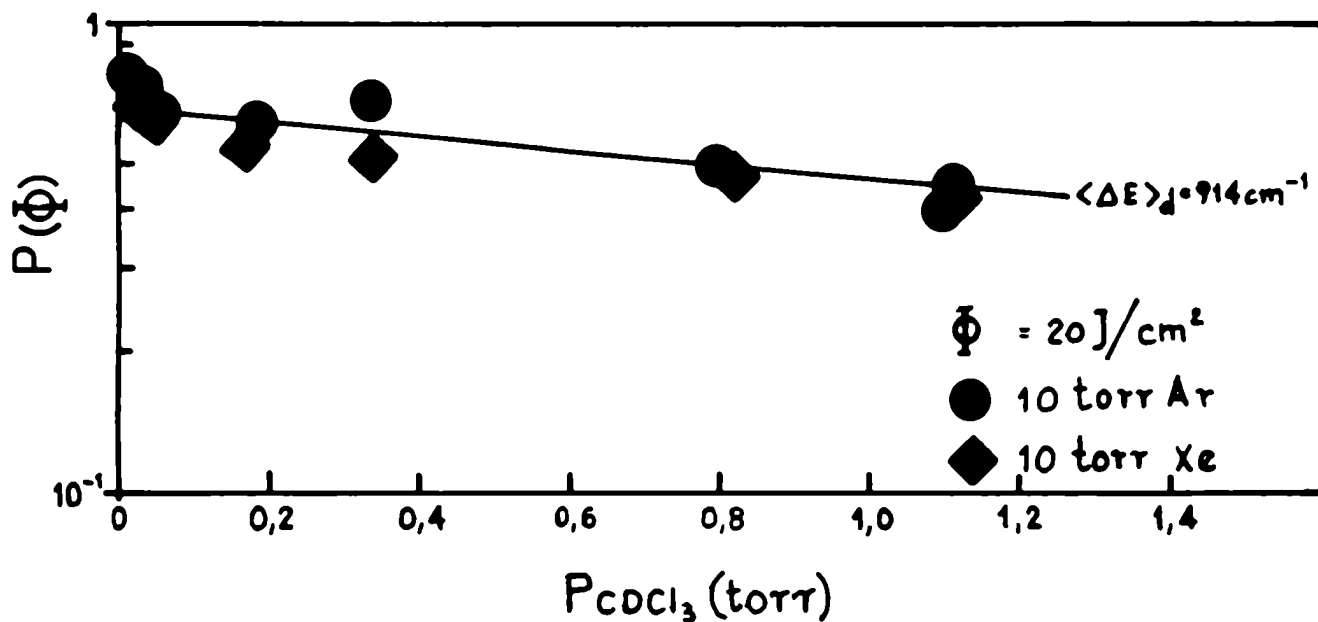


FIGURA IV.21

Modelado de la probabilidad de disociación del CDCl_3 vs presión de CDCl_3 (CHCl_3) en mezclas equimolares de $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$ con agregado de 10 torr de M, ($M = \text{Ar}, \text{Xe}$), considerando fraccionamiento rotacional del nivel fundamental, corrimiento anarmónico del primer nivel excitado y desactivación vibracional por colisiones.

calculados a partir del modelado, en la mayoría de los casos. Los resultados calculados dan cuenta de la relajación rotacional y de la desactivación vibracional por colisiones.

En la región de bajas presiones, donde el efecto preponderante es el llenado del hueco rotacional por relajación colisional la absorción y disociación del CDCl_3 con la línea 10P(48) pudieron modelarse para valores de los parámetros arbitrarios $n = 0,85 \pm 0,5$, $k_{\text{rot}} [\text{CDCl}_3\text{-CHCl}_3] (1 - 6) \times 10^{-3} \text{ ns}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ y $k_{\text{rot}} [\text{CDCl}_3\text{-Ar}] (1 - 6) \times 10^{-4} \text{ ns}^{-1} \text{ torr}^{-1}$. Este valor de la constante rotacional es bastante menor que el usado para modelar la disociación del CTCl_3 , $k_{\text{rot}} (2,9 - 3,8) \times 10^{-3} \text{ ns}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ [57]. La constante rotacional, k_{rot} , no es una constante microscópica entre niveles rotacionales específicos, sino que es una constante altamente promediada que engloba todos los procesos que intervienen en el llenado del hueco rotacional. En el cálculo de la relajación rotacional, interviene además de la constante rotacional k_{rot} , la fracción de moléculas resonante con la radiación. Para modelar la disociación del CTCl_3 , se usó una fracción de moléculas resonante constante y arbitraria [56, 57], de manera que, es de esperar también que la constante

rotacional correspondiente a dicha fracción no coincida con la de este trabajo.

En la región de presiones altas, donde el efecto preponderante es la desactivación colisional, la disociación multifotónica IR del CDCl_3 se modeló usando los mismos valores de los parámetros n y k_{rot} que para bajas presiones, e incorporando la energía media transferida por colisiones, $\langle \Delta E \rangle_a$. Se encontró que un mismo valor de $\langle \Delta E \rangle_a$ no podía ajustar los datos experimentales correspondientes a distintas energías de excitación para una dada composición de la muestra. El Ar resultó ser mucho más ineficiente que el CHCl_3 para desactivar por colisiones al CDCl_3 excitado. Por ejemplo, para irradiación con una fluencia de 33 J/cm^2 se encontraron valores de $\langle \Delta E \rangle_a$ de 304 y 2280 cm^{-1} para Ar y CHCl_3 , respectivamente. Por otra parte, en muestras de CDCl_3 y Ar, se encontró que para una fluencia de 33 J/cm^2 , $\langle \Delta E \rangle_a = 304 \text{ cm}^{-1}$ mientras que para 20 J/cm^2 , $\langle \Delta E \rangle_a = 183 \text{ cm}^{-1}$. Diferentes valores de $\langle \Delta E \rangle_a$ para diferentes fluencias se encontraron, también, en el modelado de la disociación del CDCl_3 en función de la fluencia para una presión de CDCl_3 de 2 torr , y en mezclas equimolares de $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$. Esta dependencia de la energía media transferida por colisión, $\langle \Delta E \rangle_a$, de la

energía de excitación también ha sido encontrada para el azuleno [107] y para el 1,1,2 trifluoroetano [132].

El aumento de la probabilidad de disociación por pulso del CDCl_3 vs la presión de CDCl_3 no pudo ser modelado. Esto indicaría que el modelo escalonado de probabilidad de transición por colisiones, en el cual son mucho más probables las transiciones hacia abajo que hacia arriba, no es el correcto. Probablemente en el caso de colisiones entre moléculas altamente excitadas, la transferencia V - V cuasi-resonante juegue un papel preponderante. El modelo utilizado no tiene en cuenta la transferencia de energía V - V.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

Se investigó la absorción y la disociación multifotónica IR del CDCl_3 con un láser de CO_2 pulsado, tipo TEA, en distintas condiciones experimentales, dado su interés como potencial candidata a molécula de trabajo en un proceso de enriquecimiento isotópico en deuterio.

Los rendimientos de las experiencias de disociación, medidos a través del volumen de reacción dependiente de la geometría de focalización, se deconvolucionaron para obtener probabilidades de disociación por pulso, a fluencia uniforme, independientes de la geometría de irradiación.

Las secciones eficaces de absorción multifotónica y las probabilidades de disociación por pulso se modelaron usando un modelo de ecuaciones de velocidad aplicable a moléculas pequeñas [17-19]. Este modelo tiene en cuenta el fraccionamiento rotacional de la población del nivel fundamental, el fraccionamiento anarmónico de la población del primer nivel excitado y la desactivación por transferencia de energía V - T en colisiones entre moléculas. Se aplica con tres parámetros arbitrarios el exponente n en el modelo de sección eficaz de absorción entre niveles, la constante de relajación

rotacional, k_{rot} , y la energía media transferida por colisión, $\langle \Delta E \rangle_a$.

Los cálculos del modelado se compararon con las secciones eficaces de absorción y las probabilidades de disociación multifotónica IR experimentales. En general, la concordancia entre los resultados del cálculo y los experimentales es excelente.

Para irradiación resonante, es decir con la línea P(48), 10,911 μm , cuasi-resonante con el modo ν_4 del CDCl_3 (914 cm^{-1}), el mejor ajuste de los resultados experimentales de la absorción y la disociación multifotónica IR se obtuvo para valores de los parámetros $n = 0,85 \pm 0,5$, $k_{rot} [\text{CDCl}_3\text{-CHCl}_3] (1 - 6) \times 10^{-3} \text{ ns}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ y $k_{rot} [\text{CDCl}_3\text{-M}] (1 - 6) \times 10^{-4} \text{ ns}^{-1} \text{ torr}^{-1}$, $M = \text{Ar, Xe}$.

Tanto los resultados experimentales como los calculados muestran que, para fluencias bajas y medias, ($11 - 33 \text{ J/cm}^2$), la probabilidad de disociación del CDCl_3 en presencia de gases no reactivos, crece inicialmente al aumentar la presión de gas agregado, debido a la contribución de las colisiones al llenado del hueco rotacional. Una vez alcanzado el máximo,

correspondiente a la relajación rotacional total, la probabilidad de disociación del CDCl_3 disminuye al aumentar la presión del gas debido a la desactivación por transferencia de energía V - T entre las moléculas de CDCl_3 altamente excitadas y las moléculas de gas no reactivo. A fluencias muy altas (44 J/cm^2), no se observa embotellamiento rotacional de los primeros niveles debido a que éste es compensado por diferentes efectos dependientes de la intensidad del campo eléctrico y por lo tanto, sólo se observa el efecto de la desactivación vibracional.

En el modelado de las experiencias de disociación en distintas condiciones experimentales hubieron de usarse valores de la energía media transferida por colisiones dependientes no sólo de la composición de la muestra, sino también de la fluencia. Este resultado es sumamente interesante dado que, la dependencia de la energía media transferida por colisiones del grado de excitación molecular es un tema bastante controvertido. Por un lado, Barker et al., en sus experiencias en el azuleno [107] y en el 1,1,2 trifluoroetano [132], encuentran que la energía media transferida por colisiones depende de la excitación molecular, mientras que Troe et al., no observan dicho efecto en

experiencias similares en el azuleno [116] y en el fluoroetilcicloheptatrieno [117].

Los resultados experimentales y calculados de la absorción y disociación multifotónica IR del CDF_3 permitieron concluir que esta molécula tiene grandes restricciones rotacionales y anarmónicas. Estas características no son las más deseables en una molécula que ha de usarse como molécula de trabajo en un proceso de separación isotópica, puesto que implican un uso ineficiente de los fotones IR. Sin embargo, la alta densidad de niveles vibracionales [72] y el agregado de 10 torr de Ar o Xe como relajante rotacional, permiten en gran medida superar estas restricciones y obtener mayores probabilidades de disociación a fluencias menores que en el CDF_3 [27].

La adición de 10 torr de Ar o Xe como relajante rotacional permitió obtener valores de la selectividad isotópica considerablemente mayores que los obtenidos por Yokoyama et al [90]. De todas maneras, estos valores son conservativos y se refieren a límites inferiores de la selectividad isotópica dados por el límite de la sensibilidad de la detección.

Estas consideraciones, sumadas a los resultados de la disociación multifotónica IR y a la mayor velocidad de redeuteración en agua del CDCl_3 comparada con la del CDF_3 [72,73], permiten concluir que, el CDCl_3 podría ser incluida entre las moléculas utilizables en procesos de enriquecimiento isotópico en deuterio.

Los resultados obtenidos en este trabajo son muy promisorios. Pero es conveniente recalcar la importancia de continuar con el estudio de esta molécula, a fin de poder elucidar fenómenos como la dependencia de la energía media transferida por colisiones de la fluencia y la transferencia de energía V - V y V - T a presiones altas y a alta excitación, y optimizar los procesos de separación isotópica por láser. Un incremento de la sensibilidad del equipo de detección contribuirá al aumento de la selectividad isotópica de la disociación.

BIBLIOGRAFIA

1. V.S. Letokhov. **"Non-Linear Laser Chemistry"**, ed. F.P. Schafer. Springer-Verlag. Berlin. (1983)
2. W.C. Danen y J.C. Jang. **"Laser-Induced Chemical Processes"**, ed. J.I. Steinfeld. Plenum Press. New York, 45 (1981).
3. R.L. Woodin y A. Kaldor. **"Photoselective Chemistry"**, Part 2, ed. J. Jortner, R.D. Levine y S.A. Rice. John Wiley & Sons. New York, 3 (1981).
4. N. Bloembergen y E. Yablonovitch. **Physics Today** 31, 23 (1978).
5. N. Bloembergen y E. Yablonovitch. **"Laser-Induced Processes in Molecules"**, ed. K.L. Kompa y S.D. Smith. Springer-Verlag. Berlin, 117 (1979).
6. A. Ben-Shaul, Y. Haas, K.L. Kompa y R.D. Levine. **"Lasers and Chemical Change"**, ed. F.P. Schafer. Springer Verlag. Berlin. (1981).
7. J. Jortner y R.D. Levine. **"Photoselective Chemistry"**, Part 1, ed. J. Jortner, R.D. Levine y S.A. Rice. John Wiley & Sons. New York, 1 (1981).
8. R.V. Ambartzumian y V.S. Letokhov. **"Chemical and Biochemical Applications of Lasers"**, ed. C. Bradley Moore. Vol. III. Academic Press. New York, 167 (1977).
9. C.R. Quick y C. Wittig. **J. Chem. Phys.** 69(9), 4201 (1978).

10. D.S. King. "Dinamics of the Excited State", Part I, ed. K.P. Lawley. John Wiley & Sons, 105 (1982).
11. C.D. Cantrell, S.M. Freund y J.L. Lyman. "Laser Handbook", ed. M.L. Stitch. North-Holland Publishing Company, 485 (1979).
12. J. Stone y M.F. Goodman. **J. Chem. Phys.** 71(1), 408 (1979).
13. J. Stone y M.F. Goodman. **Phys. Rev. A** 18, 2618 (1978).
14. J. Stone, E. Thiele y M.F. Goodman. **Chem. Phys. Lett.** 71(1), 171 (1980).
15. M. Quack. **J. Chem. Phys.** 69(3), 1282 (1978).
16. M. Quack. "Dinamics of the Excited State", Part II, ed. K.P. Lawlwey. John Wiley & Sons, 395 (1982).
17. B. Toselli, J.C. Ferrero y E.H. Staricco. **J. Phys. Chem.** 89, 1492 (1985).
18. B. Toselli, J.C. Ferrero y E.H. Staricco. **J. Phys. Chem.**, para ser publicado.
19. B. Toselli. **Tesis Doctoral.** Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba. (1986).
20. V.S. Letokhov y C. Bradley Moore. "Chemical and Biochemical Applications of Lasers". Vol. III, ed. C. Bradley Moore. Academic Press. New York, 1 (1977).
21. E.P. Velikov, V.S. Letokhov, A.A. Makarov y E.A.

- Ryabov. **Sov. J. Quantum Electron.** 9(2), 179 (1979).
22. R.D. Mc Alpine y D.K. Evans. "Photodissociation and Photoionization", ed. K.P. Lawley. John Wiley & Sons, 31 (1985).
23. J.B. Marling, I.P. Herman y S.J. Thomas. **J. Chem. Phys.** 72, 5603 (1980).
24. D.S. King y J.C. Stephenson. **J. Am. Chem. Soc.** 100:23, 7151 (1978).
25. Aa.S. Sudbo, P.A. Schulz, Y.R. Shen y Y.T. Lee. **J. Chem. Phys.** 69(6), 2312 (1978).
26. S.A. Tuccio y A. Hartford Jr. **Chem. Phys. Lett.** 65(2), 234 (1979).
27. I.P. Herman y J.B. Marling. **Chem. Phys. Lett.** 64(1), 75 (1979).
28. P.A. Hackett, M. Gauthier, C. Willis y R. Pilon. **J. Chem. Phys.** 71(1), 546 (1979).
29. V.N. Bagratashvili, V.S. Dolzhikov, V.S. Letokhov, A.A. Makarov, E.A. Ryabov y V.V. Tyakht. **Sov. Phys. JETP** 50(6), 1075 (1979).
30. I.P. Herman y J.B. Marling. **J. Chem. Phys.** 72(1), 516 (1980).
31. Y. Makide, S. Hagiwara, O. Kurihara, K. Takeuchi, Y. Ishikawa, S. Arai, T. Tominaga, I. Inoue y R. Nakane. **J. Nucl. Sci. Technol.** 17(8), 645 (1980).
32. M. Gauthier, W.S. Nip, P.A. Hackett y C. Willis.

- Chem. Phys. Lett.** 69(2), 372 (1980).
33. W.S. Nip, M. Drouin, P.A. Hackett y C. Willis. **J. Phys. Chem.** 84, 932 (1980).
34. A. Yokoyama, K. Suzuki, G. Fujisawa, N. Ishikawa y M. Iwasaki. **J. Nucl. Sci. Technol.** 18(9), 737 (1981).
35. K. Takeuchi, O. Kurihara, S. Satooka, Y. Makide, I. Inoue y R. Nakane. **J. Nucl. Sci. Technol.** 18(12), 972 (1981).
36. T.G. Abzianidze, A.S. Egiazarov, A.K. Petrov y Y.N. Samsonov. **Sov. J. Quantum Electron.** 11(3), 343 (1981).
37. Y. Makide, S. Hagiwara, T. Tominaga, K. Takeuchi y R. Nakane. **Chem. Phys. Lett.** 82(1), 18 (1981).
38. Y. Makide, S. Hagiwara, T. Tominaga, O. Kurihara y R. Nakane. **Int. J. Appl. Rad. Isot.** 32, 881 (1981).
39. G.I. Abushelishvili, O.N. Avatov, A.B. Bakhtadze, V.M. Vetsko, G.I. Tkeshelashvili, V.I. Tomilina, V.N. Fedoseev y Y.R. Kolomilskii. **Sov. J. Quantum Electron.** 11(3), 326 (1981).
40. Y. Ishikawa, R. Nakane y S. Arai. **Appl. Phys.** 25, 1 (1981)
41. M. Neve de Mévergnies, F. Verhoeven, P. del Marmol y G. Koch. **J. Chem. Phys.** 77(9), 4786 (1982).
42. W.E. Chandler, W.E. Farmeth y R.N. Zare. **J. Chem.**

- Phys.** 77(9), 4447 (1982).
43. D. Krajnovich, F. Hisken, Z. Zhang, Y.R. Shen y Y.T. Lee. **J. Chem. Phys.** 72(12), 5977 (1982).
 44. D.K. Evans, R.D. Mc Alpine y H.M. Adams. **J. Chem. Phys.** 77(7), 3551 (1982).
 45. Y. Makide, S. Kato y T. Tominaga. **Appl. Phys.** 28, 341 (1982).
 46. X. Zheng, Z. Xu y F. Kong. **Chem. Phys. Lett.** 85(4), 418 (1982).
 47. K. Takeuchi, I. Inoue, R. Nakane, Y. Makide, S. Kato y T. Tominaga. **J. Chem. Phys.** 76(1), 398 (1982).
 48. F. Magnotta, I.P. Herman y F.T. Aldridge. **Chem Phys. Lett.** 92(6), 600 (1982).
 49. V.N. Bagratashvili, V.N. Burinov, L.E. Deev, A.V. Zabolotnykh, V.S. Letokhov, G.I. Nazarenko, A.P. Sviridov y V.S. Shaidurov. **Sov. J. Quantum Electron.** 12(2), 249 (1982).
 50. J. Moser, P. Morand, R. Duperrex y H. Van den Bergh. **Chem. Phys.** 79, 277 (1983).
 51. K.O. Kutscheke, M. Gauthier y P.A. Hackett. **Chem. Phys.** 78, 323, (1983).
 52. I.P. Herman. **Chem. Phys.** 75, 121 (1983).
 53. J.C. Stephenson y D.S. King. **J. Chem. Phys.** 78(4), 1867 (1983).

54. Y. Makide, S. Kato, T. Tominaga y K. Takeuchi. **Appl. Phys. B** 32, 33 (1983).
55. V.N. Bagratashvili, V.N. Burimov, M.V. Kuzmin, V.S. Letokhov y A.P. Sviridov. **Laser Chem.** 1(3), 133 (1983).
56. I.P. Herman, F. Magnotta y F.T. Aldridge. **Israel J. Chem.** 24, 192 (1984).
57. F. Magnotta y I.P. Herman. **J. Chem. Phys.** 81(5), 2363 (1984).
58. J.A. O'Neill y J.R. Robins. **J. Chem. Phys.** 81(4), 1825 (1984).
59. S. Kato, Y. Makide, K. Takeuchi y T. Tominaga. **J. Phys. Chem.** 88, 3977 (1984).
60. S. Arai, T. Watanabe, Y. Ishikawa, T. Oyama, O. Hayashi y T. Ishii. **Chem. Phys. Lett.** 112(3), 224 (1984).
61. A. Outhouse, P. Lawrence, M. Gauthier y P. A. Hackett. **Appl. Phys. B** 36, 63 (1985).
62. S. Kato, Y. Makide, T. Tominaga y K. Takeuchi. **J. Photochem.** 27, 131 (1984).
63. K. Sugita, Y. Ishikawa y S. Arai. **Appl. Phys. B** 36, 111 (1985).
64. M. Gauthier, A. Outhouse, Y. Ishikawa, K.O. Kutschke y P.A. Hackett. **Appl. Phys. B** 35, 173 (1984).

65. K. Takeuchi, O. Kurihara, Y. Makide, K. Midorikawa y H. Tashiro. **Appl. Phys. B** 37, 67 (1985).
66. J.C. Jang-Wren, D.W. Setser y J.C. Ferrero. **J. Phys. Chem.** 89, 414 (1985).
67. V.Parthasarathy, S.K. Sarkar, K.V.S. Rama Rao y J.P. Mittal. **J. Photochem.** 29, 333 (1985).
68. F. Magnotta y I.P. Herman. **Appl. Phys.** 36, 207 (1985).
69. L. Mannik y S.K. Brown. **Appl. Phys.** 37, 79 (1985).
70. D.W. Setser, T.S. Lee y W.C. Danen. **J. Phys. Chem.** 89, 5799 (1985).
71. Y. Ishikawa y S. Arai. **Bull. Chem. Soc. Jpn.** 57, 681 (1984).
72. R. Mc Alpine, J.W. Goodale y D.K. Evans. **Can. J. Chem.** 63, 2995 (1985).
73. F.T. Aldridge, I.P. Herman, J.B. Marling y L.L. Wood. **UCID-17736-78-1.**
74. J. Marling y I.P. Herman. "Requirements for Deuterium Separation via Multiple-Photon Dissociation". Tenth International Quantum Electronics Conference, Atlanta, Georgia. (1978).
75. I.P. Herman, F.Magnotta, R.J. Buss y Y.T. Lee. **J. Chem. Phys.** 79(4), 1789 (1983).
76. G. Herzberg. "Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Infrared and Raman Spectra of

- Polyatomic Molecules**". Van Nostrand Reinhold Company. New York. (1945).
77. T. Shimanouchi. **"Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidate"**. Vol. I. NSRDS-NBS, 39 (1972).
78. J. Madigan y F. Cleveland. **J. Chem. Phys.** 19(1), 119 (1951).
79. R. Bernstein, A. Gordus y F. Cleveland. **J. Chem. Phys.** 20, 1979 (1952).
80. M.V. Garcia, R. Escribano, G. del Rio y J.M. Orza. **Anal. Quim.** 71, 545 (1975).
81. A. Ruoff y H. Burger. **Spectrochim. Acta** 26A, 989 (1970).
82. D.R. Keefer, J.E. Allen Jr. y W.B. Person. **Chem. Phys. Lett.** 43(2), 394 (1976).
83. J.L. Lyman, S.D. Rockwood y S.M. Freund. **J. Chem. Phys.** 67(10), 4545 (1977).
84. W. Fuss y T.P. Cotter. **Appl. Phys.** 12, 265 (1977).
85. S. Speiser y J. Jortner. **Chem. Phys. Lett.** 44(3), 399 (1976).
86. I.P. Herman. **Opt. Lett.** 4(12), 403 (1979).
87. C. Reiser y J.I. Steinfeld. **Opt. Eng.** 19(1), 2 (1980).
88. J.S. Francisco y J.I. Steinfeld. **Chem. Phys. Lett.** 82(2), 311 (1981).

89. X.X. Ma, G.Y. Xu, P. Galarneau y S.L. Chin. **Appl. Opt.** 22(13), 2007 (1983).
90. A. Yokoyama, K. Suzuki, G. Fujisawa y N. Ishikawa. **Appl. Phys. B** 38, 99 (1985).
91. G.R. Nicol, D.K. Evans y R.D. Mc Alpine. **Appl. Phys. B** 39, 29 (1986).
92. R. Duperrex y H. Van den Bergh. **Chem. Phys.** 40, 275 (1979).
93. P. Fettweis y M. Neve de Mevergnies. **Appl. Phys.** 12, 219 (1977).
94. R.V. Ambartzumian, Y.A. Gorokhov, V.S. Letokhov, G.N. Makarov y A.A. Puretzki. **JETP Lett.** 44(2), 231 (1976).
95. R.V. Ambartzumian, Y.A. Gorokhov, V.S. Letokhov, G.N. Makarov y A.A. Puretzki. **JETP Lett.** 23, 22 (1976).
96. A. Messiah. "**Quantum Mechanics**", North-Holland, Amsterdam. (1964).
97. J.A. Horsley, J. Stone, M.F. Goodman y D.A. Dows. **Chem. Phys. Lett.** 66(3), 461 (1979).
98. P.J. Robinson y K.A. Holbrook. "**Unimolecular Reactions**". Wiley-Interscience. London. (1972).
99. V.N. Bagratashvili, M.V. Kuzmin, V.S. Letokhov y A.A. Stuchebrukhov. **Chem. Phys.** 97(1), 13 (1985).
100. D.M. Larsen y N. Bloembergen. **Opt. Commun.** 17(3),

254 (1976).

101. J. Lyman. **J. Chem. Phys.** 67(5), 1868 (1977).
102. E.R. Grant, P.A. Schulz, Aa. Sudbo, Y.R. Shen y Y.T. Lee. **Phys. Rev. Lett.** 40, 115 (1978).
103. P.A. Schulz, Aa. Sudbo, E.R. Grant y Y.T. Lee. **J. Chem. Phys.** 72(9), 4985 (1980).
104. J.R. Barker. **J. Chem. Phys.** 72(6), 3686 (1980).
105. A.C. Baldwin y J.R. Barker. **J. Chem. Phys.** 74(2), 3813 (1981).
106. A.C. Baldwin y J.R. Barker. **J. Chem. Phys.** 74(7), 3823 (1981).
107. M.J. Rossi, J.R. Pladziewicz y J.R. Barker. **J. Chem. Phys.** 78(11), 6695 (1983).
108. J.R. Barker y R.E. Golden. **J. Phys. Chem.** 88, 1012 (1984).
109. J.M. Zellweger, T.C. Brown y J.R. Barker. **J. Chem Phys.** 83(12), 6251 (1985).
110. R.E. Weston. **J. Phys. Chem.** 86, 4864 (1982).
111. M. Quack y E. Sutcliffe. **Chem. Phys. Lett.** 121(4,5), 315 (1985).
112. S. Rashev. **Chem. Phys.** 90, 99 (1984).
113. M.V. Kuzmin y A.A. Stuchebukhov. **Chem. Phys.** 83, 115 (1984)
114. I. Oref y B.S. Rabinovitch. **J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1**, 80, 769 (1984)

115. M. Heymann, H. Hippler y J. Troe. **J. Chem. Phys.** 80, 1853 (1984).
116. H. Hippler, L. Lindemann y J. Troe. **J. Chem. Phys.** 83(8), 3906 (1985).
117. B. Herzog, H. Hippler, L. Kang y J. Troe. **Chem. Phys. Lett.** 120(2), 124 (1985).
118. D.C. Tardy y B.S. Rabinovitch. **J. Phys. Chem.** 89, 2442 (1985).
119. D.C. Tardy y B.S. Rabinovitch. **J. Phys. Chem.** 90, 1187 (1986).
120. J.O. Hirschfelder, C.F. Curtis y R.B. Bird. **"Molecular Theory of Gases and Liquids"**. Mc Graw-Hill, New York, 2nd edition. (1966).
121. J. Troe. **J. Chem. Phys.** 66(11), 4758 (1977).
122. K. Okabe. **"Photochemistry of Small Molecules"**. John Wiley & Sons. New York. (1978).
123. a. L. Monchick y E.A. Mason. **J. Chem. Phys.** 35(5), 1676 (1961); b. E.A. Mason y L. Monchick. **J. Chem. Phys.** 36(6), 1622 (1962).
124. G.M. Barrow. **"Introduction to Molecular Spectroscopy"**. Mc Graw-Hill Kogakusha. Tokyo. (1962).
125. H.C. Allen Jr. y P.C. Cross. **"Molecular vibrators"**. Wiley. New York. (1963).
126. O. Svelto. **"Laser Principles"**. Plenum Press. New

York. (1976).

127. E. Weitz y G. Flynn. "Photoselective Chemistry", Part 2, ed. J. Jortner, R.D. Levine y S.A. Rice. John Wiley & Sons. New York, 185 (1981).
128. I. Oref. **J. Chem. Phys.** 75(1), 131 (1981).
129. I. Oref. **J. Chem. Phys.** 77(3), 1253 (1982).
130. W.R. Gentry. **J. Chem. Phys.** 81(12), 5737 (1984).
131. T.B. Simpson, J.G. Black, I. Burak, E. Yablonivitch y N. Bloembergen. **J. Chem. Phys.** 83(2), 628 (1985).
132. J.M. Zellweger, T.C. Brown y J.R. Barker. **J. Phys. Chem.** 90, 461 (1986).

AGRADECIMIENTOS

En estas líneas deseo agradecer a todas las personas que colaboraron e influyeron en mi formación científica, e hicieron posible la realización de este trabajo.

Deseo expresar mi profundo agradecimiento al Dr. Eduardo J. Quel por las charlas científicas mantenidas, por su ánimo permanente y por haber puesto a mi disposición, en lo que de él depende, CITEFA y el CEILAP.

Deseo agradecer a las autoridades de CITEFA y al CONICET por posibilitar la realización de esta Tesis.

Le estoy profundamente agradecida a la Dra. Beatriz Tosselli por su paciente y desinteresada colaboración facilitándome y enseñándome a usar los programas de computación usados en el modelado de los resultados experimentales.

Quisiera agradecer también al Dr. Juan Carlos Ferrero por las valiosas y enriquecedoras discusiones mantenidas durante mi estadia en Córdoba respecto del trabajo realizado.

Deseo agradecer al Dr. Eduardo Staricco por facilitar mi estadia en Córdoba durante un mes, permitiéndome así, familiarizarme con el uso de las técnicas de computación desarrolladas por la Dra. Tosselli y el Dr. Ferrero.

Quisiera agradecer al grupo de computación de CITEFA dirigido por el Sr. Jorge Alvarez por haberme permitido realizar el modelado de los datos experimentales.

Agradezco profundamente al Sr. Osvaldo Vilar su inestimable colaboración en el montaje de dispositivos experimentales de precisión y en la tediosa tarea de alinear el láser.

Estoy asimismo profundamente agradecida al Sr. Manfred Seifert por sus trabajos de vidrieria sin los cuales no hubiera sido posible realizar este trabajo.

También deseo expresar mi agradecimiento al Ingeniero Rodolfo Díaz y al Sr. Jorge García por su colaboración en solucionar los problemas surgidos con los circuitos eléctricos del láser y electrónicos del equipo de detección.

Tambièn deseo expresar mi agradecimiento al Sr. Juan José Luque del taller por los trabajos de tornería realizados, al Sr. Ladislao Fajertag por su colaboración realizando los dibujos, al Sr. Rodolfo Enrietti y a la Sra. Laura Lombardo de la secretaria del CEILAP por su buena disposición a pesar de las innumerables molestias que les he causado con fotocopias, recibos, etc.

Mi agradecimiento al Dr. Francisco Manzano por su apoyo moral y colaboración en la alineación cuando el láser no funcionaba y nuestra paciencia se acababa.

Deseo expresar mi agradecimiento al Dr. Alfredo H. Burgos, ya fallecido, por su colaboración en la etapa inicial de este trabajo.

Mi agradecimiento al Dr. Julio F. Caballero por las charlas mantenidas en la etapa inicial de este trabajo.

Deseo expresar mi agradecimiento a los ingenieros Rodolfo Díaz, Ricardo D'Angelo y Mario Lavorato por su colaboración en enseñarme a usar el procesador de palabras con el que fue escrito este trabajo y su auxilio cada vez que se suscitaba un problema con las computadoras personales, los discos, etc.

Deseo agradecer al Ingeniero Mario Lavorato por haberme facilitado su computadora personal para poder escribir el trabajo.

Agradezco al Sr. Carlos Piaggio el haberme facilitado su computadora personal para realizar parte de la escritura de la tesis.

Finalmente deseo expresar mi agradecimiento a todos los compañeros del CEILAP que de alguna manera colaboraron para que este trabajo pudiera realizarse.