

## Tesis de Posgrado

# Estudio de los procesos de absorción multifotónica del $CF_2Cl_2$

Slezak de Fernández, Verónica Beatriz

1989

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Slezak de Fernández, Verónica Beatriz. (1989). Estudio de los procesos de absorción multifotónica del  $CF_2Cl_2$ . Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2276\\_SlezakdeFernandez.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2276_SlezakdeFernandez.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Slezak de Fernández, Verónica Beatriz. "Estudio de los procesos de absorción multifotónica del  $CF_2Cl_2$ ". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1989. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2276\\_SlezakdeFernandez.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2276_SlezakdeFernandez.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

ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE ABSORCION MULTIFOTONICA DEL  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$

Autor

Verónica Beatriz Slezak

Director de Tesis

Dr. Eduardo Jaime Quel

Lugar de trabajo:

Centro de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones

CEILAP (CITEFA-CONICET)

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Ciencias  
Físicas

## AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más profundo agradecimiento al Dr. Eduardo J. QUEL, quién me dirigiera esta tesis doctoral, por las sugerencias y discusiones científicas que dieron fruto en este trabajo. Asimismo debo agradecer al Lic. Alejandro PEURIOT quién con su estrecha colaboración hiciera posible el montaje de gran parte del experimento y cuyas discusiones, a veces muy acaloradas, permitieron dar una interpretación lógica a los resultados. No puedo dejar de recordar en estos momentos al Dr. Alfredo BURGOS, fallecido hace 5 años, quién fuera mi maestro y con quién inicié este trabajo.

Quisiera agradecer también a CITEFA, donde he realizado todo el trabajo, CONICET, OEA y DIGID, instituciones que han colaborado en la concreción de estas investigaciones. También mi agradecimiento a todo el personal técnico y profesional del laboratorio que con su apoyo hicieron posible este trabajo y al de CITEFA que de una manera u otra ha colaborado en el montaje de la experiencia, puesta a punto de equipos, procesamiento de datos y discusiones de resultados.

Vaya mi particular reconocimiento a la Sra. Laura LOMBARDO de D'ANGELO, quién con suma paciencia, hiciera el mecanografiado de este trabajo.

## **CAPITULO I**

### **Introducción**

1.1. Disociación y absorción multifotónica.....	11
1.2. Separación isotópica por láser.....	12
1.3. Propiedades de la fuente de excitación.....	13
1.4. Modelo simple de excitación multifotónica.....	14
1.4.1. Excitación de niveles vibracionales bajos.....	17
1.4.2. Excitación en el cuasi-continuo vibracional.....	21
1.5. Parámetros característicos de la absorción multifotónica.....	23
1.6. Estocastización de la energía vibracional.....	28
1.7. Procesos de relajación colisional.....	29
1.7.1. Relajación rotacional.....	29
1.7.2. Relajación vibración-vibración.....	30
1.7.3. Relajación vibración-translación.....	30
1.8. Objetivo de este trabajo.....	31

## **CAPITULO II**

### **Moléculas elegidas para este estudio**

2.1. La molécula de $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ .....	35
--	----

2.1.1. Selección de esta molécula.....	35
2.1.2. Antecedentes de las investigaciones sobre CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> en el CEILAP.....	37
2.1.3. Propiedades espectroscópicas.....	38
2.2. La molécula de SF <sub>6</sub> .....	45
2.2.1. Selección de esta molécula.....	45
2.2.2. Propiedades espectroscópicas.....	46

### **CAPITULO III**

#### **Láser de CO<sub>2</sub>**

3.1. Breve historia.....	50
3.2. La molécula de CO <sub>2</sub> .....	51
3.3. Cinética del láser de CO <sub>2</sub> .....	53
3.4. Láser TEA CO <sub>2</sub> .....	56
3.4.1. Descargas de alta presión.....	56
3.4.2. Características de la salida.....	58
3.4.3. Descargas con preionización.....	60
3.5. Construcción del láser CO <sub>2</sub> TEA.....	63
3.5.1. Sistema de gases.....	65
3.5.2. Oscilador.....	65
a. Caja.....	67
b. Electrodo y sus pasantes.....	67
c. Montajes para espejos.....	68
d. Cabezal en ángulo de Brewster.....	68
e. Soporte de red de difracción.....	71

3.5.3. Excitación eléctrica.....	71
a. Circuito principal.....	71
b. Circuito de preionización.....	73
c. Chispero.....	73
3.5.4. Cavidades ópticas.....	74
3.5.5. Características de la salida.....	78

## **CAPITULO IV**

### **Absorción multifotónica del CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**

4.1. Determinación de la energía media absorbida por molécula.....	80
4.1.1. Calorimetría.....	80
4.1.2. Método optoacústico.....	81
4.1.3. Calorimetría opto-térmica.....	82
4.1.4. Método usado en este trabajo.....	82
4.2. Espectro de absorción multifotónica de la banda $\nu_8$ del CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	83
4.2.1. Experimento.....	84
4.2.2. Resultados e interpretación.....	86
4.3. Determinación del número medio de fotones absorbidos por molécula en el modo $\nu_8$ ( $\langle n \rangle$ ).....	90
4.3.1. Experimento.....	90
4.3.2. Resultados y discusión.....	93
4.4. Efecto de las colisiones CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -Ar en la AMF del CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> en el modo $\nu_8$ .....	95

4.4.1. Experimento.....	95
4.4.2. Resultados y discusión.....	96
a. Determinación del $\langle n \rangle$ .....	96
b. Determinación de la fracción de moléculas involucradas ( $q$ ).....	98
c. Determinación del tiempo característico de relajación rotacional.....	105
d. Determinación del número medio real de fotones absorbidos por molécula ( $\langle n \rangle_r$ ).....	106
e. Determinación de la sección eficaz de AMF....	107
4.5. Absorción multifotónica del $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ excitado en el modo $\nu_1$ .....	109
4.5.1. Determinación de $\langle n \rangle$ .....	109
4.5.2. Determinación de "q".....	109
4.5.3. Comparación del "q" entre las dos bandas.....	111

## **CAPITULO V**

### **Fenómenos de relajación colisionales del $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ y $\text{SF}_6$ : mediciones de fluorescencia infrarroja**

5.1. Introducción.....	116
5.1.1. Doble resonancia IR-IR.....	119
5.1.2. Doble resonancia IR-UV.....	119
5.1.3. Scattering Raman.....	120
a. Scattering Raman Espontáneo (RS).....	120
b. Scattering Raman Anti-Stokes Coherente (CARS).....	121

5.1.4. Interferometría.....	122
5.1.5. Lente térmica.....	122
5.1.6. Fluorescencia IR.....	123
5.2. Análisis temporal de la fluorescencia.....	124
5.3. Dispositivo experimental.....	127
5.3.1. Sistema de adquisición de datos.....	131
5.3.2. Procesamiento de datos.....	131
a. Aproximación por tramos.....	132
b. Cuadrados mínimos de una función arbitraria.....	133
b1. Método de búsqueda "grilla".....	135
b2. Búsqueda del "gradiente".....	135
b3. Métodos analíticos.....	136
b4. Método utilizado.....	139
c. Deconvolución de la señal.....	140
d. Autocorrelación.....	144
5.4. Mediciones.....	147
5.4.1. Dispersión del pulso láser.....	147
5.4.2. Fluorescencia IR procesada con aproximación por tramos.....	154
a. CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> puro.....	154
b. CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -Ar.....	156
5.4.3. Fluorescencia IR de SF <sub>6</sub> .....	158
5.4.4. Fluorescencia IR del CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> excitado en el modo $\nu_8$ .....	163
a. Filtro gaseoso frío de SF <sub>6</sub> .....	163



a1. Relajación V-V.....	165
a2. Relajación V-T.....	167
a3. Difusión de masa y calor.....	170
b. Filtro gaseoso frío de CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	171
c. Excitación con la línea P(30) del láser.....	173
5.5. Fluorescencia IR del CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> excitado en el modo $\nu_1$ .....	174

## **CAPITULO VI**

### **Análisis de resultados de fluorescencia**

6.1. Comparación de los dos métodos de procesamiento de datos.....	179
6.2. Relajación V-T del CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -Ar.....	179
6.3. Intercambio de energía vibracional del SF <sub>6</sub> .....	181
6.3.1. Intercambio V-V.....	181
6.3.2. Intercambio V-T.....	187
6.3.3. Difusión de masa y transporte de calor.....	187
6.3.4. Oscilaciones optoacústicas.....	189
6.4. Intercambio de energía vibracional del CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	195
6.4.1. Intercambio V-V.....	197
6.4.2. Relajación Vibración-Traslación.....	199
6.4.3. Difusión de masa y transporte de calor.....	201
6.5. No-linealidad de la relajación V-T.....	203
6.5.1. Intensidad de fluorescencia: relación con la energía total.....	203

6.5.2. Teoria de Landau-Teller: relajación de la energía traslacional por colisiones.....	205
6.5.3. Relajación de la energía de un oscilador anarmónico.....	208
6.5.4. Dependencia con la energía del v-T experimental.....	211
6.6. "Corrimiento al rojo": su implicancia en la relajación V-T multifotónica.....	217
6.7. Fluorescencia del CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> excitado en el modo $\nu_1$ ...	217
6.8. Conclusiones.....	220

## **CAPITULO I**

### **Introducción**

### 1.1. Disociación y Absorción Multifotónica

La importancia del estudio de la interacción radiación-materia reside en la posibilidad de incrementar el conocimiento y en la influencia específica de los procesos fotofísicos y fotoquímicos sobre la naturaleza y la humanidad. Basta pensar en la fotosíntesis, en los procesos del ozono en la atmósfera y en la visión humana. La fotodisociación de moléculas simples por radiación ultravioleta ya se conocía en la primera mitad de nuestro siglo.

El láser como fuente de luz sintonizable (1970) permitió la excitación selectiva de determinados estados cuánticos de un átomo o molécula, en el rango desde 0,1 a 10 eV. En particular, la radiación infrarroja (IR) intensa puede inducir excitación vibracional de moléculas, manteniéndose la temperatura cinética relativamente baja. La molécula puede adquirir suficiente energía interna y participar en nuevos procesos químicos que requieran disociación. Debe tenerse en cuenta que una ligadura química de 3-5 eV requiere 30 a 50 fotones de 0,1 eV para su ruptura.

El desarrollo de los láseres de CO<sub>2</sub> TEA (sigla que proviene de que la excitación eléctrica es transversal, y la presión es atmosférica), trajo como consecuencia

el descubrimiento de la excitación intensa vibracional también llamada multifotónica (EMF), y la disociación de moléculas poliatómicas por absorción de radiación proveniente de estos láseres. Estos fenómenos dieron lugar a un nuevo campo de investigación que podemos llamar "fotoquímica o fotofísica multifotónica vibracional". Una aplicación importante de este tema es la separación isotópica.

### 1.2. Separación isotópica por láser

Dos especies moleculares A y B pueden no diferir en sus propiedades químicas y, sin embargo, presentar niveles cuánticos vibracionales levemente diferentes. En este caso, en principio, la radiación monocromática infrarroja puede ser absorbida por una especie, p.ej. la A, sin que la B modifique su estado inicial. Las partículas A excitadas pueden sufrir cambios en sus propiedades físicas y químicas y, bajo ciertas condiciones, pueden ser separadas de las B. Para que este proceso pueda realizarse se deben cumplir varios requerimientos:

- a) las partículas A deben presentar una línea de absorción que no se superponga en forma

significativa con líneas de absorción de las B.

- b) debe existir radiación monocromática de la frecuencia apropiada para ser absorbida por A, con características de potencia, duración de pulso y monocromaticidad, apropiadas para el fenómeno buscado.
- c) debe existir un proceso primario que transforme a las partículas excitadas A y permita distinguir las de B.
- d) la selectividad obtenida para A debe mantenerse frente a otros procesos fotofísicos o fotoquímicos.

En 1975 se obtuvo fotodisociación selectiva multifotónica con factor de separación alto en moléculas de SF<sub>6</sub>. También se consiguió enriquecimiento de <sup>10</sup>B (a partir de BCl<sub>3</sub>) y de C<sup>12</sup> y Cl<sup>37</sup> (a partir de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

### **1.3. Propiedades de la fuente de excitación**

La fuente de excitación más adecuada para el proceso descrito arriba es el láser. Las propiedades fundamentales que lo convierten en un instrumento esencial son las siguientes:

- a) sintonizabilidad: permite excitar determinadas transiciones de las moléculas.

- b) alta intensidad: estimula ciertas transiciones cuánticas con mayor velocidad que la de otros procesos competitivos tales como relajación y transferencia de energía.
- c) corta duración: permite la excitación múltiple-paso antes de la relajación desde un estado intermedio.
- d) coherencia espacial: implica la formación de haces colimados para irradiación de volúmenes extensos.
- e) monocromaticidad: favorece la selectividad aún en aquellos casos en que las diferencias de frecuencia entre las especies son muy pequeñas.

#### **1.4 Modelo simple de excitación multifotónica (EMF)**

La descripción teórica del proceso de EMF y de la disociación de moléculas poliatómicas es dificultosa debido a la escasa información existente sobre transiciones vibro-rotacionales entre estados excitados y relajación de los mismos. Sin embargo, se puede elaborar un modelo simple que explica los aspectos básicos del fenómeno.

Cuando la radiación excitadora es casi-resonante con las primeras transiciones vibracionales puede provocar absorción de varios fotones simultáneos.

Si, en cambio, la molécula es sometida a un campo de radiación IR resonante con las primeras transiciones vibracionales, puede excitarse por pasos múltiples. Ello es posible porque la desintonía de la frecuencia láser respecto de transiciones vibracionales por anarmonicidad puede compensarse por distintos mecanismos como se verá más adelante. Cuando la molécula alcanza niveles vibracionales superiores, el número de transiciones resonantes posibles desde un nivel vibro-rotacional crece drásticamente, debido a la alta densidad de niveles con muchos grados de libertad. En esta zona las bandas de absorción son anchas y comparativamente más débiles: esta región es llamada "cuasi-continuo vibracional" (fig. 1.1). Es así como la molécula puede acumular energía suficiente, comparable con la energía de disociación, la cual se distribuye entre muchos grados de libertad que participan en la absorción en el cuasi-continuo.

La siguiente etapa es el proceso de descomposición de la molécula super-excitada, con productos que pueden también absorber radiación y descomponerse.

Esta explicación es convencional y permite el entendimiento de un proceso complicado en el cual un sistema con un gran número de grados de libertad llega a su destrucción mediante una acción externa.



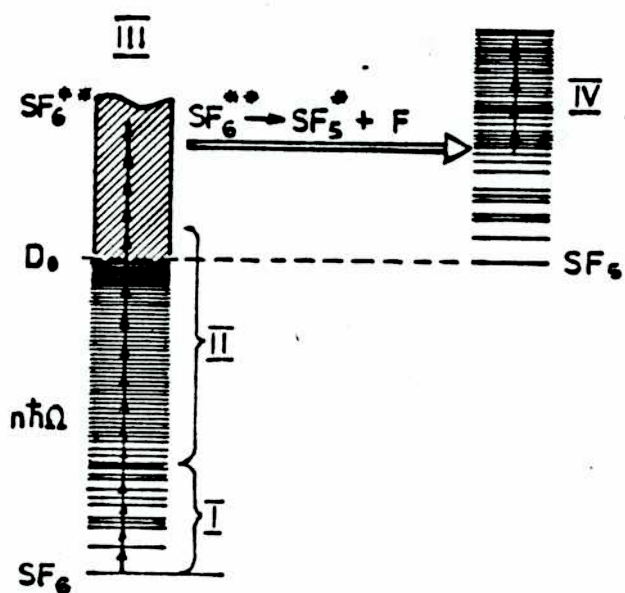


Fig. 1.1. Modelo para el proceso de disociación de moléculas poliatómicas por campo IR. intenso: I. etapa de excitación resonante de transiciones vibracionales bajas; II. excitación intensa con transiciones entre estados altamente excitados; III. decaimiento monomolecular de moléculas altamente excitadas; IV excitación y disociación de los productos de la disociación

En este trabajo se hará un estudio detallado de parámetros que intervienen en EMF, por lo que no se analizará la etapa de disociación.

#### 1.4.1. Excitación de niveles vibracionales bajos [1.1]

Si se toma en cuenta la anarmonicidad de las vibraciones y la distribución de moléculas en niveles rotacionales, no es fácil explicar cómo las moléculas pueden realizar sucesivas transiciones vibro-rotacionales. A continuación se enumerarán algunas posibles alternativas para explicar por qué las moléculas superan la "barrera de la anarmonicidad" a intensidades moderadas ( $10^6 - 10^9$  W/cm<sup>2</sup>).

a) El ensanchamiento por potencia debido al efecto Stark dinámico  $\Delta W = \mu E$ , donde  $\mu$  es la proyección del momento dipolar a lo largo de la dirección del campo E, compensa el corrimiento de niveles por anarmonicidad si la intensidad del campo del láser es:

$$I = C/8\pi \left( \frac{h}{\mu} \Delta W_{anh} \right)$$

En una molécula poliatómica típica, como el

$\text{BCl}_3$ , el límite de disociación está en  $39000\text{cm}^{-1}$ , que corresponde al nivel  $v = 42$  del modo  $\nu_3$ . Sabiendo que  $\Delta W_{\text{anh}} = 2\pi C B_{\text{anh}} (V-1)$  es el corrimiento de la transición  $|V-1\rangle \rightarrow |V\rangle$  relativo a  $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ , y que  $B_{\text{anh}}$  del  $\text{BCl}_3$  es  $1,65\text{ cm}^{-1}$ , la intensidad requerida para la disociación es  $4,5 \times 10^{11}\text{ W/cm}^2$ . Se concluye que la disociación a pasos múltiples a valores de campo de  $10^6$  a  $10^7\text{ W/cm}^2$  no se puede explicar por el efecto del campo mismo.

b) Transiciones multifotónicas:

Si un estado  $|a\rangle$  difiere del cuasi-continuo en una cantidad menor que la energía del fotón láser, aunque la probabilidad de ser poblado sea muy baja, la gran cantidad de caminos posibles irreversibles de  $|a\rangle$  al cuasi-continuo vibracional hacen que la excitación molecular sea importante. El mismo proceso puede ser descrito en términos de transiciones multifotónicas a través de niveles virtuales, cuya probabilidad es tanto mayor cuanto menor es la desintonía respecto de estados intermedios.

c) Compensación de la anarmonicidad:

A veces es posible elegir 3 transiciones vibro-rotacionales sucesivas ( $v, J$ ) de frecuencia (fig. 1.2) tales que:

$$|v_i = 0 \quad J = J_r \rangle \xrightarrow{P} |1, J_r - 1 \rangle \xrightarrow{Q} |2, J_r - 1 \rangle \xrightarrow{R} |3, J_r \rangle$$

Esta cadena es realizable si existe el número rotacional  $J_r$  tal que:

$$2 B J_r = 2 W_i |X_{ii}|$$

donde  $B$  es la constante rotacional, y  $X_{ii}$  la constante de anarmonicidad del modo "i".

En moléculas de simetría esférica existe un desdoblamiento anarmónico, que puede compensar la anarmonicidad.

Los modos activos IR están triplemente degenerados y la inclusión de términos anarmónicos en el Hamiltoniano resulta en un corrimiento de niveles y remoción parcial de la degeneración. Este desdoblamiento de niveles anarmónicos y su estructura rotacional puede compensar la desintonía por anarmonicidad.

d) Transiciones débiles:

Las reglas de selección con respecto a los núme-

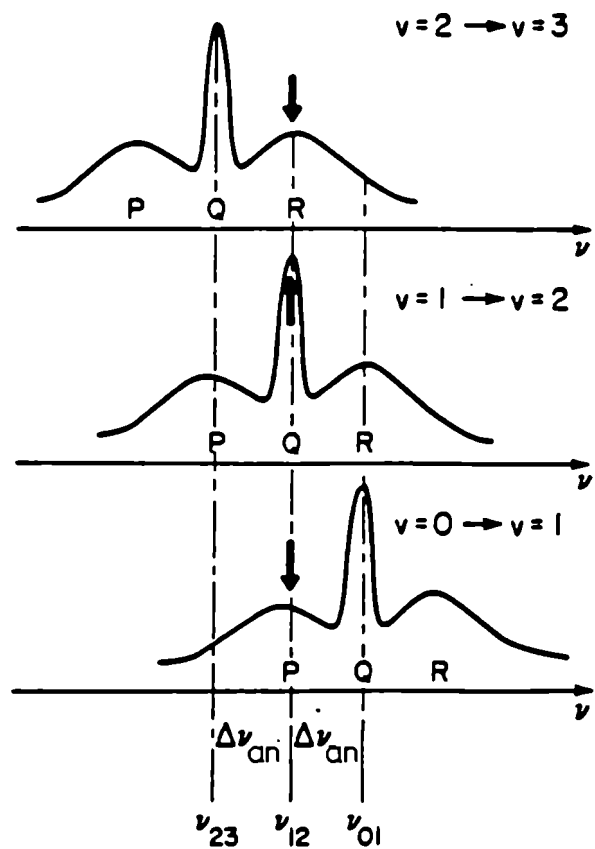


Fig. 1.2. Excitación resonante del nivel  $v=3$  debido al efecto de "triple resonancia" cuando el campo es sintonizado en la rama Q de la transición  $V=1 \rightarrow V=2$

ros cuánticos rotacionales para transiciones dipolares permitidas son:

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

donde  $R = J + 1$  es el momento angular total,  $J$  el rotacional y  $1$  el inducido por excitación vibracional de modos degenerados.

Se observaron transiciones  $\Delta R \neq 0$  en  $\text{CH}_4$ , que confirman la suposición que tales transiciones tienen lugar en la excitación multifotónica en campos IR intensos.

#### 1.4.2. Excitación en el cuasi-continuo vibracional [1.2]

La densidad de niveles vibracionales crece rápidamente con la energía vibracional de la molécula y puede ser descripta cuantitativamente en el cuasi-continuo vibracional, por la fórmula de Whitten-Rabinovitch [1.3].

La propiedad clave del cuasi-continuo es que a una densidad de estados suficientemente alta, es válida la Regla de Oro de Fermi. Efectivamente, la velocidad de transición en esta zona no es ni dema-

siado rápida ni demasiado lenta:

$$[\hbar \rho(E)]^{-1} \ll \text{velocidad de transición} \ll T_2^{-1}$$

donde  $\rho(E)$  es la densidad de estados accesibles y  $T_2^{-1}$  es la velocidad de pérdida de memoria en los estados iniciales y/o finales. En ella las transiciones se describen en términos de velocidades proporcionales a la intensidad y la ecuación de Schrödinger se reduce a un sistema de ecuaciones del tipo:

$$\frac{dW_n}{dt} = K_n^a I W_{n-1} + K_n^e I W_{n+1} - (K_{n+1}^a + K_{n-1}^e) I W_n - K_n^{\text{dis}} W_n$$

donde  $W_n$  es la probabilidad de estar en el grupo de estados  $n\hbar\omega$  arriba del nivel inicial,  $I$  la intensidad del láser,  $K_n^a$  y  $K_n^e$  son coeficientes de absorción y emisión estimuladas en ese grupo y  $K_n^{\text{dis}}$  es la velocidad de reacción. Si ignoramos  $K_n^{\text{dis}}$ , que es distinto de cero para niveles arriba de la energía de activación, todas las velocidades son proporcionales a la intensidad, por ende la evolución temporal depende solo del producto intensidad por tiempo que es igual a la energía. La existencia del cuasi-

continuo fue comprobada experimentalmente en la disociación de moléculas con dos frecuencias de campos IR intensos [1.4]: una frecuencia  $\omega_1$  resonante excita a las moléculas hasta el cuasi-continuo, y otra  $\omega_2$ , fuera de resonancia, las lleva a niveles de disociación. El estudio del rendimiento de la disociación variando la potencia de  $\omega_1$ , con la energía de  $\omega_2$  constante, llevó a la conclusión de que el umbral de disociación es debido a la absorción en el cuasi-continuo. Asimismo el espectro multifotónico del segundo láser es más débilmente resonante y está corrido al rojo respecto del primero.

#### **1.5. Parámetros característicos de la absorción Multifotónica (AMF)**

El proceso de AMF puede ser caracterizado, en una aproximación simple, por la energía absorbida por molécula ( $E$ ) o el número medio de fotones ( $\langle n \rangle$ ) de energía absorbidos. La energía absorbida medida en el volumen irradiado se divide por el total de moléculas. La medición de  $\langle n \rangle$  en función de la energía y de la frecuencia pone en evidencia características de no-saturación y



resonancia de la AMF. Esta descripción a partir de  $\langle n \rangle$ , es sólo verdad si todas las moléculas absorbieran radiación IR láser. La AMF está, en realidad, condicionada por la distribución inicial de las moléculas en los niveles rotacionales. La determinación de la fracción "q" excitada por el proceso multifotónico y su dependencia de la energía o de la frecuencia da una descripción más detallada del fenómeno.

La población térmica de los niveles que forman parte de la absorción determina el máximo de la fracción que puede ser excitada. Este efecto se denomina "cuello de botella rotacional" y fue predicho y confirmado en [1.5]. El valor de q está comprendido entre 0,1 y 0,001 y depende de la longitud de onda y de la energía. Al aumentar la energía q crece.

La fig. 1.3 explica el fenómeno del "cuello de botella rotacional": si la velocidad de excitación es mayor que la de relajación rotacional ( $\tau_{rot}$ ), el subnivel inferior se despuebla, el de arriba se llena y llega a una saturación. Esto puede modificarse variando el  $\tau_{rot}$ , por ejemplo en presencia de un gas inerte.

Se demostró que en condiciones experimentales típicas la EMF da lugar a dos conjuntos de moléculas: la fracción q forma un conjunto de moléculas "calien-

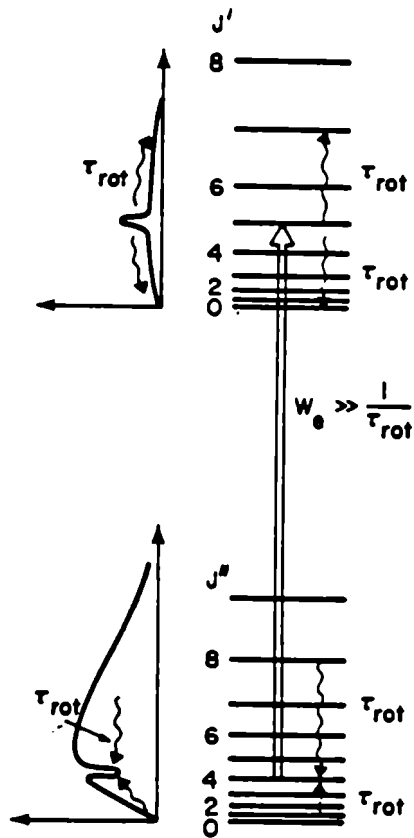


Fig. 1.3. Relajación rotacional cuando el campo interactúa con una transición vibración rotación.  $W_e$ : velocidad de bombeo del láser,  $\tau_{rot}$ : tiempo de relajación rotacional

tes" o altamente excitadas; el resto (1-q) queda en los primeros niveles vibracionales discretos y forma un conjunto "frio" que puede diferir o no del inicial [1.6]. La función distribución de la energía F(E), después de la EMF, puede estar dada aproximadamente por:

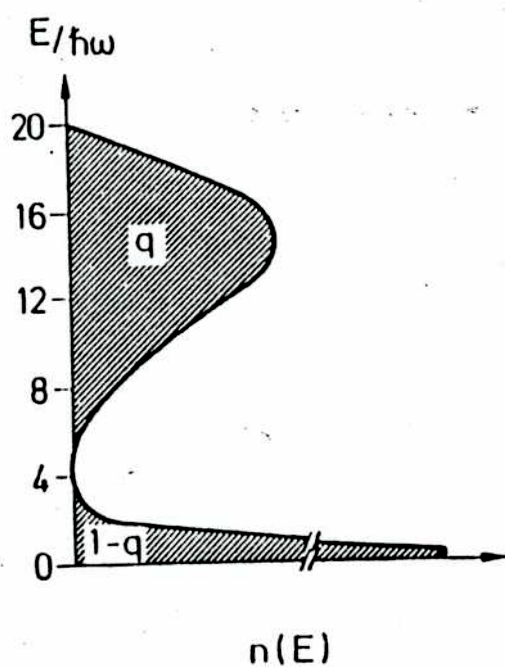
$$F(E) \simeq q(\phi) F_{exc}(E) + (1-q) F_0(E)$$

donde  $F_0(E)$  es la distribución vibracional en los niveles discretos y  $F_{exc}(E)$  la de moléculas altamente excitadas (fig. 1.4).

El número real de fotones absorbidos por molécula puede ser estimado como:

$$\langle n \rangle_r q = \langle n \rangle$$

En SF<sub>6</sub> [1.7] se encontró que  $\langle n \rangle$  crece continuamente con la energía, a diferencia de un sistema de 2 niveles, donde la absorción sufre un fenómeno de saturación. Esto se debe a que en SF<sub>6</sub> el nivel medio de excitación sube gradualmente, proporcional a  $\phi^n$  si es un proceso de n-fotones, o lineal en  $\phi$  si el cuasi-continuo empieza en el primer nivel. La absorción multifotónica recién satura cuando las moléculas se disocian.



1.4. Distribución de la energía vibracional en los conjuntos de moléculas "calientes" y "frías" expuestas a un campo IR intenso

El espectro multifotónico,  $\langle n \rangle(\nu)$ , se estudió para unas pocas moléculas [1.8]. Presenta en general sensibilidad a la intensidad, ensanchamiento y corrimiento al "rojo" cuando la intensidad aumenta, esto último debido a la anarmonicidad de las vibraciones.

### 1.6. Estocastización de la energía vibracional

Bajo radiación infrarroja intensa pueden ser excitados los niveles de energía vibracional hasta formar una combinación compleja y casi estocástica de varios modos normales de vibración. Si dos niveles vibracionales a y b están tan cerca que el término no-diagonal de la matriz  $V_{ij} = \langle a | V_{anh} | b \rangle$  es comparable a la distancia entre ellos, la teoría de perturbaciones no es válida y ocurren resonancias.

Esto puede suceder cuando combinaciones de 3 ó 4 frecuencias resultan en resonancias de Fermi y no están espaciadas en más de  $11 \text{ cm}^{-1}$ . En este caso, la energía vibracional se distribuye igualmente en todos los modos durante el proceso de interacción con el pulso láser: esto es llamado relajación intramolecular.

La distribución de la energía de la molécula puede ser considerada Boltzmanniana, salvo en la cola donde

ocurre disociación.

### 1.7. Procesos de relajación colisional

Después del pulso láser excitador, se observa una distribución de moléculas que difiere del equilibrio a la temperatura inicial  $T_0$ . La molécula no puede ser considerada como aislada de su entorno porque es sometida a colisiones con otras moléculas, las cuales modifican esa distribución.

Los procesos de relajación son difíciles de describir en una sola ecuación de la cinética de la población de un nivel. Sin embargo pueden ser identificados por tiempos característicos suficientemente diferentes debido a balances parciales. Ellos son: relajación rotacional, relajación vibracional, e intercambio de energía vibración-traslación y vibración-rotación. Todos estos procesos presentan una fisonomía común, cual es que el equilibrio se alcanza con una ley exponencial.

1.7.1. Relajación rotacional: como las distancias entre niveles rotacionales adyacentes son menores que  $kT$ , que es  $200 \text{ cm}^{-1}$  a temperatura ambiente, es de espe-

rar que, en el instante de una colisión rígida, la población de los niveles rotacionales va a ser fuertemente perturbada, y el tiempo de relajación rotacional será  $\tau_{rot} \approx 10^{-7} - 10^{-8}$  s a 1 torr (densidad de moléculas a 300°K =  $3,5 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>, radio de la molécula  $3 \times 10^{-8}$  cm y masa 100 u.a.m).

- 1.7.2. Relajación vibración-vibración. a) intramodal: el defecto de energía  $\Delta E$  en el intercambio puede ser compensado por cambios en la energía rotacional ya que es un fenómeno cuasi-resonante. Su tiempo de relajación característico es  $< 10^{-6}$  seg para 1 torr. b) intermodal: suele ser un poco más lento que el anterior ya que en la expansión del potencial intermolecular aparecen términos de tercer orden o superiores, como p.ej. el caso en que un cuanto  $\omega_1$  intercambia con  $\omega_2$  y  $\omega_3$  cuya suma es  $\approx$  a  $\omega_1$ . En este caso:

$$P \tau_{vv} \approx 10^{-5} - 10^{-6} \text{ torr x seg}$$

- 1.7.3. Relajación vibración-translation: si, después del proceso de relajación V-V, la temperatura vibracional excede la traslacional, se accede al equilibrio mediante un proceso de relajación vibración-trasla-

ción: este proceso es generalmente lento y requiere un gran número de colisiones. Su tiempo característico es  $\zeta_{\nu-\tau} \simeq 10^{-3} - 10^{-5}$  torr x seg. Hay datos experimentales que muestran, además, que  $\nu-\tau$  crece a medida que la energía vibracional decrece.

### 1.8. Objetivo de este trabajo

Se trata de caracterizar el proceso de AMF en  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  excitado por un láser de  $\text{CO}_2$  TEA, a partir de la determinación de parámetros macroscópicos tales como: el número medio de fotones absorbidos por molécula, la fracción resonante, el espectro multifotónico y los tiempos de relajación ya mencionados.

La elección de la molécula, sus características espectroscópicas y antecedentes del tema se tratan en el Capítulo II.

Para la experiencia se construyó un láser de  $\text{CO}_2$  TEA, con características de energía, ancho de pulso, sintonizabilidad y estabilidad adecuadas para las experiencias. La descripción de este desarrollo está contenida en el Capítulo III.

En el Capítulo IV se presenta la determinación de algunos parámetros característicos de la absorción



multifotónica de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , excitado debajo del umbral de disociación. Esta molécula presenta dos bandas de absorción, correspondientes a los modos  $\nu_1$  y  $\nu_8$ , coincidentes con líneas de emisión del láser de  $\text{CO}_2$ . Se midió el espectro multifotónico, la dependencia de  $\langle n \rangle$  de la energía láser y de las colisiones  $\text{CF}_2\text{Cl}_2 - \text{CF}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{CF}_2\text{Cl}_2 - \text{Ar}$ , con líneas láser resonantes con uno u otro modo de vibración. Se implementó un método simple de determinación del "q", basado en medidas de absorción de energía.

En los Capitulo V y VI se estudian los procesos de relajación colisionales mediante la técnica de fluorescencia infrarroja inducida por el láser en  $\text{SF}_6$  y en  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ .

En el Capitulo V se muestra que el comportamiento temporal de la señal se ajusta muy bien a una suma de exponenciales. En el caso del  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  aparecen tres exponenciales bien diferenciadas, que son interpretadas como debidas al intercambio V-V entre los conjuntos "frio" y "caliente", a V-T y difusión por transporte de masa y calor respectivamente. En el  $\text{SF}_6$  no aparece el fenómeno V-V.

En el Capitulo VI se discuten los resultados en ambas moléculas.

Los valores de las velocidades de relajación V-T

en  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  excitado en  $\nu_1$  y  $\nu_8$  sugieren que la transferencia de energía vibracional a cinética se realiza a través del modo de energía más bajo ( $\nu_4$ ), con tiempos característicos que pueden ser calculados a partir del acortamiento del tiempo de relajación de la energía del oscilador anarmónico, al aumentar la temperatura vibracional, respecto del tiempo de relajación del oscilador armónico.

## **CAPITULO II**

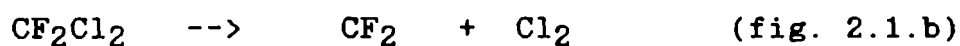
### **Moléculas elegidas para este Estudio**

## 2.1. La molécula de $\text{CF}_2\text{Cl}_2$

### 2.1.1. Selección de esta molécula

El gran interés suscitado por la molécula de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (Freón-12) reside en algunas cuestiones prácticas fundamentales. El gas Freón es usado como refrigerante en equipos de refrigeración y como propelente en los sprays. Aunque es una molécula muy estable, puede ser descompuesta por fotólisis en átomos de Cl. Este fenómeno, que ocurre en la estratósfera reduce la concentración de ozono [2.1]. Por otro lado el Freón 12, que se produce comercialmente en grandes cantidades, es una materia prima promisoría para la separación isotópica de Carbono por láser [2.2, 2.3].

Como ya ha sido mencionado en la sección 1.8, la molécula de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  tiene dos modos de vibración ( $\nu_1$  y  $\nu_8$ ) coincidentes con líneas de emisión del láser de  $\text{CO}_2$ . Además se observó que su mecanismo de descomposición por excitación multifotónica incluye dos caminos: (fig. 2.1).



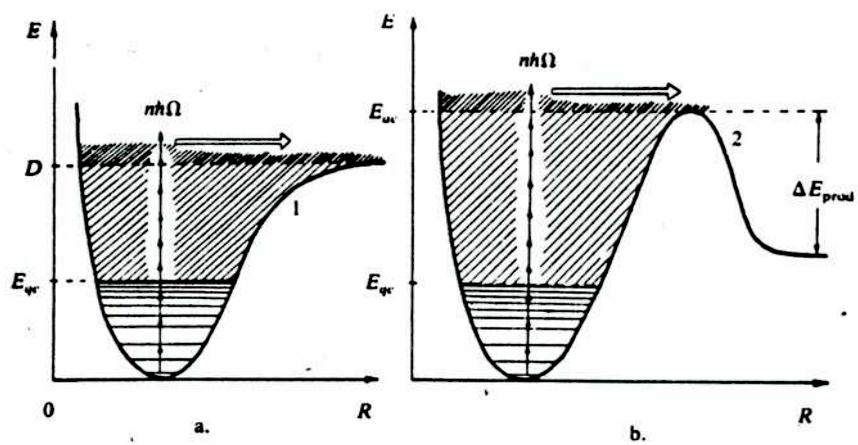


Fig. 2.1. Curvas de potencial que llevan a la disociación de moléculas con una barrera de potencial (a) y en presencia de una barrera de potencial con energía  $E_{ac}$  y transferencia de exceso de energía  $E_{\text{prod}}$  a los productos de disociación (b)

La probabilidad de disociación por el primer canal es alrededor de 1 orden de magnitud más alta que por el segundo. En el segundo hay una barrera de potencial: esto fue comprobado midiendo la energía vibracional del producto  $\text{CF}_2$  [2.4].

Estas propiedades muy particulares de la molécula en cuestión han dado lugar a trabajos de investigación sobre la dependencia de la disociación, selectiva o no, del modo excitado [2.2, 2.5, 2.6], como también sobre la competencia entre la eliminación atómica y molecular de Cl [2.7, 2.8].

### **2.1.2. Antecedentes de las investigaciones sobre $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ en el CEILAP**

El  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  fue irradiado con un láser de  $\text{CO}_2$  continuo, sintonizable de 40 W, focalizado. Se estudió en tiempo real la producción de  $\text{CClF}_3$  al excitar con líneas resonantes con  $\nu_1$  o con  $\nu_8$ , encontrándose que para la misma energía entregada por el láser, la disociación es mayor en el caso de menor sección eficaz, lo cual indicaría que la reacción no es totalmente térmica [2.9].

Se realizaron mediciones de absorción en el modo  $\nu_8$  con la línea láser 10P(36) ( $929\text{ cm}^{-1}$ ) de un láser

CO<sub>2</sub> TEA por el método calorimétrico y optoacústico. También fue determinado el factor "q" para esa frecuencia [2.10].

### 2.1.3. Propiedades espectroscópicas

El CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> es una molécula trompo-asimétrica, que cuenta con un eje de simetría C<sub>2</sub> y dos planos de simetría que contienen al eje (Fig. 2.2). Pertenece al grupo C<sub>2v</sub> y tiene 9 modos normales de vibración (Tabla 2.1), ocho de los cuales son activos infrarrojos.

Los modos  $\nu_1$  (stretching simétrico CF<sub>2</sub>) y  $\nu_8$  (rocking del grupo CCl<sub>2</sub>) presentan bandas de absorción coincidentes con líneas del láser de CO<sub>2</sub>. (fig. 2.3 a y b).

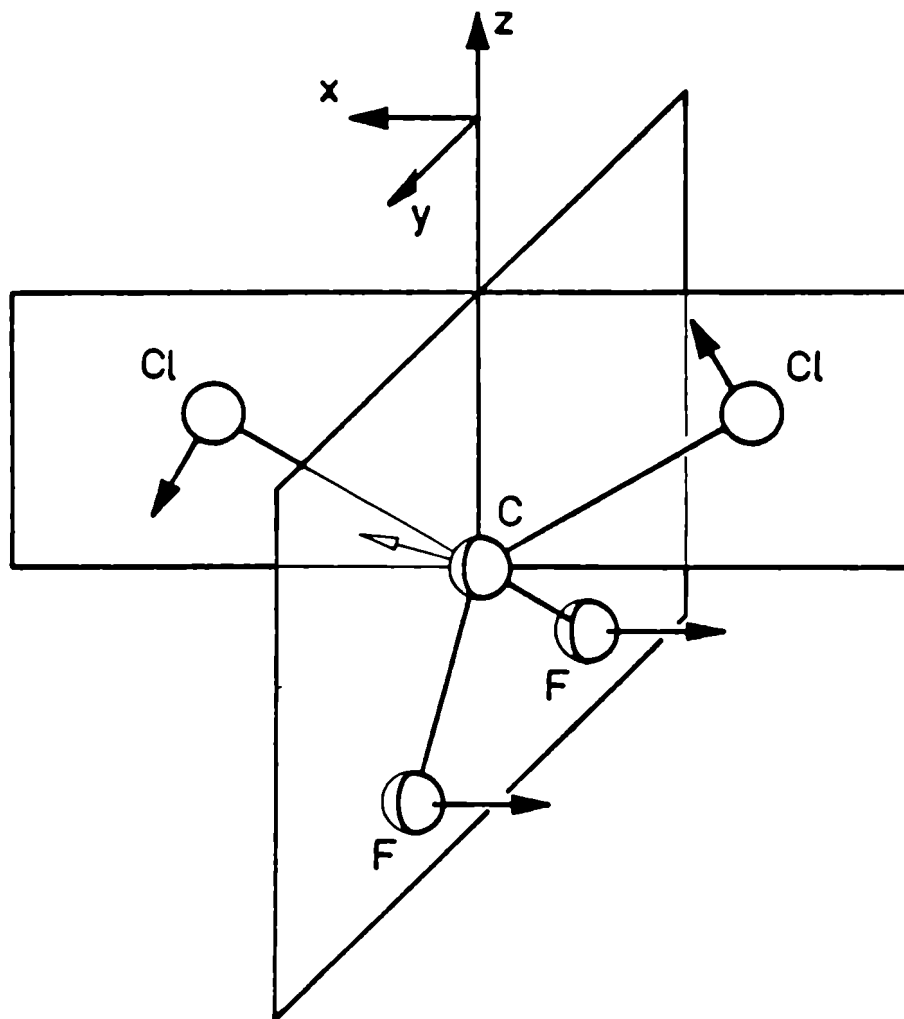


Fig. 2.2. Molécula de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ . Las flechas indican el movimiento de los átomos en el modo  $\nu_8$ .



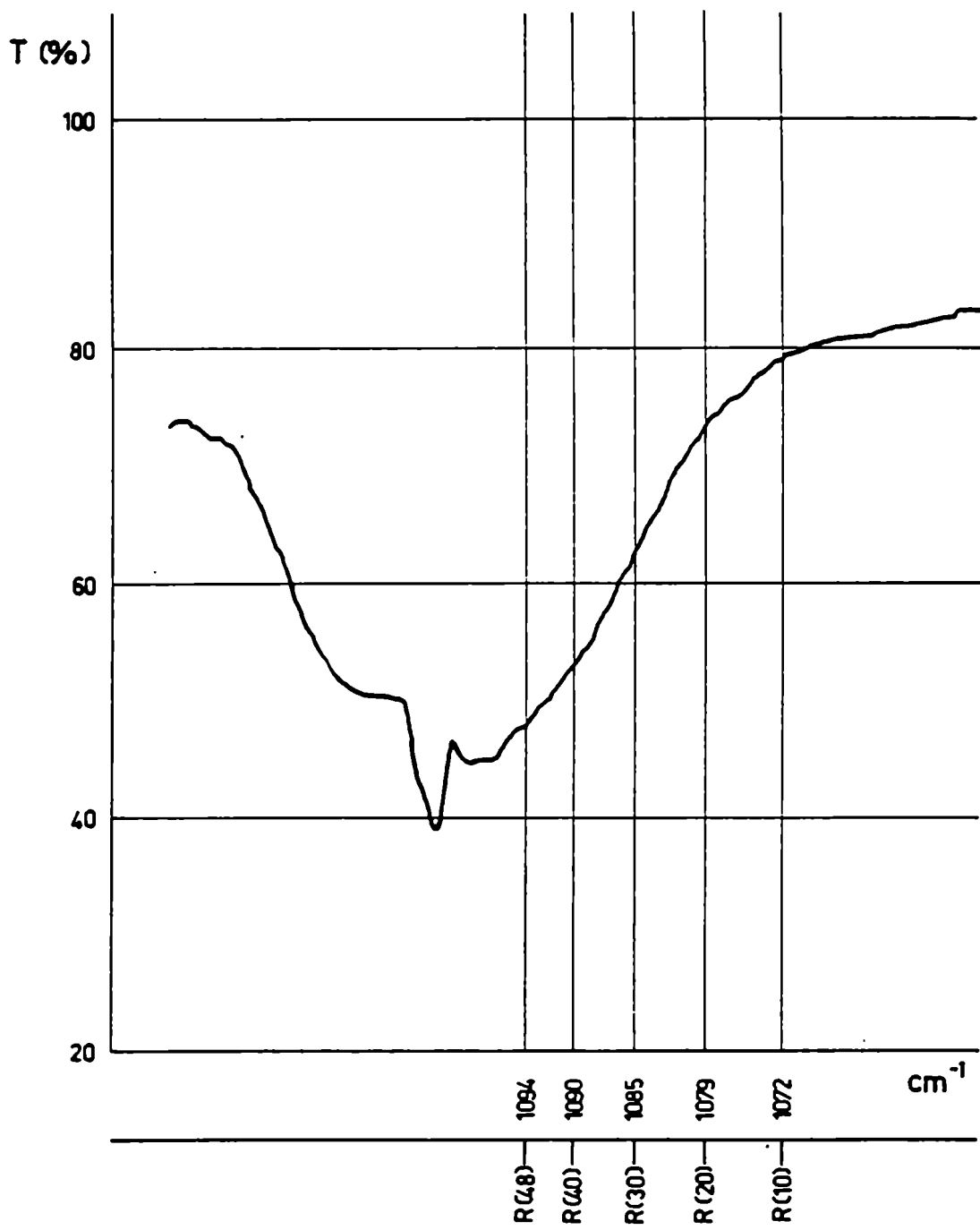
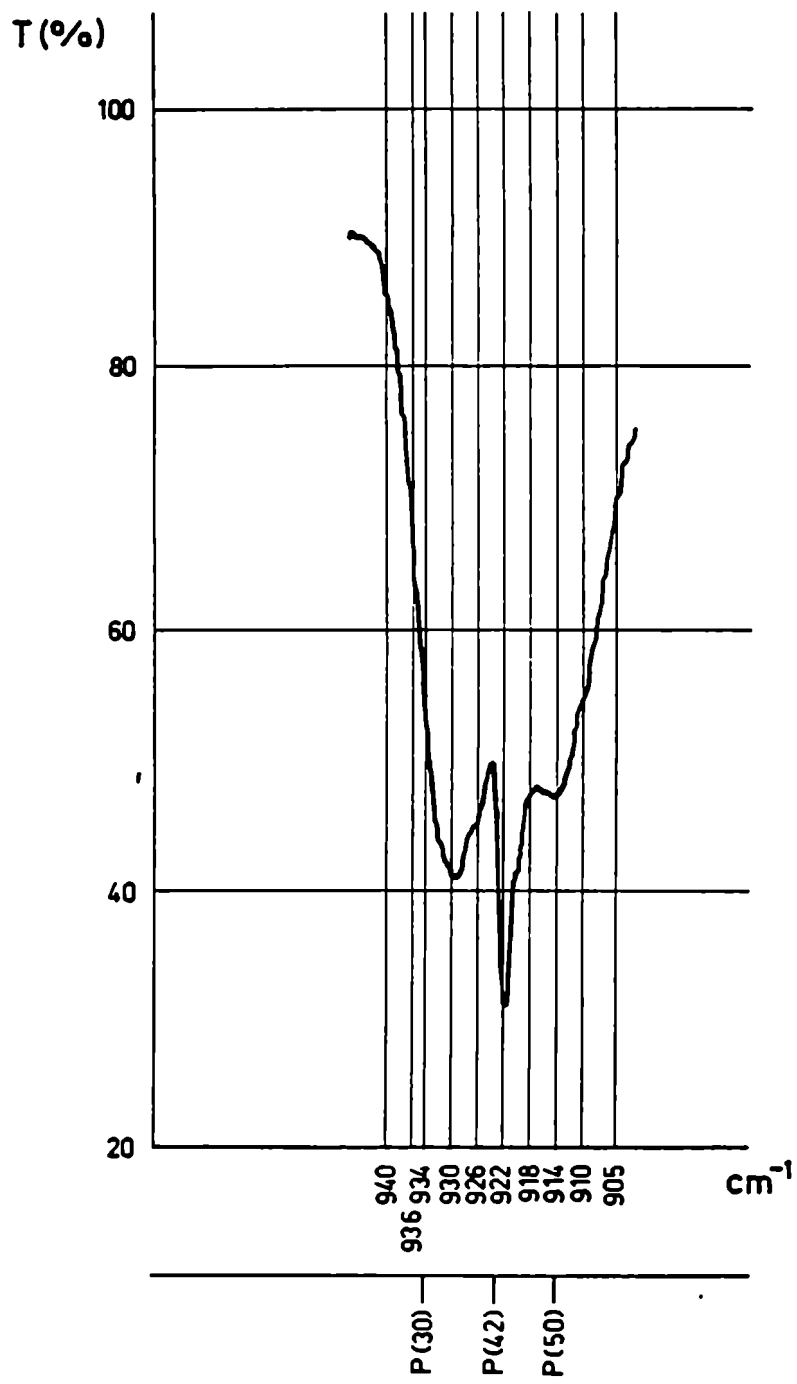


Fig. 2.3. Espectros infrarrojos de las bandas  $\nu_1$  (a) y  $\nu_8$  (b)  
(a)



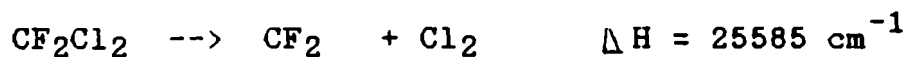
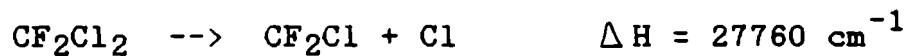
(b)

**TABLA 1**

Datos característicos del  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$

---

- Energía de disociación: [2.7]



$$\Delta H = 27760 \text{ cm}^{-1} \quad 28 \text{ fotones/molécula}$$

- Resonancias de Fermi: [2.11]

$$\nu_8 \quad \langle \leftrightarrow \nu_3 + \nu_9$$

$$\nu_5 + \nu_8 \quad \langle \leftrightarrow \nu_3 + \nu_5 + \nu_9$$

$$\nu_2 + \nu_8 \quad \langle \leftrightarrow \nu_2 + \nu_3 + \nu_9$$

$$2\nu_4 + \nu_8 \quad \langle \leftrightarrow \nu_3 + 2\nu_4 + \nu_9$$

- Anarmonicidad del modo  $\nu_8$ : [2.12]

$$2\nu_8 - \nu_8 = 12 \text{ cm}^{-1}$$

- Anarmonicidad del modo  $\nu_1$ : [2.12]

$$2\nu_1 - \nu_1 = 14 \text{ cm}^{-1}$$

- Constante rotacional para la banda  $\nu_8$ : [2.13]

$$\nu = \nu_0 + b_1 J(J+1) + b_2 J^2(J+1)^2$$

$$b_1 = -1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

- Ancho rotacional de la transición: [2.14]

$$V = 0 \rightarrow V = 1 \text{ de } \nu_8$$

Extremo rama R : 930,066 cm<sup>-1</sup>

Extremo rama P : 915,074 cm<sup>-1</sup>

Diámetro de esfera dura: [2.15]

$$6,27 \text{ \AA} \text{ a } 340 \text{ }^\circ\text{K}$$

Coefficiente de absorción de baja señal: [2.16](Ver fig. 2.4)

Frecuencias fundamentales: [2.17]

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9
cm <sup>-1</sup>	1098	667	458	262	322	1167	446	923	435
simetría	a <sub>1</sub>	a <sub>1</sub>	a <sub>1</sub>	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>2</sub>
intensidad de	S	S	W	VW	inactivo IR	S	W	VS	W

W: weak VW: very weak S: strong VS: very strong

- Derivada del momento dipolar: [2.18]

$$\mu = \mu_0 + 2 \sum \frac{\partial \mu}{\partial q_i} q_i + \dots$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial q_6} \simeq 0,38 \text{ D}$$

- Momento dipolar: [2.18]

$$\mu_0 = 0,7 \text{ D}$$

- Intensidad integrada de la banda  $\nu_8$ : [2.18]

$$S_\nu = 292 \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$$

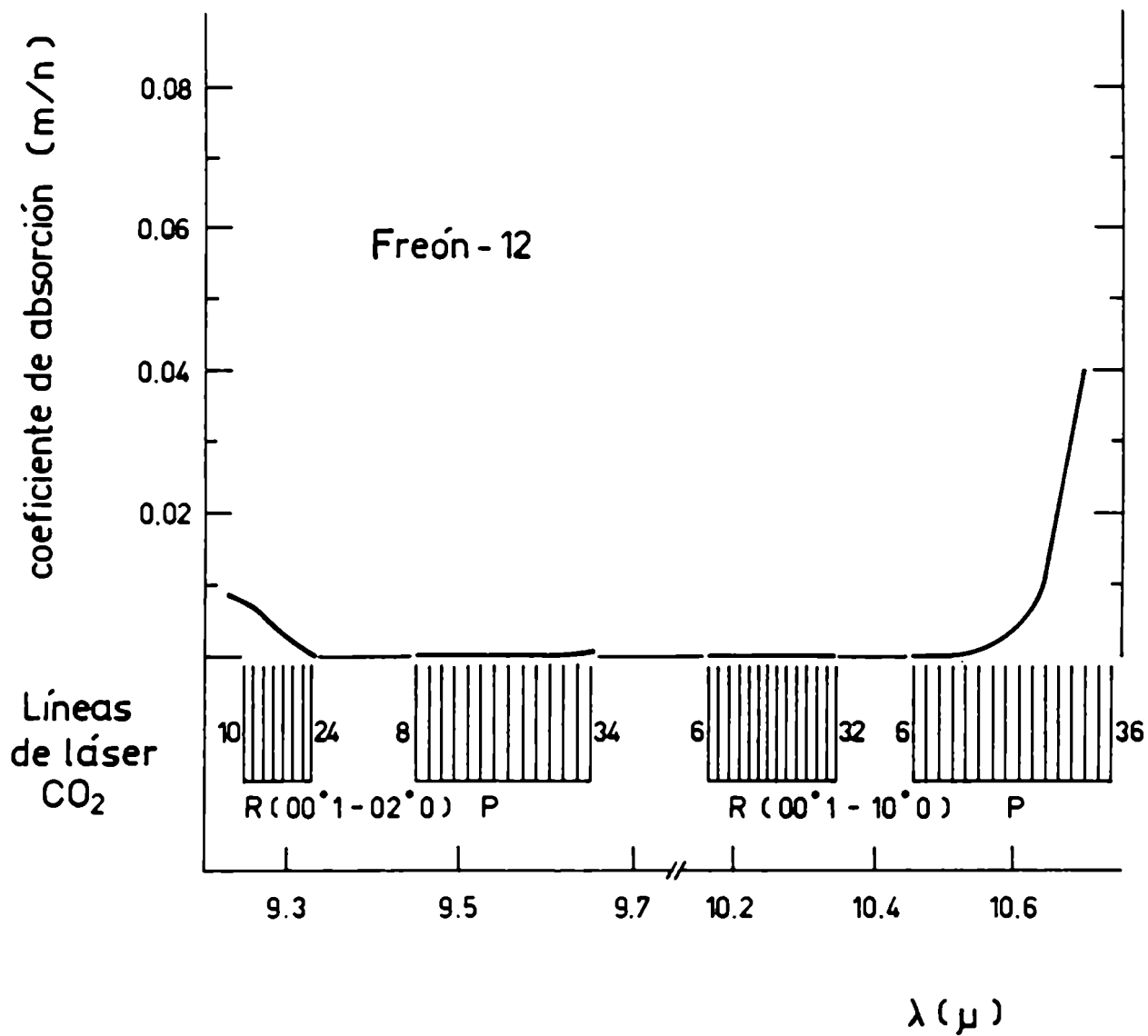


Fig. 2.4. Coeficiente de absorción de baja señal del  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  ( $1\text{m/N} = 1,33322 \text{ cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ )

## 2.2. La molécula de SF<sub>6</sub>

### 2.2.1. Selección de esta molécula

La absorción intensa de la vibración simétrica S-F en el entorno de  $947\text{ cm}^{-1}$ , cerca de la línea intensa 10P(20) del láser de CO<sub>2</sub>, y su analogía de simetría con el UF<sub>6</sub> han hecho que esta molécula se haya convertido para la fotofísica vibracional lo que el "átomo de Hidrógeno" es para la mecánica cuántica [2.19].

Se consiguió desde los principios separación isotópica de S, y se estudiaron [2.20], a partir de allí, muchos parámetros que interesan para el estudio de la AMF, como los ya nombrados en la introducción.

En este trabajo, se estudian los procesos de relajación en SF<sub>6</sub> mediante el empleo de la técnica de fluorescencia infrarroja (Capítulo 5). Se comparan los resultados con los obtenidos mediante otras técnicas, permitiendo esto evaluar la corrección de los mismos, así como también de los obtenidos en CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

### **2.2.2. Propiedades espectroscópicas**

El SF<sub>6</sub> es una molécula octaédrica, que pertenece al grupo O<sub>h</sub> (fig. 2.5) [2.21]. Tiene 6 modos normales, cinco de ellos degenerados. El modo  $\nu_3$  (degeneración =3) es resonante con líneas de emisión del láser de CO<sub>2</sub>.

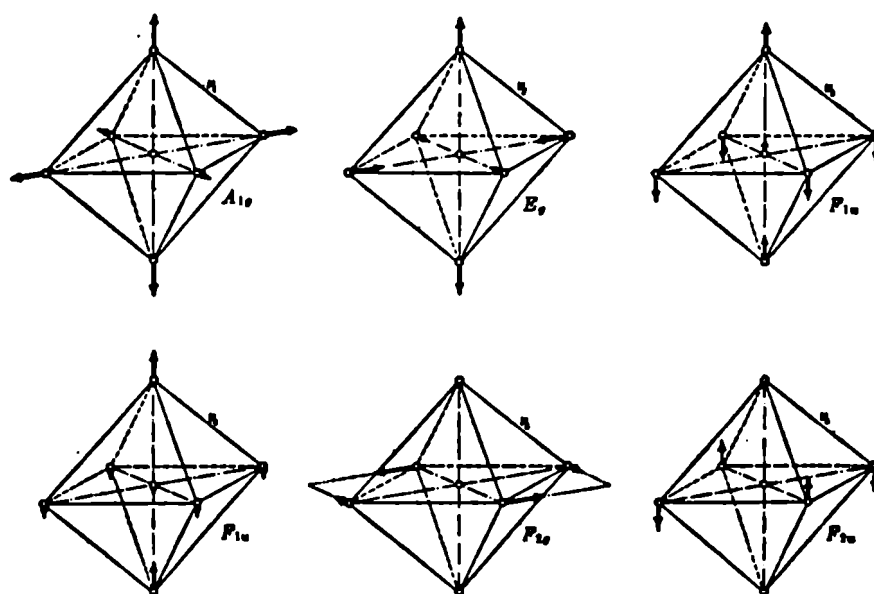


Fig. 2.5. Modos de vibración del SF<sub>6</sub>



**TABLA 2**

Propiedades características del SF<sub>6</sub> [2.22]

- 
- Energía de disociación: 40.000 cm<sup>-1</sup>
  - Ancho rotacional de la transición: 5 cm<sup>-1</sup>
  - Anarmonicidad del modo  $\nu_3$ : 2,88 cm<sup>-1</sup>
  - Elemento de matriz dipolar a la energía umbral de disociación =  $\mu E$  0,6 cm<sup>-1</sup>
  - Frecuencias fundamentales: [2.23]

	1	2	3	4	5	6
cm <sup>-1</sup>	774	642	948	616	525	347
simetría	a <sub>1g</sub>	e <sub>g</sub>	f <sub>1u</sub>	f <sub>1u</sub>	f <sub>2g</sub>	f <sub>2u</sub>
degeneración	1	2	3	3	3	3
actividad	R	R	I	I	R	

(R: Raman I: Infrarrojo)

- Tiempos de relajación colisionales [1.6]

Procesos	Velocidad
SF <sub>6</sub> - SF <sub>6</sub> (rotación-rotación)	36-43 nseg Torr
SF <sub>6</sub> ( $\nu_3=1$ ) -> SF <sub>6</sub> ( $\nu_4$ )	1,1 $\mu$ seg Torr
SF <sub>6</sub> - SF <sub>6</sub> ( 3 -> T)	122 $\mu$ seg Torr
SF <sub>6</sub> - SF <sub>6</sub> $\nu_3$ - $\nu$ en estados altos	13,5 nseg Torr
SF <sub>6</sub> - SF <sub>6</sub> esferas duras	118 nseg Torr

## **CAPITULO III**

### **Láser de CO<sub>2</sub>**

### 3.1. Breve historia

La primera emisión láser de CO<sub>2</sub> fue obtenida por C.K.N. Patel et al [3.1] en 1964, a partir de una descarga eléctrica en CO<sub>2</sub>. La longitud de onda era de 10,6  $\mu\text{m}$ , emitida en forma continua, y la potencia de salida era de 1 mW. A partir de ese momento se estudió cuidadosamente la emisión de estos láseres. Al respecto, es muy importante el trabajo de Legay y Legay-Sommaire [3.2] que informa sobre la posibilidad de mejorar la eficiencia agregando N<sub>2</sub> a la descarga. Otra mejora substancial fue el agregado de He [3.3] y la refrigeración de la descarga.

El desarrollo de este tipo de láseres se volvió muy intenso, ya que prometían alta potencia e innumerables aplicaciones. Se construyeron láseres de CO<sub>2</sub> sellados [3.4], estabilizados en frecuencia [3.5] y pulsados [3.6]. La utilización de flujos rápidos (300 m/s) permitieron pasar de un valor de 50 W/m a algunos kW/m [3.7]. Beaulieu [3.8] utilizó presión atmosférica y descarga pulsada, obteniendo 2J/pulso y eficiencia 17%. La Flamme [3.9] agregó preionización por medio de un sistema de doble descarga, que mejora la uniformidad y estabilidad de la descarga.

Hoy en día los láseres de CO<sub>2</sub> continuos

comerciales, sellados, más difundidos son los guías de onda, que son muy compactos y monomodo, y pueden ser excitados por corriente continua o radio-frecuencia. [3.10].

### 3.2. La molécula de $\text{CO}_2$

La molécula de  $\text{CO}_2$  es lineal, simétrica, con eje de simetría a lo largo de los núcleos y un plano de simetría perpendicular a este eje. Entonces tiene sólo 2 grados de libertad rotacionales y 4 vibracionales que se muestran en la fig. 3.1.

La vibración  $\nu_1$  es longitudinal y simétrica (estiramiento simétrico),  $\nu_2$  es doblemente degenerada (modo bending) y  $\nu_3$  es longitudinal asimétrica. Los números de onda asociados con las 4 vibraciones son:

$$\nu_1 = 1388.3 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_2 = 667.4 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_3 = 2349.3 \text{ cm}^{-1}$$

El espectro infrarrojo del  $\text{CO}_2$  consiste en transiciones entre niveles vibro-rotacionales, sujetas a las reglas de selección:  $\Delta V = \pm 1$  y  $\Delta J = \pm 1, 0$  donde  $V$  es el número cuántico vibracional y  $J$  el rotacional. La emisión estimulada más común en los láseres de  $\text{CO}_2$  ocurre en las bandas

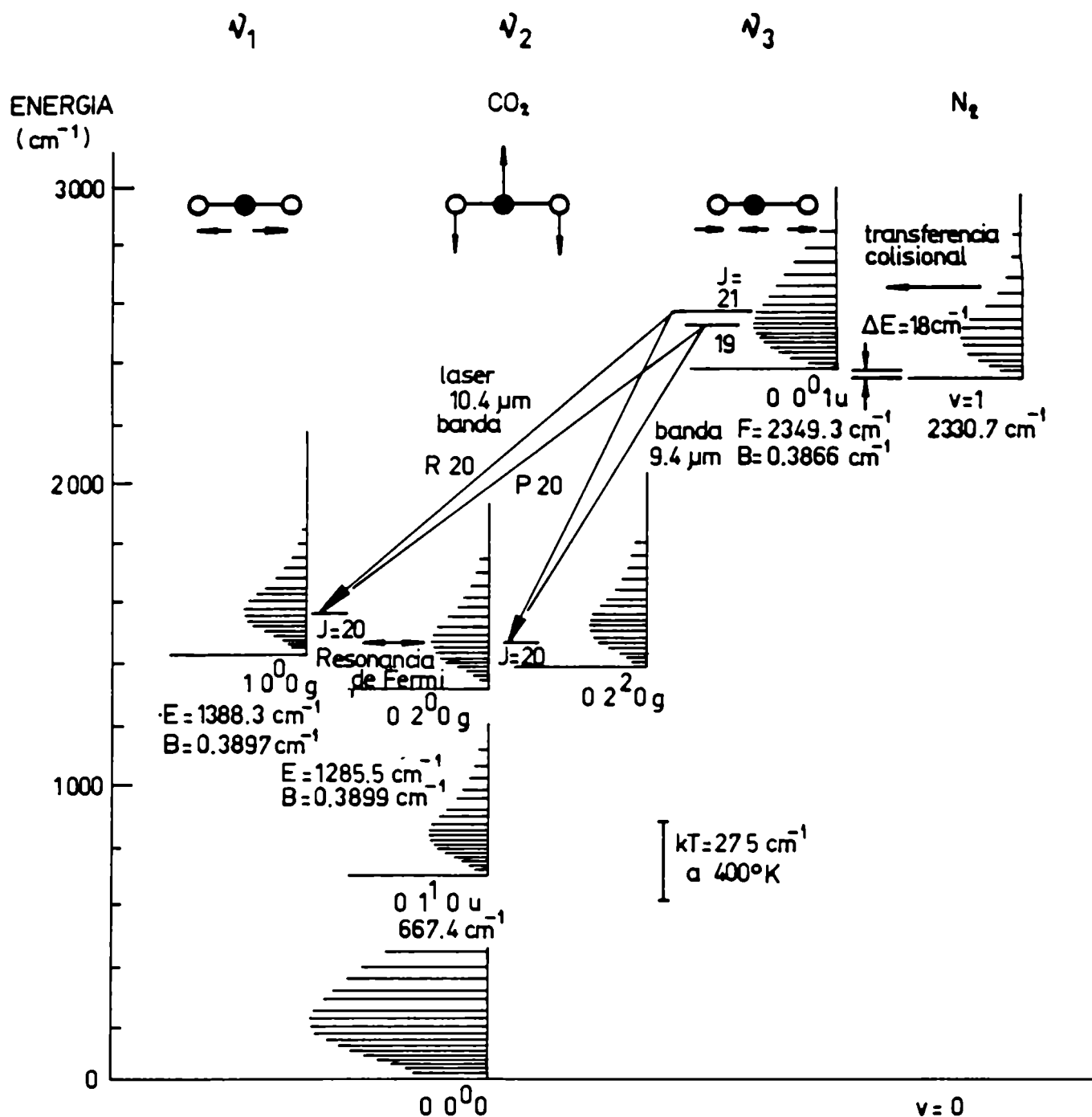


Fig. 3.1. Niveles vibracionales bajos de las moléculas de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. Las líneas horizontales son proporcionales a la población de cada nivel rotacional. Se considera inversión de población entre los niveles 00<sup>0</sup>1 y 10<sup>0</sup>0 (02<sup>0</sup>0)

$$00^{\circ}1 - 10^{\circ}0 \quad \text{y} \quad 00^{\circ}1 - 02^{\circ}0$$

con longitudes de onda cerca de 10.6 y 9.4  $\mu\text{m}$ . Suponiendo una distribución rotacional Boltzmanniana para el nivel vibracional láser superior, se puede demostrar que el máximo de la población a temperatura ambiente corresponde a los niveles  $J = 17-19-21$ .

Las transiciones con  $\Delta J = -1, 0, +1$  son llamadas ramas P, Q y R respectivamente. Por lo tanto las líneas láser de  $\text{CO}_2$  se pueden identificar por la cabeza de banda y por el nivel rotacional inferior. Por ejemplo 10P(20) es la transición  $00^{\circ}1 - 10^{\circ}0$  ( $J=19 \rightarrow J=20$ ) (fig. 3.1.).

### 3.3. Cinética del láser de $\text{CO}_2$

La excitación del nivel láser superior en descargas de  $\text{CO}_2$  puro se produce por impacto electrónico directo. La adición de  $\text{N}_2$  favorece sustancialmente la acción láser. Como el  $\text{N}_2$  es una molécula diatómica homonuclear su radiación dipolar está prohibida y, una vez excitada al primer nivel vibracional, puede solo decaer por colisiones con las paredes o con otras moléculas. El nivel  $00^{\circ}1$  del  $\text{CO}_2$  se aparta sólo en  $18 \text{ cm}^{-1}$  del nivel  $V = 1$  del  $\text{N}_2$ . Por ende

la desexcitación del  $N_2$  por colisión con el  $CO_2$  en el estado fundamental es un proceso de alta probabilidad, resultando en un bombeo láser muy eficiente.

Nighan [3.11] calculó la fracción de potencia de entrada transferida a los niveles vibracionales y electrónicos del  $CO_2$  y  $N_2$  en función de la energía media de los electrones. Los resultados se muestran en la fig. 3.2, para una mezcla de  $CO_2-N_2-He$  del 1:1:8. La línea punteada indica que el grado de ionización necesario para una descarga autosostenida requiere una energía electrónica entre 1 - 2 eV.

La temperatura de la descarga debe mantenerse baja para reducir la población térmica del nivel láser inferior (que está solo 5 k T arriba del estado fundamental a temperatura ambiente). La adición de He enfria el gas debido a su alta conductividad térmica, lleva a la energía electrónica a valores adecuados para la excitación del  $N_2$  y  $CO_2$  y aumenta la velocidad de relajación del nivel láser inferior.

Las características típicas para láseres de baja presión son: la presión de trabajo, que es de 1 Torr para el  $CO_2$  y  $N_2$  y 5-10 Torr para el He; el ancho de línea que es de 60 MHz (ensanchamiento Doppler para la presión total de trabajo de hasta unos 10 Torr) y la potencia de salida que es de 70 W/m.

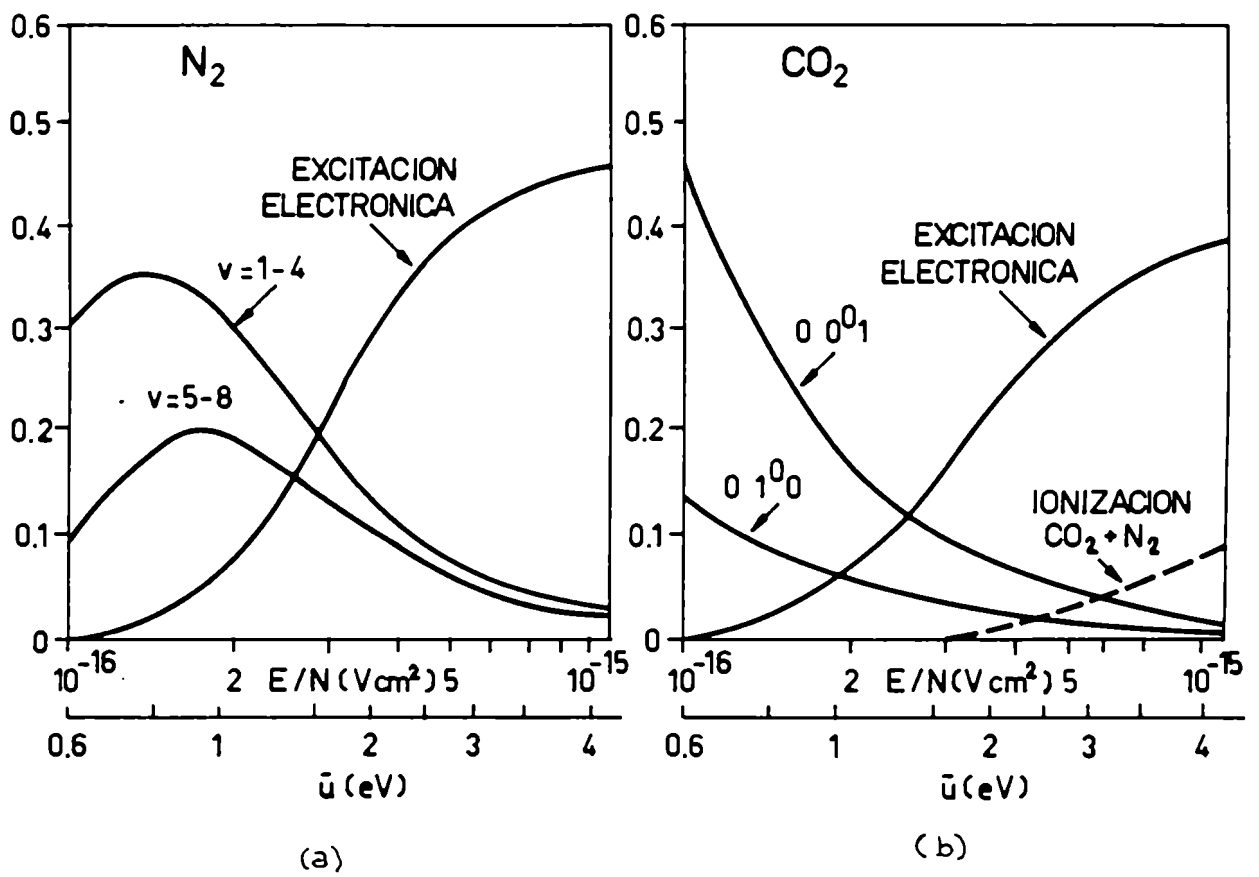


Fig. 3.2. Fracción de energía de los electrones transferida a  $CO_2$  y  $N_2$  en una mezcla  $CO_2-N_2-He$  (1:1:8)



### 3.4. Láser TEA CO<sub>2</sub>

#### 3.4.1. Descargas de alta presión

Manteniendo los otros factores constantes, la energía de salida por unidad de volumen aumenta con la presión, debido al aumento del número de moléculas activas. Sin embargo al aumentar la presión se encuentran dos problemas: por un lado las velocidades de desexcitación colisional crecen y el bombeo del nivel láser superior debe hacerse más rápido para mantener la inversión de población; por otro lado la descarga tiende a tener arcos arriba de 100 Torr. En los láseres TEA (transverse electric atmospheric pressure) la excitación es pulsada y el pulso de corriente es generalmente más corto que 1  $\mu$ s, por lo que se evitan los problemas mencionados arriba.

Las curvas de Nighan siguen siendo válidas para cada valor de E/N durante el pulso de descarga ya que las variaciones de ésta<sup>en</sup> relación se producen en tiempos más largos que los de colisión de los electrones.

En la primera parte del pulso debe observarse la fig. 3.2b. ya que la transferencia N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> es más lenta. En ausencia de preionización se debe trabajar a valores de E/N altos y la eficiencia baja: de allí

la importancia de una buena preionización.

El comportamiento ideal esperado para un láser de CO<sub>2</sub> TEA en función de la presión, con E/N y composición de la mezcla constante, es el siguiente:

- a) la energía de salida aumenta con la presión (si aumenta el bombeo que es proporcional a la corriente);
- b) el ancho de pulso decrece linealmente con la presión (los tiempos de relajación disminuyen con el aumento de presión);
- c) de a) y b) se deduce que la potencia pico aumenta cuadráticamente con la presión;
- d) la repetición máxima permitida está limitada por la desexcitación del nivel láser inferior y aumenta linealmente con la presión;
- e) el ancho de línea colisional aumenta linealmente con la presión a razón de 5 MHz/Torr, ya que está dado por [3.12]:

$$\Delta \nu_p = 7,58 (\Psi_{CO_2} + 0,73 \Psi_{N_2} + 0.64 \Psi_{He}) P \left( \frac{300}{T} \right)^{1/2} \text{ MHz}$$

donde el gas x está presente en una proporción  $\Psi_x$  en la presión total (en Torr).

Este comportamiento ideal está de acuerdo con

los resultados experimentales, pero la energía del láser finalmente decae al seguir aumentando la presión porque se deteriora la descarga. La calidad de la preionización UV de un TEA se mejora con el agregado de pequeñas cantidades (< 1%) de sustancias orgánicas de baja energía de ionización (6 eV), como trietilamina, trimetilamina, etc.

### 3.4.2. Características de la salida

Los pulsos de salida de los láseres TEA tienen típicamente un pico inicial de alta intensidad y una cola larga (fig. 3.3). El pico inicial aparece aproximadamente 1  $\mu$ s después que el pulso de corriente, debido a que los niveles láser inferiores  $10^0 0$  y  $02^0 0$  pueden poblarse por impacto electrónico, y en consecuencia, la inversión de población crece luego de la relajación de estos niveles.

El pico agudo se debe al  $\text{CO}_2$  bombeado directamente, y la cola a la lenta transferencia de energía del  $\text{N}_2$  ( $V=1$ ) al  $\text{CO}_2$  ( $00^0 1$ ) ( $2 \times 10^4 \text{ sec}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ ).

La energía por pulso puede variar entre 18 Joules/litro a 35 Joule/litro, esto último en sistemas muy bien preionizados. En pulsos típicos de FWHM

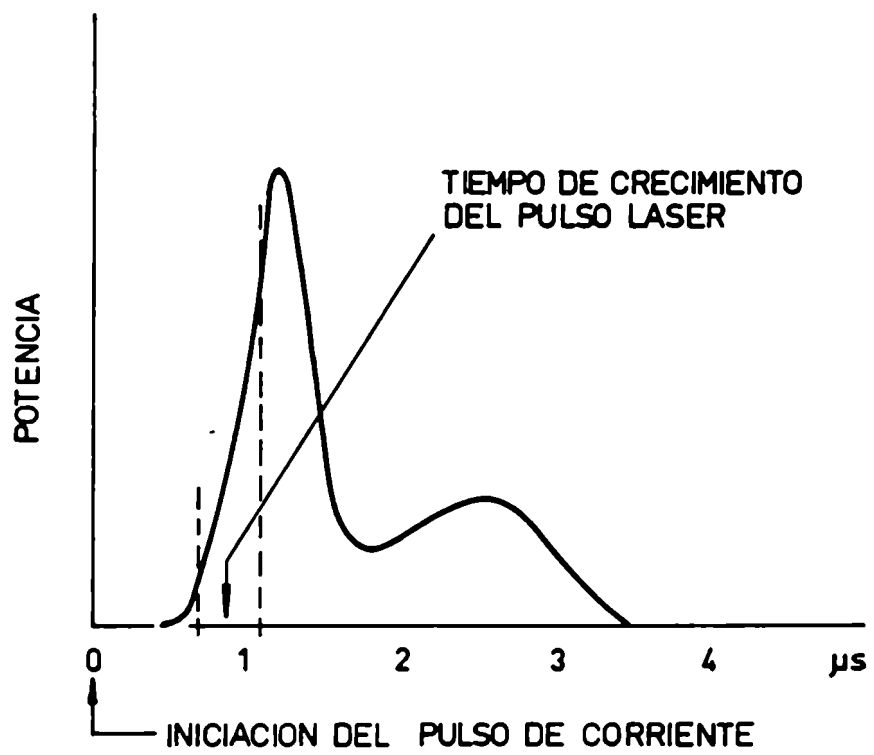


Fig. 3.3. Forma típica de un pulso de láser CO<sub>2</sub> pulsado

50 nsec, suponiendo la mitad de la energía en la cola, la potencia pico es del orden de 200 MW para un volumen modesto de 0,5 litros. El ancho de banda de estos láseres, a presión atmosférica, es del orden de 3 GHz ( $0,1 \text{ cm}^{-1}$ ).

### 3.4.3. Descargas con preionización

Para comprender mejor los efectos de preionización es necesario analizar lo que sucede en una descarga gaseosa de alto valor Pd (producto de presión por distancia entre electrodos). En la zona de fluorescencia (zona IV) de la curva característica de una descarga (fig. 3.4), se observa una zona luminosa ("glow") o una chispa ("spark"). En altas presiones, como en el caso del láser TEA, lo más común es la formación de pequeñas chispas ("streamers") o arcos eléctricos. En consecuencia, para alto valor Pd se puede acumular carga espacial en algunos lugares del gas, suficiente como para distorsionar el campo externo aplicado y se pueden producir avalanchas. Si existe una única avalancha, se produce un gradiente localizado adonde van a converger otras avalanchas secundarias. Si se aumenta el número de avalanchas

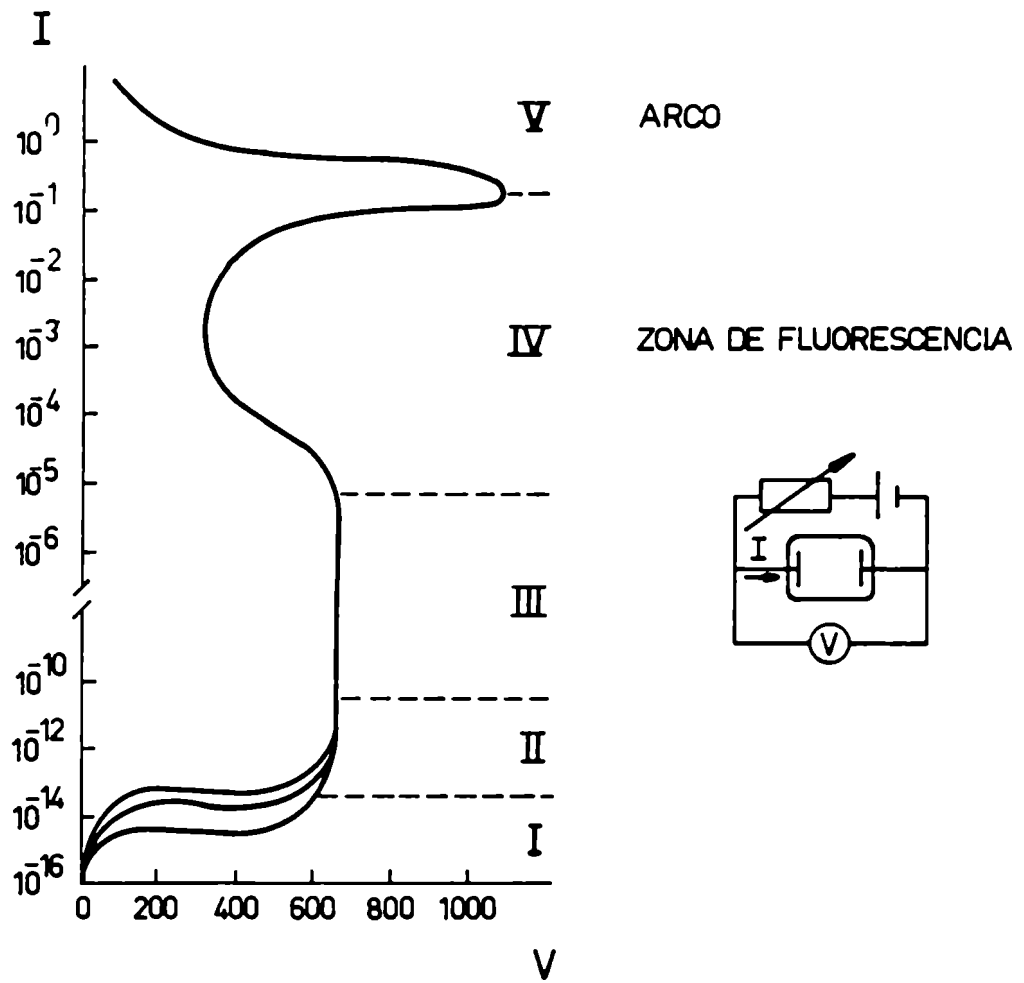


Fig. 3.4. Curva característica de una descarga gaseosa

iniciales, habrá superposición del campo asociado y no se formará un canal de convergencia. Hay criterios [3.13] para definir la uniformidad de la preionización. Hay además [3.14] una energía mínima, debajo de la cual se producen chispas.

La preionización del medio activo fue efectuado por primera vez por Dumanchin y Rocca-Serra [3.15].

Se analizará el sistema que utiliza chispas generadas en el mismo medio activo. El mecanismo responsable de la ionización en este caso es la fotoionización por radiación ultravioleta de las moléculas en el volumen de descarga. Como los potenciales de ionización del  $N_2$ , He o  $CO_2$  son 15,6 , 24,7 y 13,7 eV respectivamente y el  $CO_2$  transmite solamente en una ventana alrededor de 120 nm (11 eV), la ionización debe ser producida por absorción de dos fotones por el  $CO_2$  o de un fotón por impurezas presentes en concentraciones tan bajas como 0,5 ppm (sustancias orgánicas).

Empíricamente se encontró que la densidad de electrones debido a la preionización depende del voltage de carga del capacitor de preionización, de la capacidad y de la inductancia del circuito. [3.16].

En conclusión, el agregado de sustancias con: a) baja energía de ionización; b) alta presión de vapor y c) poca absorción en 10,6  $\mu\text{m}$  favorece la preionización.

### 3.5. Construcción del láser CO<sub>2</sub> TEA [3.17]

Se construyó un láser de CO<sub>2</sub> TEA de 8J/pulso, sintonizable, 1 Hz de repetición, y con preionización por chispas distribuidas uniformemente a lo largo de la descarga. Una sección transversal del canal láser se muestra en la fig. 3.5.

Se adoptó una tensión de 35 kV sobre los electrodos distanciados 2,5 cm, por lo que el campo es 14 kV/cm y  $E/N$  (1 atm, 300 K) =  $14 \text{ kV/cm} / 2,4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  =  $5,8 \times 10^{-16} \text{ kV cm}^2$ .

La longitud del canal es de 75cm y la sección de descarga puede ser considerada un cuadrado de 6  $\text{cm}^2$  (2,5 x 2,5 cm), que, para un valor típico de 18 J/litro, da una energía de salida de 8 Joules.



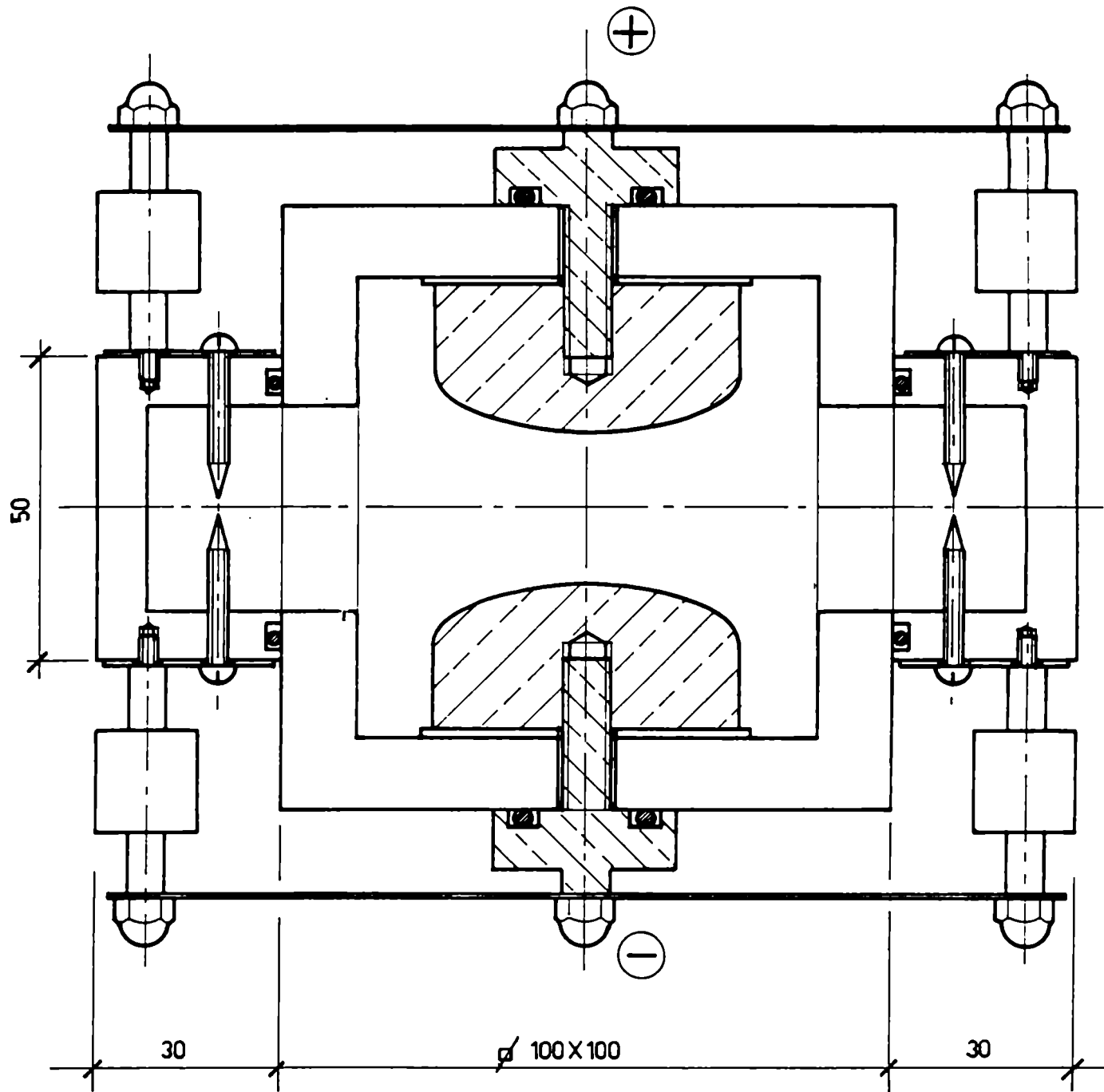


Fig. 3.5. Corte transversal del canal láser

### 3.5.1. Sistema de gases

La mezcla de gases se realiza mediante reguladores de presión, marca Festo, para ajuste grueso y válvulas de aguja Edwards a la salida de cada gas (fig. 3.6), para ajuste fino.

El  $N_2$  se hace burbujear a través de un frasco lavador conteniendo trietilamina. Los gases se inyectan en un mezclador, lleno de lana de acero, para termalizar los gases y lograr una mezcla homogénea, al cual está conectado un manómetro. Entre la salida del canal y la bomba mecánica (Cindelvac, 60 l/min) se interpuso una llave de paso para regular cuidadosamente el caudal. Se comprobó que el flujo de gases es muy crítico para obtener una descarga uniforme.

### 3.5.2. Oscilador

El módulo está constituido por a) la caja, b) los electrodos y sus correspondientes pasantes, y c) los montajes para espejos, además de d) el cabezal en ángulo de Brewster y e) el soporte de la red de difracción.

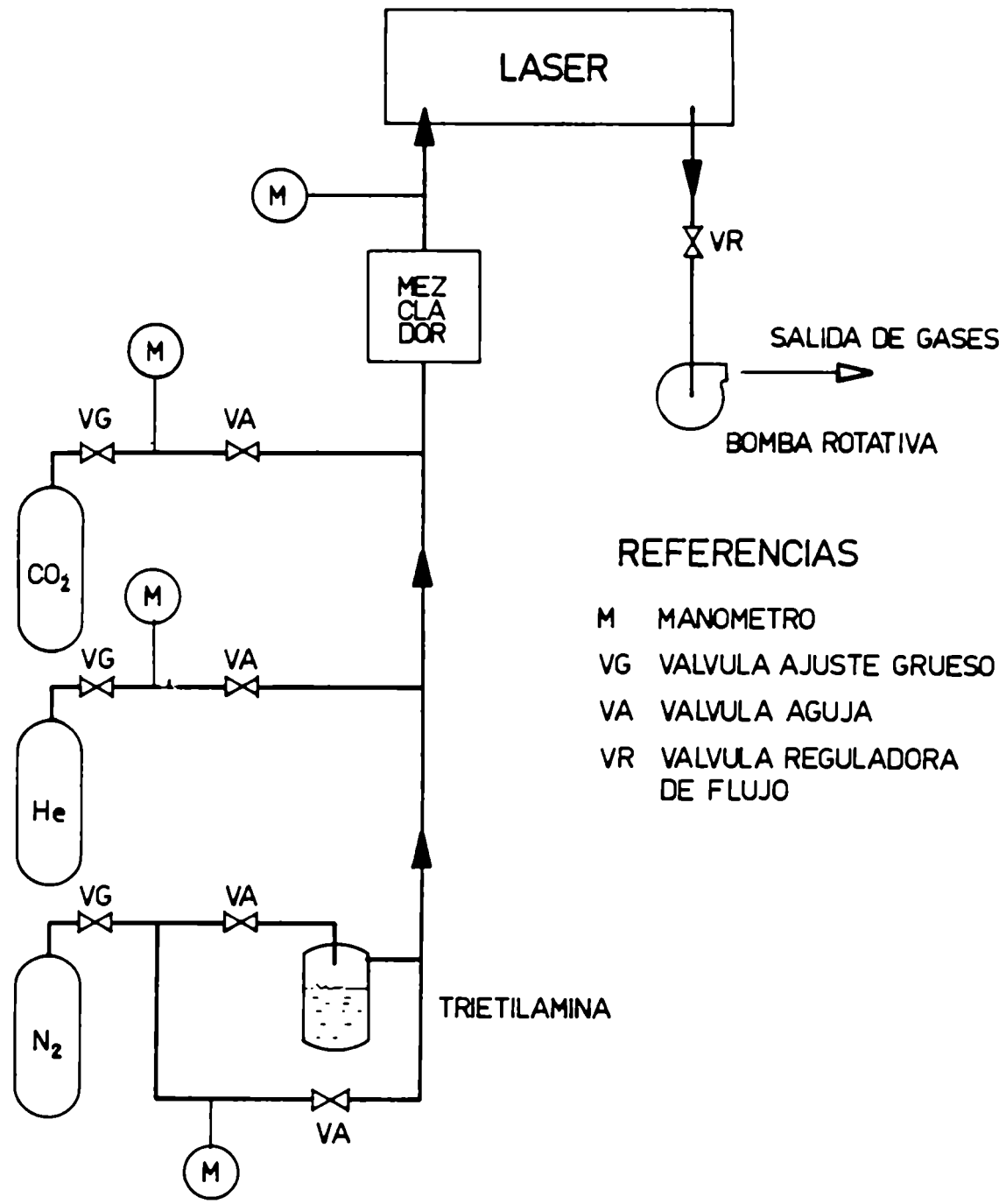


Fig. 3.6. Esquema del sistema de gases del láser

**a) Caja**

Está construida en acrílico de 12 mm de espesor y sus medidas son aproximadamente 90 x 10 x 10 cm<sup>3</sup>. Ambos extremos terminan en tapas de Al con O'rings a las que van acoplados los montajes de espejos o ángulos de Brewster, según el caso.

A los costados van atornillados módulos individuales de preionización, en acrílico con sello de vacío, cada uno de los cuales contiene un par de tornillos de bronce en punta con distancia variable entre ellos (fig. 3.5). Los tornillos se revistieron de cinta de teflón y un elastómero como sellante en la zona que rosca en el acrílico, para permitir realizar vacío de mecánica en el canal.

Se colocaron 6 chisperos de cada lado del canal, no enfrentados, como para asegurar que los conos de luz UV abarcaran todo el volumen del medio activo.

**b) Electrodos y sus pasantes**

Son de aluminio y sus dimensiones son 73 cm de largo y área transversal 12,5 cm<sup>2</sup> [3.18]. El perfil adoptado para conseguir uniformidad de campo

es de tipo Chang [3.19], donde el contorno sigue la línea equipotencial de un par de electrodos planos paralelos de ancho finito. (fig. 3.7).

El aluminio fue tratado con arena ("sand blasting") para obtener una superficie con rugosidad homogénea y evitar el efecto de irregularidades locales.

Los electrodos se conectan al circuito exterior mediante pasantes de aluminio. El paralelismo entre electrodos se consigue mediante el juego que permite el O'ring de los pasantes y agregado de espesores.

#### **c) Montajes para espejos**

Se muestran en la fig. 3.8. Las piezas se realizaron en el taller de prototipos de CITEFA. Los tornillos de alineación (3) asientan sobre bolillas de rodamientos diametralmente opuestos a resortes (3) que trabajan a la tracción.

#### **d) Cabezal en ángulo de Brewster**

En un extremo del módulo se acopló un soporte de Al en ángulo de Brewster para ventanas de ClNa

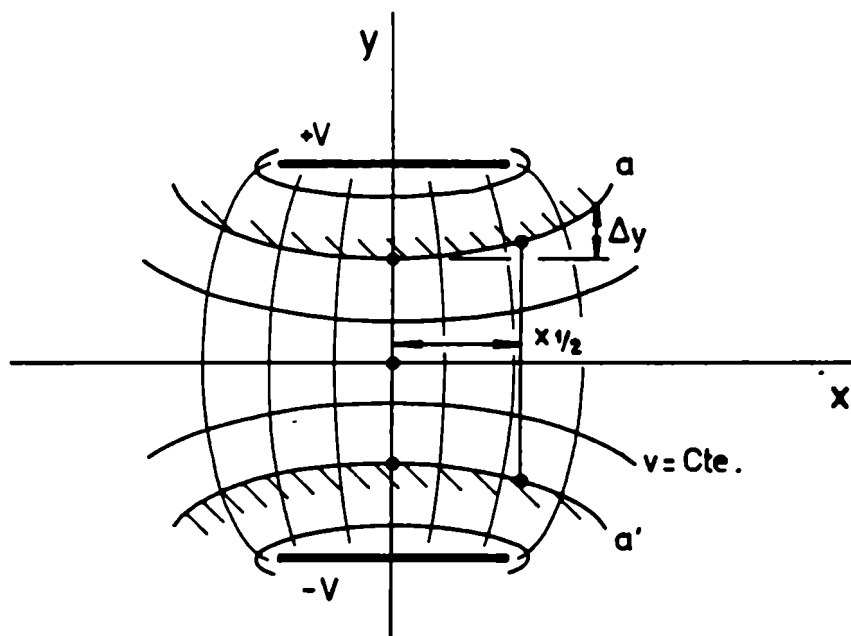


Fig. 3.7. Profiles Chang

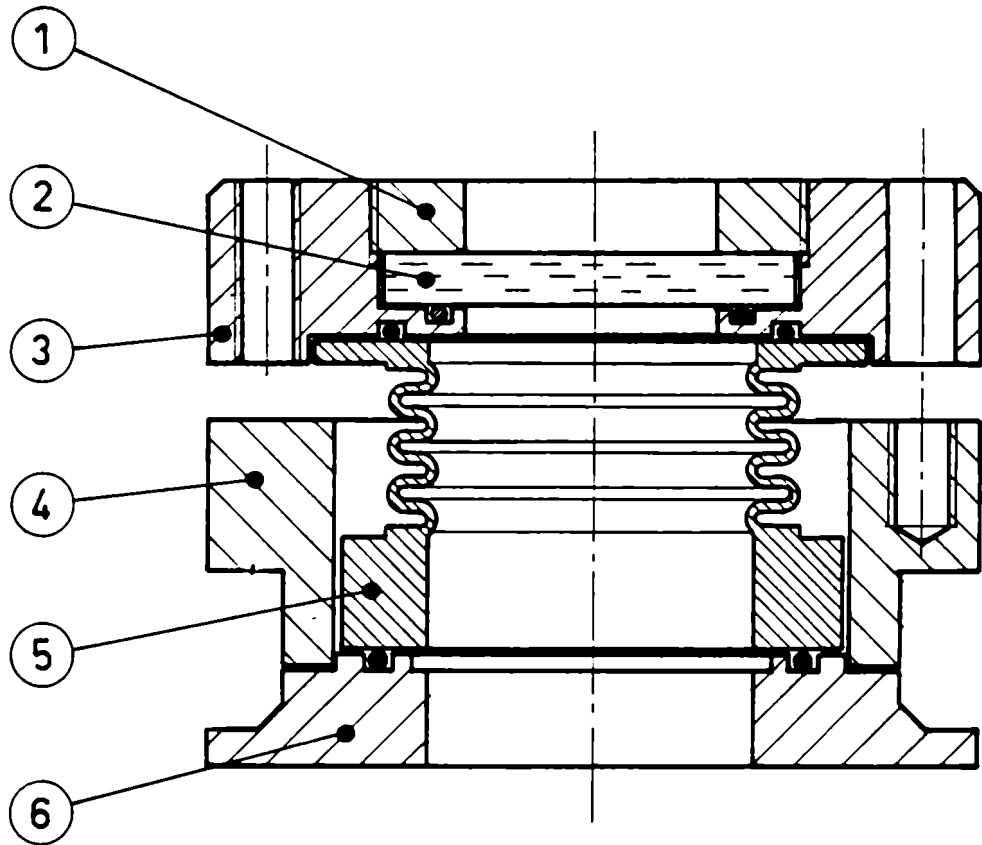


Fig. 3.8. Montaje para espejos (1: retén de ventana; 2: ventana; 3 y 4: cuerpo de posicionador; 5: fuelle de grilon; 6: pieza de acople con la caja)

(56,3° para 10,6  $\mu\text{m}$ ) (fig. 3.9).

e) **Soporte de red de difracción**

Se utilizó un posicionador Ar del Kinamatic Mod. 20 R con tornillos micrométricos, que permitían un giro de 1 mrad al correr el tornillo 3 divisiones ( 0,03mm). Se colocó sobre una platina con movimiento de traslación en el sentido perpendicular al eje del láser para optimizar la posición de la red con respecto al eje del láser.

3.5.3. **Excitación eléctrica**

La alimentación del láser consta básicamente de dos circuitos: a) el de descarga principal, b) el de preionización. La descarga principal se produce mediante un chispero c), todo lo cual se describe a continuación.

a) **Circuito principal**

Se carga un capacitor Maxwell de 0,12  $\mu\text{F}$  ( $V_{\text{máx}} = 100 \text{ kV}$ ) a 35 kV, para luego ser descargado entre los electrodos al actuar la señal de ga-



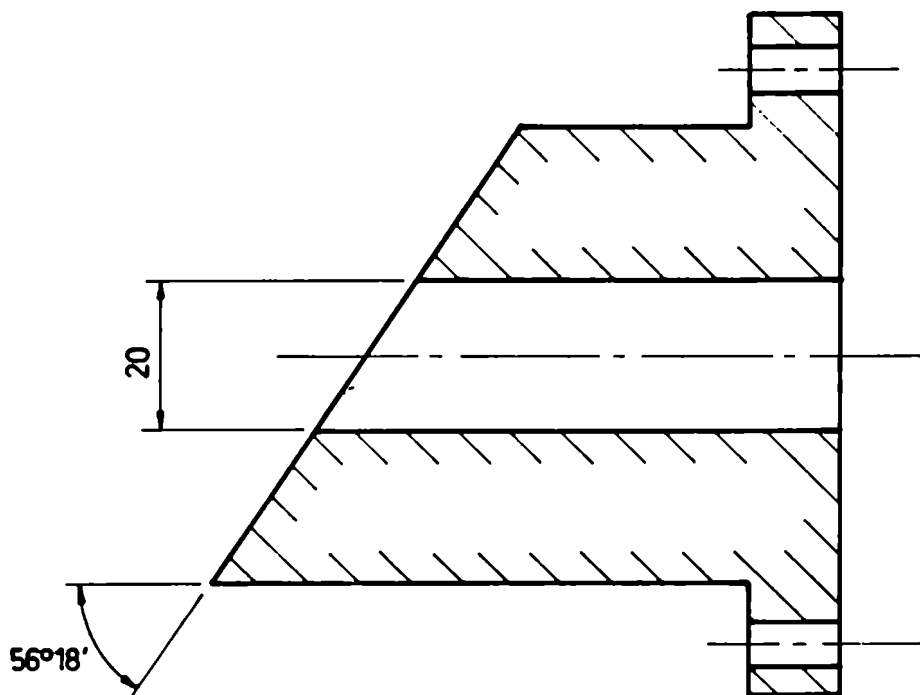


Fig. 3.9. Montaje para ventana de ClNa en ángulo de Brewster

tillado del chispero. Todas las conexiones se hicieron con chapas anchas para obtener menor inductancia, y curvas suaves, para evitar efecto corona.

La fuente de alimentación era común a los dos circuitos; consistía en una fuente de hasta 40 kV con rectificación de onda completa y filtro RC. Fue totalmente armada por personal del laboratorio.

#### b) Circuito de preionización

Se basó todo el diseño en la experiencia previa del laboratorio. [3.8]. Los capacitores de la preionización (cerámicos, marca Sprague, de baja inductancia) eran de 1000 pF, 20 kV. La energía máxima almacenada en cada módulo de preionización es 0,6 J.

El retardo entre las dos descargas quedaba definido por la inductancia del circuito, la distancia entre puntas de los chisperos y entre electrodos.

#### c) Chispero

Debe ser una llave rápida, de baja inductan-

cia con distancia entre electrodos variable, como para permitir variar la presión de gas y, a la vez, evitar la disrupción no controlada. El esquema constructivo se muestra en la fig. 3.10. Sus dimensiones son 80 mm de largo, 90 mm de diámetro. La punta, que produce la preionización en el centro de un electrodo, puede ser de distintos materiales. Se comprobó que el bronce se deterioraba rápidamente. En cambio tungsteno dió el mejor resultado ( 50.000 pulsos).

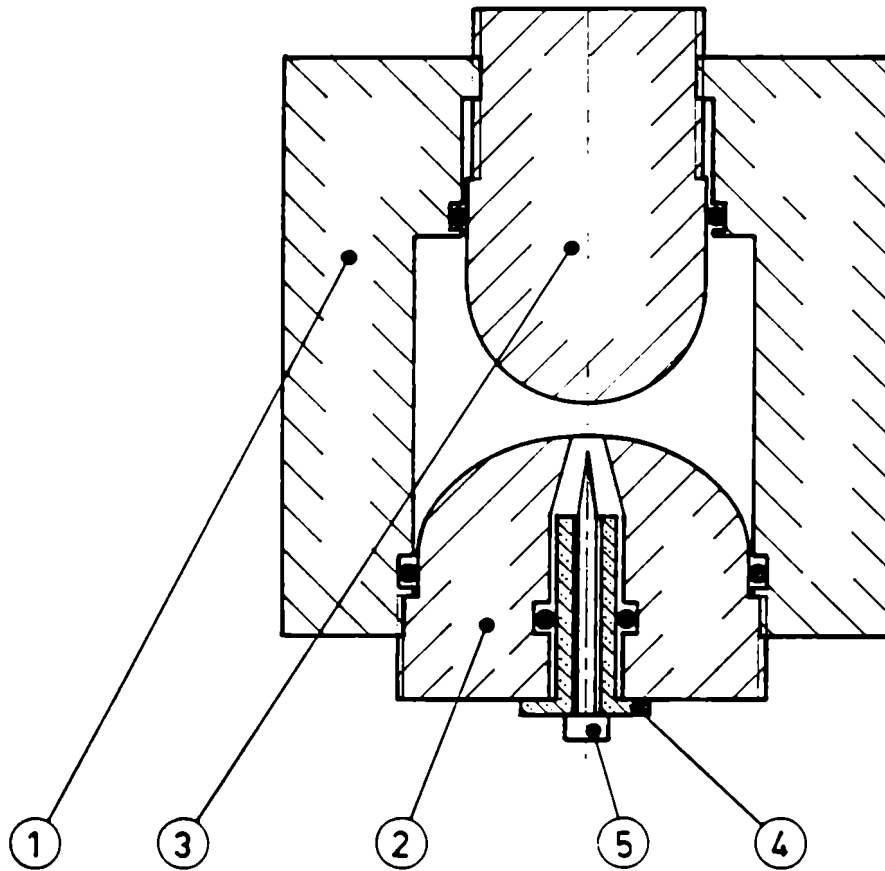
El pulso de disparo es provisto por un transformador de pulsos (EG y G, TR-69), y puede ser accionado por un pulsador o automáticamente.

El circuito eléctrico se muestra esquemáticamente en la fig. 3.11.

#### **3.5.4. Cavidades ópticas**

El láser, en su primera etapa, se optimizó con una cavidad de espejo de Cu (reflectividad 98%) de 20 m de radio de curvatura y ventana de Ge desnudo (reflectividad 36%) plana, ambos de 2" de diámetro.

En la etapa de utilización en experiencias de absorción multifotónica se usó una cavidad compuesta



ITEM	DENOMINACION	MATERIAL
1	CUERPO	ACRILICO
2	ELECTRODO HUECO	ALUMINIO
3	ELECTRODO MACIZO	"
4	BUJE AISLANTE	TEFLON
5	DISPARADOR	TUNGSTENO

Fig. 3.10. Chispero

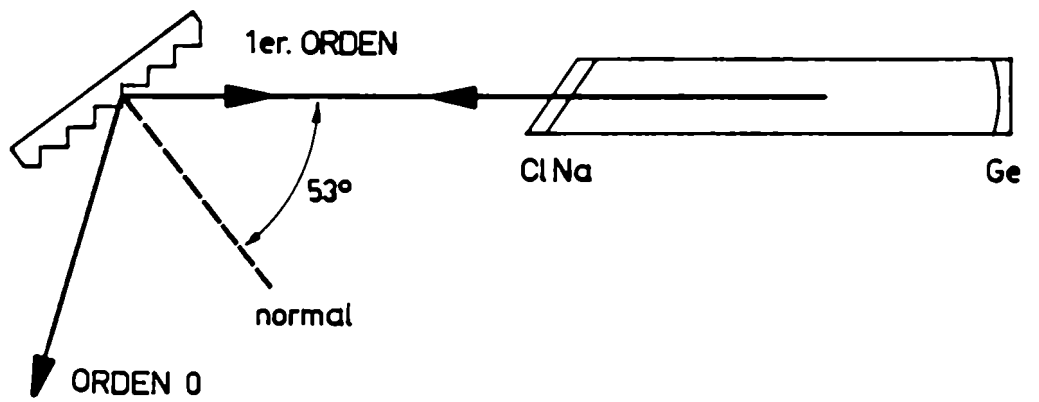


Fig. 3.12. Esquema de una cavidad con red de difracción en montaje Littrow

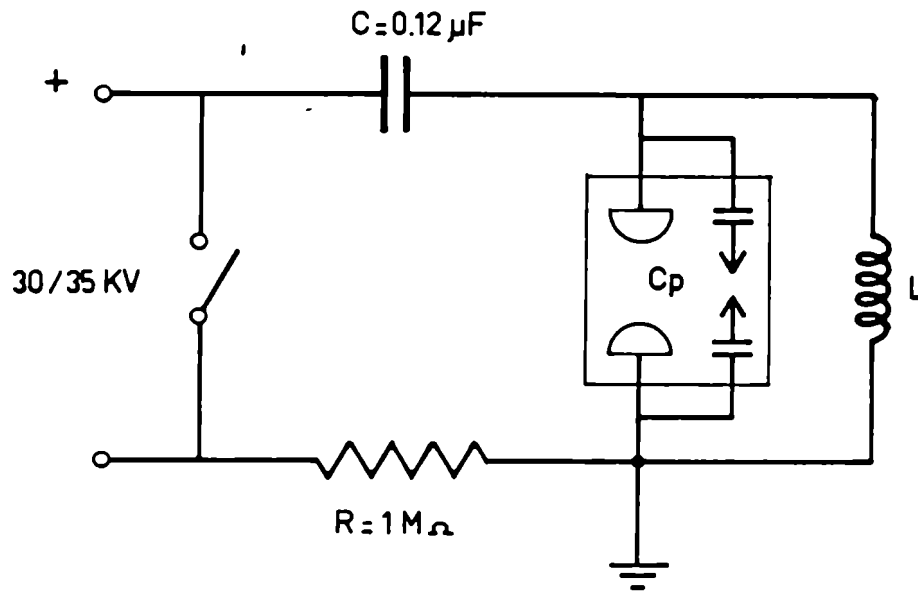


Fig. 3.11. Esquema del circuito eléctrico

por red de difracción (150 l/mm, recubierta en oro), en montaje Littrow y Ge curvo de 10 m con recubrimiento antireflectante para 10.6  $\mu\text{m}$ . (fig. 3.12).

Las líneas de la red estaban paralelas al plano de polarización del haz para una mayor eficiencia.

El radio del haz en el espejo y la red es respectivamente (tomando la red como un espejo plano):

$$\omega_1 = \left(\frac{\lambda R}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{L}{R-L}\right)^{1/4} \quad (\text{Ge})$$

$$\omega_2 = \left(\frac{\lambda R}{\pi}\right)^{1/2} \left[\frac{(R-L)L}{R^2}\right]^{1/4} \quad (\text{Red})$$

y la cintura del haz está colocada sobre la red. Los valores son:  $L = 125 \text{ cm}$ ,  $W_1 = 3,5 \text{ mm}$  y  $W_2 = 3,2 \text{ mm}$ .

La mayor divergencia del haz es causada por la ventana de salida de Ge, que actúa como lente divergente.

Mediante un diafragma, colocado cerca de la ventana, se midió el radio del haz: 12 mm.

Por la fórmula de las lentes, sabiendo que el índice de refracción del Ge es  $n=4$  en 10,6  $\mu\text{m}$ , se calcula el foco para  $R_1 = 10 \text{ m}$  y  $R_2 = \infty$  con lo que se obtiene  $f = 3,3 \text{ m}$ , y el ángulo de divergencia es de

0,2°.

### 3.5.5. Características de la salida

Se optimizó la mezcla de gases y flujo para obtener máxima potencia de salida.

Con espejo de Cu de 20 m de radio de Curvatura y ventana de Ge plana, se obtuvieron 9 Joules para una mezcla de CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-He (1:1:3) a una presión total de 500 Torr.

Se puso el mayor esfuerzo en optimizar la salida para una mezcla CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> sin He, ya que este elemento escaseaba por su alto costo, y para una cavidad sintonizable.

Con la óptica descrita en 3.5.4. (red y ventana de Ge) se obtuvieron 3 Joules en la 10P(20), 900 mJ en 10P(36), 800 mJ en 9R(30).

El pulso láser sin He tiene un ancho a la altura mitad de 100 nsec y prácticamente no puede distinguirse cola, aunque la trepada es más rápida que la bajada, observado con un photon-drag y amplificador de 25 ns de tiempo de trepada.

## **CAPITULO IV**

### **Absorción multifotónica del $\text{CF}_2\text{Cl}_2$**



#### **4.1. Determinación de la energía media absorbida por molécula ( $\bar{\epsilon}$ )**

Como ya ha sido descrito en la introducción, uno de los parámetros claves de la absorción multifotónica (AMF) es la deposición de energía en las moléculas, que, en general, va a ser distinta para cada una de ellas. Podemos hablar entonces de una función de distribución de energía, cuyo valor medio denominamos energía media depositada.

En la mayoría de las moléculas poliatómicas, si tomamos en cuenta que la sección eficaz AMF es de  $10^{-19}$  a  $10^{-21}$   $\text{cm}^2$ , se deberán usar densidades de energía de 1-100  $\text{J}/\text{cm}^2$ .

Se describirán las principales técnicas de medición para la determinación de la energía media absorbida por molécula.

##### **4.1.1. Calorimetría**

Consiste en medir la transmisión de un pulso láser que atraviesa la celda con la muestra. Como depende de la energía láser, se deben usar longitudes de celda y presiones de muestra tal que la absorción no sea mayor que 10-15%. Sus limitaciones son: la

imposibilidad de aplicarlo para baja absorción (< 5%), porque la longitud de celda se hace imposible de manipular. Por otro lado a alta intensidad, un haz colimado puede producir daños en las ventanas de la celda.

#### 4.1.2. Método optoacústico

La energía del pulso IR absorbida es convertida en energía térmica del medio como resultado de los procesos de relajación. Si la difusión de moléculas excitadas hacia las paredes es lenta ( $\tau_{\text{dif}} > \tau_{V-T}$ ), el gas está sujeto a calentamiento térmico. La presión del gas sube rápidamente y se genera una onda acústica que puede ser registrada por un micrófono sensible. Esta es la base del método opto-acústico.

Es adecuado para medir absorciones de bajo valor y cuando la radiación láser está focalizada.

Esta técnica tiene la desventaja de que el tiempo de relajación V-T, y por ende la presión, juega un papel muy importante, ya que la sensibilidad será mayor si toda la energía absorbida es consumida en calentamiento del gas.

#### **4.1.3. Calorimetría opto-térmica**

A baja presión del gas el tiempo de difusión de moléculas excitadas vibracionalmente a las paredes de la celda es mucho menor que el tiempo de relajación V-T. En este caso la energía vibracional de excitación es consumida en calor de las paredes. Si la pared es sensible a variaciones de temperatura, el aumento de T nos da información de la energía absorbida por el gas. Esta técnica es la más adecuada para medir absorciones en la región de baja presión del gas ( $P < 10^{-1}$  torr).

#### **4.1.4. Método usado en este trabajo**

En este trabajo se aplicó el método de medición de energía absorbida por calorimetría, por la simplicidad de su implementación. Valores absolutos de energía vibracional de excitación de moléculas por el método opto-acústico requieren una cuidadosa calibración por el método calorimétrico, que trae dificultades mayores. Además la validez está condicionada a los valores de los tiempos de relajación V-T (que fueron medidos más adelante) y de la presión

de la muestra.

#### 4.2. Espectro de absorción multifotónico de la banda $\nu_8$ del $\text{CCl}_2\text{F}_2$

La dependencia de la energía media absorbida por una molécula de la frecuencia ( $\nu$ ) de la radiación IR excitadora proveniente de un láser de  $\text{CO}_2$  de potencia es una característica importante del proceso de EMF de moléculas.  $\bar{E}(\nu)$  es llamado "espectro de absorción multifotónico". En un campo IR intenso la AMF depende de la secuencia de muchas transiciones vibro-rotacionales y difiere mucho del espectro de absorción lineal.

La propiedad más importante del espectro de AMF es que está localizado cerca de su correspondiente banda de absorción lineal, como fue comprobado con láseres TEA de  $\text{CO}_2$  sintonizables. La sección eficaz de absorción depende de la densidad de energía y de la forma del pulso láser. Por lo tanto, es importante mantener estos parámetros fijos durante la medición.

A título informativo se puede citar un trabajo sobre el  $\text{SF}_6$ , [4.1] donde se midió el espectro de AMF con el método optoacústico a diferentes energías láser: se observó para un aumento en la energía láser un

corrimiento del máximo de absorción hacia el lado de longitud de onda larga y un ensanchamiento de la banda de absorción. Resultados similares se obtuvieron por calorimetría [4.2]. En efecto, al aumentar la intensidad de campo IR aumenta el nivel medio de excitación y las transiciones vibracionales altas contribuyen al aumento de absorción en la zona de número de onda bajo, debido a la anarmonicidad y al aumento del ancho de banda.

#### 4.2.1. Experimento

El dispositivo experimental se muestra en la fig. 4.1. El láser TEA de CO<sub>2</sub> fue descrito anteriormente (Capítulo III) . La radiación fue introducida en una Jaula de Faraday, donde se montó la experiencia, mediante un sistema de espejos que permitió colimar el haz. Se utilizaron atenuadores de mylar de distinto espesor para variar la energía incidente. La celda de gas era de vidrio, de 50 cm de longitud sellada con ventanas de ClNa, .evacuada a  $10^{-6}$  torr.

La energía del láser fue medida con un detector piroeléctrico Gen Tec modelo ED-500. La señal era

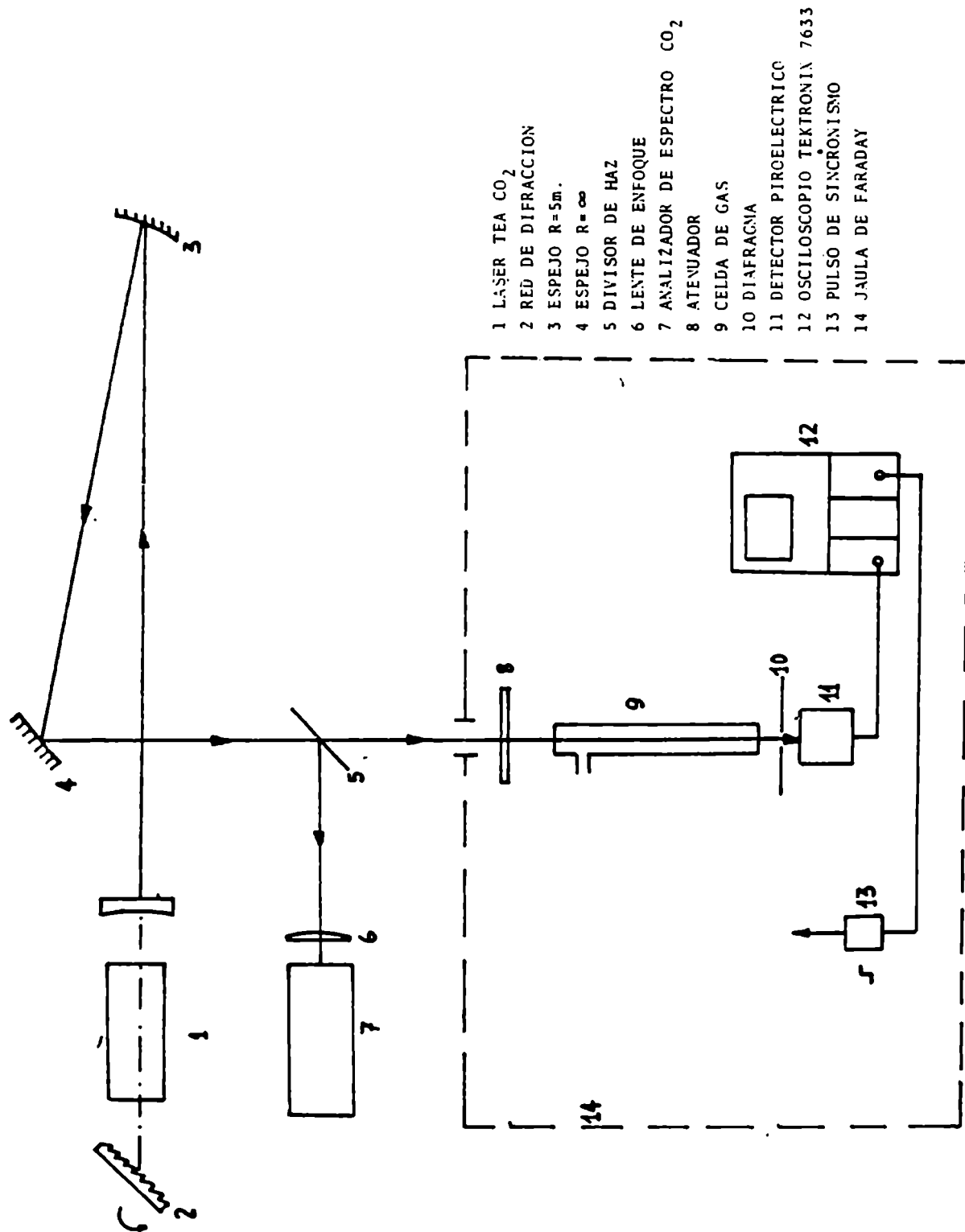


Fig. 4.1. Dispositivo experimental

introducida en un osciloscopio Tektronix 7633 disparado mediante un pulso de sincronismo, que consistía en una señal escalón conformado a partir del ruido de descarga del spark-gap del láser, captado por una antena en el exterior de la Jaula de Faraday.

La densidad de energía utilizada en todos los casos era menor que la de disociación [4.3].

La presión de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  elegida fue tal que la absorción resultara no mayor que 10-15%, para asegurar que el fenómeno de absorción a lo largo del paso del haz no cambiara debido a la variación en la intensidad del láser y que, además, no hubiera un apreciable número de colisiones  $\text{CF}_2\text{Cl}_2 - \text{CF}_2\text{Cl}_2$  durante el pulso láser ( $10^7 \times p[\text{torr}] \text{ col/seg}$ ).

La energía incidente se media retirando la celda del paso del haz; luego se colocaba la celda con la muestra y se media la energía transmitida. Al calcular la energía absorbida se tomaba en cuenta las pérdidas en las ventanas.

#### 4.2.2. Resultados e interpretación

El espectro de alta intensidad de la banda  $\nu_8$  ( $922 \text{ cm}^{-1}$ ) se muestra en la fig. 4.2, junto con el de baja señal, para una presión de 1 torr de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ .

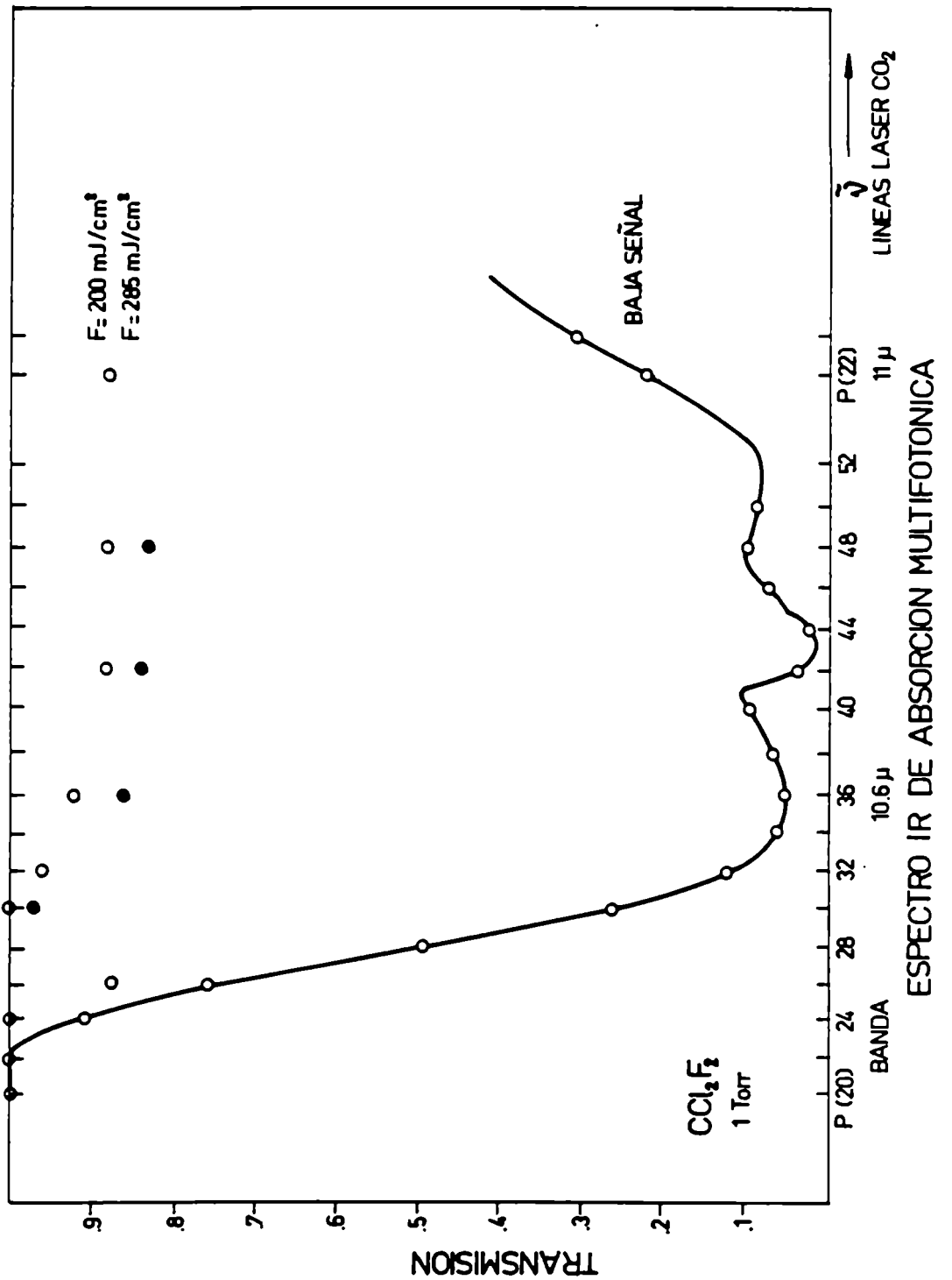


Fig. 4.2. Espectros de absorción multifotónica de 1 Torr de  $CF_2Cl_2$  para energías láser  $F = 200 \text{ mJ/cm}^2$  (○) y  $285 \text{ mJ/cm}^2$  (●) y espectro de baja señal (trazo lleno)



Es interesante observar que, a 200 y 285  $\text{mJ/cm}^2$  ( $2\text{MW/cm}^2$ ), la transmisión de la muestra toma un valor constante en el rango comprendido entre los números de onda de las líneas 10P(42) del láser y 11P(22) ( $923.0 - 908.5 \text{ cm}^{-1}$ ); mientras que, en baja señal, la transmisión en  $908.5 \text{ cm}^{-1}$  es considerablemente mayor que en la rama Q del  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ .

No resultó posible deducir cuál es el mínimo de transmisión del espectro de AMF, ya que el rango de sintonía del láser de  $\text{CO}_2$  no lo permite, pero de las medidas experimentales se puede inferir que éste por lo menos no corresponde a números de onda superiores a  $908.5 \text{ cm}^{-1}$ . Los errores de medición de la energía absorbida no permiten un análisis profundo de estos resultados. Sin embargo son similares a los obtenidos para  $\text{SF}_6$  [4.4] fig. 4.3, donde también se observa que el espectro se "suaviza" y el "corrimiento al rojo" recién se hace evidente al aumentar la intensidad del láser arriba de  $0,3 \text{ MW/cm}^2$ .

El "corrimiento al rojo" en el  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , en este caso, se manifiesta en el hecho de que los fotones de número de onda de excitación menor ( $908.5 \text{ cm}^{-1}$ ) que los correspondientes al máximo de absorción en baja señal ( $922 \text{ cm}^{-1}$ ), ayudan a superar la desintonización de la radiación excitadora respecto de las sucesivas

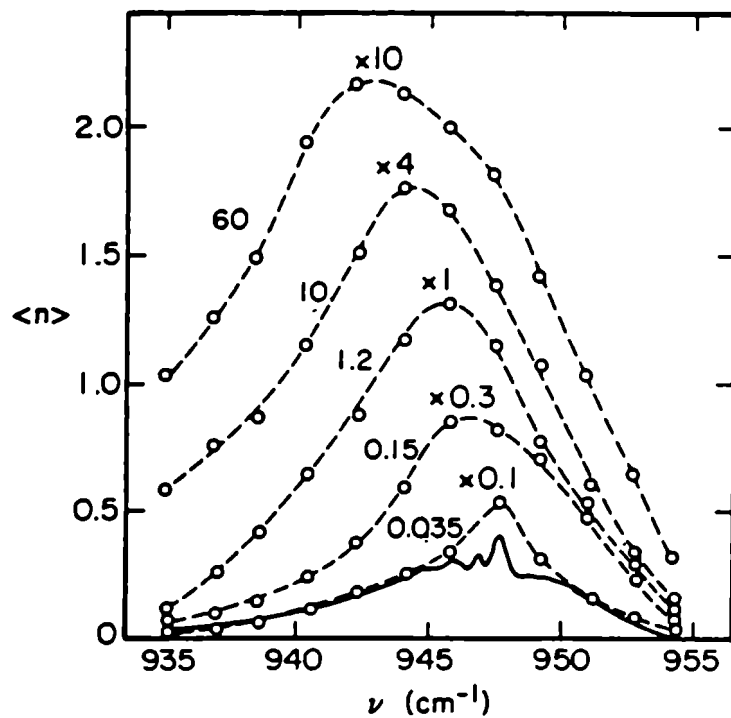


Fig. 4.3.  $\langle n \rangle$  de SF<sub>6</sub> medido con el método optoacústico. El parámetro de las curvas es la intensidad láser (MW/cm<sup>2</sup>)

transiciones vibracionales de la molécula debida a la anarmonicidad, que es  $12 \text{ cm}^{-1}$ . En consecuencia, la absorción en estas líneas es favorecida con respecto al caso de baja intensidad.

#### **4.3. Determinación del número medio de fotones absorbidos por molécula en el modo $\nu_g$ ( $\langle n \rangle$ )**

##### **4.3.1. Experimento**

Se realizaron medidas de energía incidente y transmitida por muestras de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , a diferentes presiones, utilizando la línea P(36) ( $929 \text{ cm}^{-1}$ ) del láser [2.10]. Se eligió esta línea, ya que el espectro multifotónico indica que la absorción no varía fundamentalmente en el rango hasta  $908 \text{ cm}^{-1}$  y la ganancia del láser en esta línea permite un rango de energía más amplio que en líneas más lejanas.

El dispositivo experimental es similar al utilizado en la sección 4.2, y se muestra en la fig. 4.4. En este caso se colocó un divisor de haz de  $\text{ClNa}$  para desviar una pequeña parte del haz láser hacia un detector piroeléctrico (Gen-Tec ED-200) y poder así normalizar la energía transmitida.

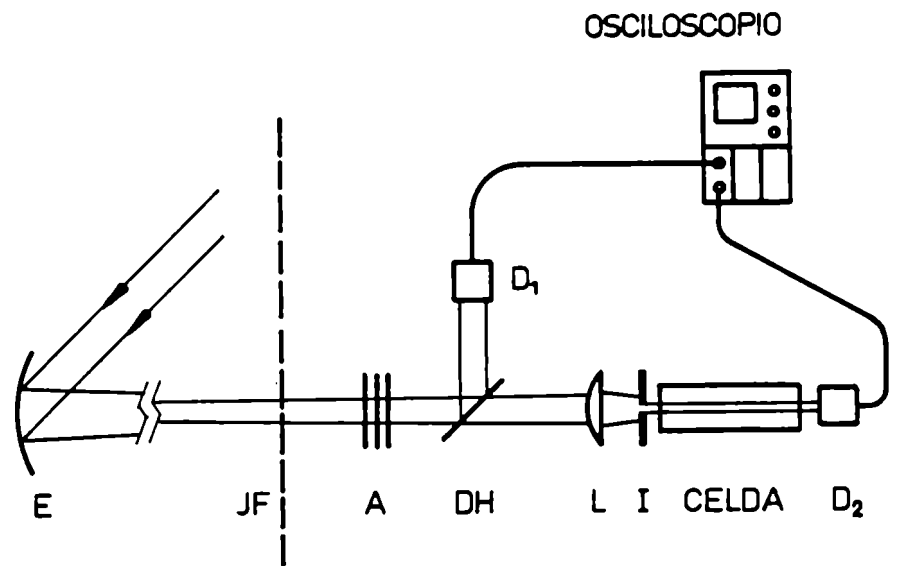


Fig. 4.4. Dispositivo experimental (E: espejo; JF: Jaula de Faraday; A: atenuadores; DH: Divisor de haz; D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>: detectores; L: lente; I: iris)

Los atenuadores en este caso eran de  $F_2Ca$ . El haz se colimó mediante una lente de Ge.

Para definir el volumen irradiado, se colocó un diafragma delante de la celda. Se tuvo especial cuidado en elegir una mancha del haz lo más homogénea posible. Se determinó el diámetro del haz por la marca en una superficie ennegrecida con grafito y resultó 0,9 mm.

Se verificó previamente [4.5] que el diámetro estimado por este método coincide con el valor obtenido de determinar la distribución espacial de la energía del haz, recorriendo con un iris en dos ejes perpendiculares a la dirección de propagación de la radiación y midiendo la energía en cada punto de la matriz.

Las celdas de vidrio de diámetro interno 32 mm, eran de distinto largo (0,05 a 1,3 m) según la presión de  $CF_2Cl_2$  utilizada, ya que en todos los casos se trató de mantener la absorción en un valor cercano al 10%.

Todos los datos de absorción fueron obtenidos promediando cinco mediciones, normalizando, y corrigiendo por pérdidas en las ventanas de  $ClNa$ ; para esto último se midió la energía transmitida por la celda vacía.

#### 4.3.2. Resultados y discusión

Se varió la presión de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  desde 0.5 a 30 torr y la energía del láser entre 170 y 690  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ .

Se determinó, para cada presión, el número medio de fotones absorbidos por molécula,  $\langle n \rangle$ , a partir del cociente:

$$\langle n \rangle = \frac{E_{\text{abs}}}{N_{\text{tot}} V_{\text{irr}}}$$

donde  $E_{\text{abs}}$  es la energía absorbida,  $N_{\text{tot}}$  es la concentración de moléculas en el volumen irradiado,  $V_{\text{irr}}$  es el volumen irradiado.

Los resultados se muestran en la fig. 4.5.

Obsérvese que  $\langle n \rangle$  es prácticamente constante hasta 0.7 torr, lo cual implica que las colisiones no influyen en el proceso de absorción en ese rango.

El aumento de  $\langle n \rangle$  a partir de ese punto puede ser explicado por las siguientes razones:

- a) el hueco rotacional en la distribución Boltzmanniana de moléculas en los niveles rotacionales del estado vibracional fundamental, creado por la

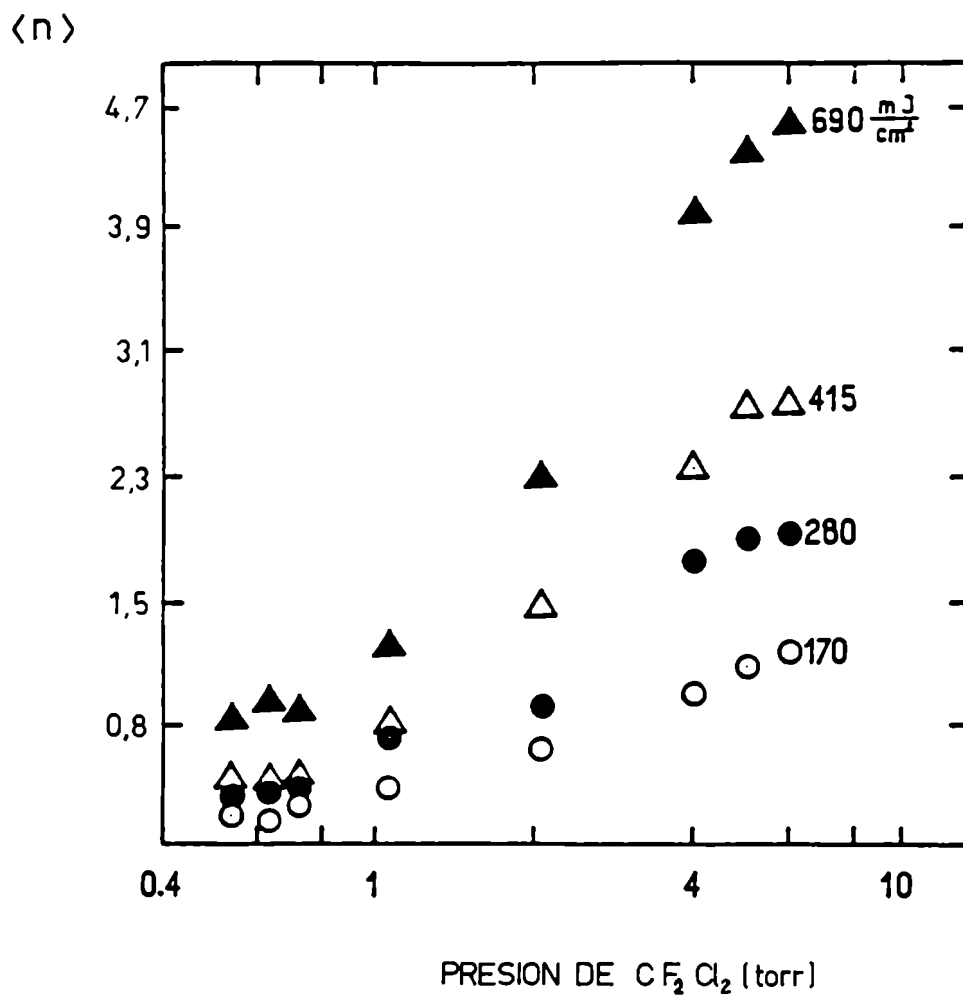
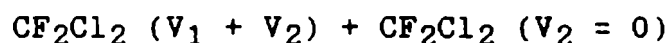
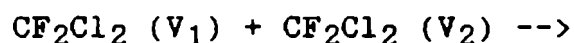


Fig. 4.5.  $\langle n \rangle$  de  $CF_2Cl_2$  vs. presión a distintas energías láser

radiación (cuello de botella rotacional), es llevado durante el pulso láser más rápidamente debido a las colisiones y un mayor número de moléculas intervienen en el proceso de absorción.

b) al haber colisiones puede tener lugar un intercambio V-V que modifica el nivel medio de excitación de las moléculas y a su vez involucra más moléculas en la absorción. Para ejemplificar consideremos un caso simple descrito por la ecuación



Se comprobó para  $\phi = 0,3$  y  $0,5 \text{ J/cm}^2$  que, en el rango de 6 a 30 Torr (p. máxima),  $\langle n \rangle$  es constante (no se muestra en la fig. 4.5), o sea que el fenómeno de relajación satura a partir de 6 Torr.

#### 4.4. Efecto de las colisiones $\text{CF}_2\text{Cl}_2\text{-Ar}$ en la AMF del $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ en el modo $\nu_8$

##### 4.4.1. Experimento

El dispositivo experimental es el utilizado en



la sección 4.3.

Se prepararon mezclas  $\text{CF}_2\text{Cl}_2\text{-Ar}$ , manteniendo la presión de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  en 0,6 torr, valor al cual puede considerarse que las colisiones  $\text{CF}_2\text{Cl}_2\text{-CF}_2\text{Cl}_2$  no influyen en la absorción, según se mostrara en la fig. 4.5.

Se comprobó que la medición repetía su valor a distintos intervalos de tiempo desde el momento de la carga, o sea que la mezcla se homogeneizaba rápidamente.

La línea láser utilizada fue la 10P(36).

#### **4.4.2. Resultados y discusión**

##### **a) Determinación del $\langle n \rangle$**

En la fig. 4.6 se muestra  $\langle n \rangle$  vs presión de Ar a 4 valores de densidad de energía.

En este caso el aumento de  $\langle n \rangle$  con la presión de gas inerte puede ser asociado principalmente con el llenado del hueco rotacional, o con relajación V-T del  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  por colisión con Ar. Esto último sucede durante el pulso sólo a altas presiones, como se verá más adelante.

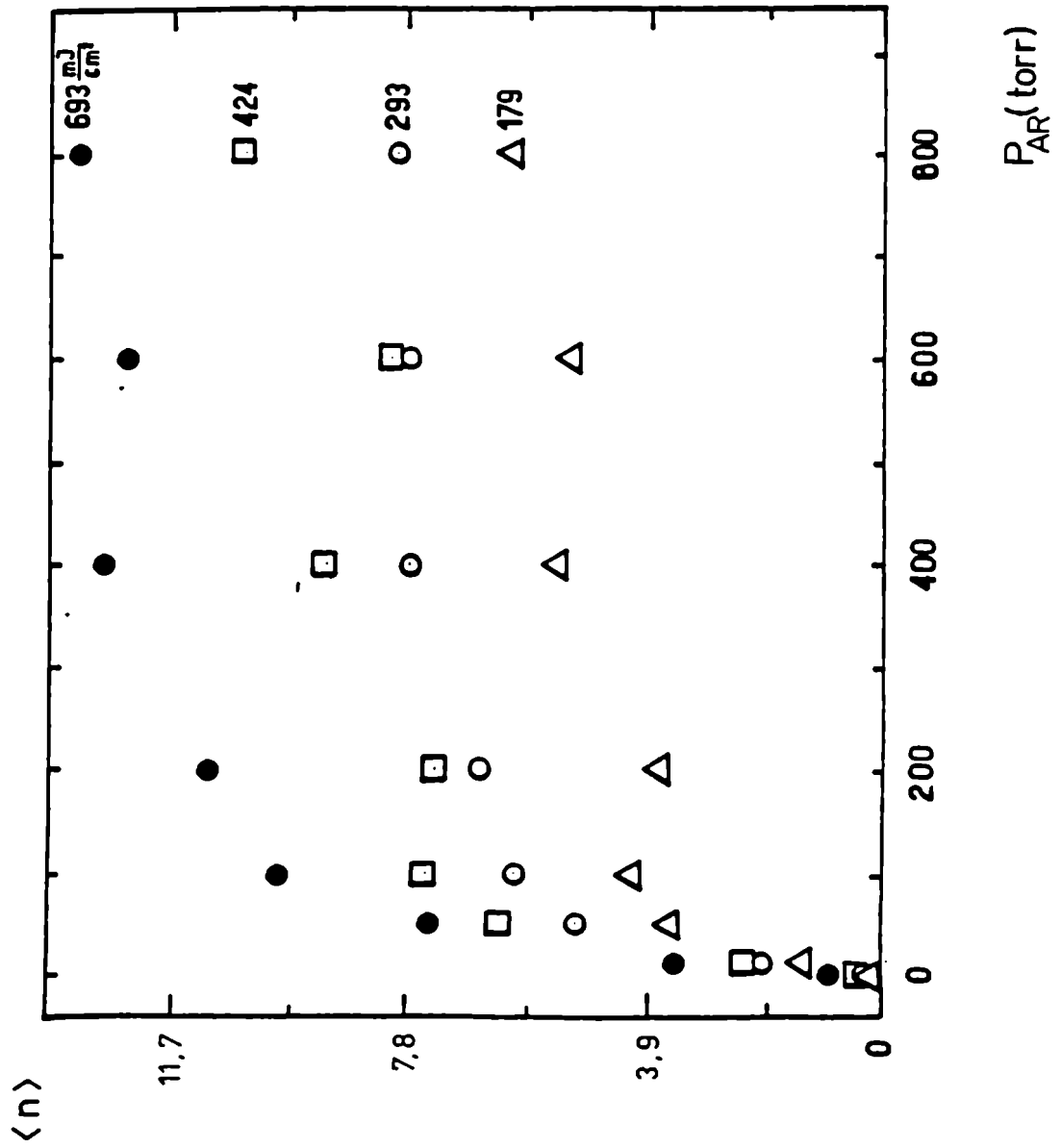


Fig. 4.6.  $\langle n \rangle$  de  $CF_2Cl_2$  vs. presión de Ar a distintas energías láser

La saturación del  $\langle n \rangle$  indicaría que, a partir de cierto valor de presión de Ar (400 Torr), todas las moléculas intervienen en el proceso de absorción.

**b) Determinación de la fracción de moléculas involucradas (q)**

La fracción de moléculas "q" que intervienen en la AMF es una de los parámetros más importantes que caracterizan el fenómeno de EMF, como ya ha sido explicado en el Capítulo 1.

Hay métodos de medición del valor "q" que se basan: i) en la influencia de las colisiones en los procesos multifotónicos, ii) en diagnósticos espectroscópicos de moléculas excitadas MF, y iii) en la saturación de la absorción en presencia de un gas inerte, como variante de i).

i) En los métodos colisionales [4.6], se determina q en función de la dependencia de la energía absorbida o del rendimiento de la disociación ( $\beta$ ) de la presión de un gas buffer.

$$q = \bar{\epsilon} / \epsilon_{\max} \quad \text{o} \quad q = \beta / \beta_{\max}$$

donde  $\bar{\epsilon}$  y  $\beta$  están relacionados con la presión inicial del gas absorbente, a la cual se determina  $q$ , y  $\bar{\epsilon}_{\max}$  y  $\beta_{\max}$  corresponden a los máximos de  $\bar{\epsilon}(P)$  y  $\beta(P)$ , cuando  $q = 1$ .

Acá hay 2 limitaciones:

- 1) la velocidad de la desactivación vibración-vibración debe ser menor que la de relajación rotacional. Esto se cumple si el gas colisionante (buffer) es monoatómico.
  - 2) la velocidad de relajación V-T debe ser baja.
- ii) Los métodos espectroscópicos [4.7], se basan en la diferencia de características espectrales de moléculas excitadas y no excitadas.

Se estudia el espectro de doble resonancia IR-IR antes y después del pulso láser. La relación de la intensidad integrada en un cierto rango determina el factor "q".

Una modificación de este método es el de disociación a dos frecuencias [4.8].

- iii) En este trabajo se propone un método simple [2.10] de determinación de "q" basado en la saturación de la absorción que surge del aumento de la velocidad de relajación rotacional por

un gas inerte (método colisional). A una presión suficientemente alta se podría asegurar, en principio, interacción del campo con todas las moléculas en el volumen iluminado. La comparación de la energía absorbida en este caso (energía de saturación) con la energía absorbida cuando no hay gas inerte da el valor de "q".

Este método ha sido aplicado en SF<sub>6</sub> [4.6]. La energía absorbida, en ese trabajo, no toma un valor constante a partir de cierto valor de presión sino que crece linealmente, debido a que el proceso de relajación V-T agrega continuamente moléculas al proceso de absorción. Extrapolando la parte lineal se deduce la energía de saturación.

En nuestro caso hay saturación de la energía absorbida por CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en presencia de Ar, lo cual indicaría que no hay relajación V-T que modifique el número de centros absorbentes y podemos suponer que:

$$\frac{\langle n \rangle_0}{\langle n_{\text{sat}} \rangle} = \frac{E_a \cdot N}{E_a N_0} = q$$

donde  $\langle n \rangle_0$  es  $\langle n \rangle$  a presión de Ar nula;  $\langle n \rangle_{\text{sat}}$

es el valor de saturación de  $\langle n \rangle$ ;  $E_a$  es la energía absorbida por molécula;  $N$  es el número de moléculas resonantes en ausencia de Ar, y  $N_0$  es el total de número de moléculas en el volumen irradiado.

El valor de  $q$  así obtenido se presenta en la fig. 4.7 en función de la densidad de energía láser.

Los valores de  $q$  para  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  están comprendidos en el rango 3 a 7%, que son valores pequeños frente a los obtenidos en otras moléculas [1.1] como  $\text{SF}_6$  (0,4-0,6) y  $\text{CF}_3\text{I}$  (0,3-0,8). (fig. 4.8). Esto puede deberse a que el coeficiente de absorción de baja señal es pequeño y a que la línea láser utilizada está corrida hacia el azul respecto del máximo de absorción. En  $\text{OSO}_4$  se ha encontrado una fuerte dependencia de  $q$  en función de la frecuencia a energía constante.

Una estimación de una cota inferior de  $q$  puede obtenerse si se toma en cuenta que la probabilidad de la transición está ensanchada por el campo, y que las transiciones posibles son de moléculas en estados rotacionales

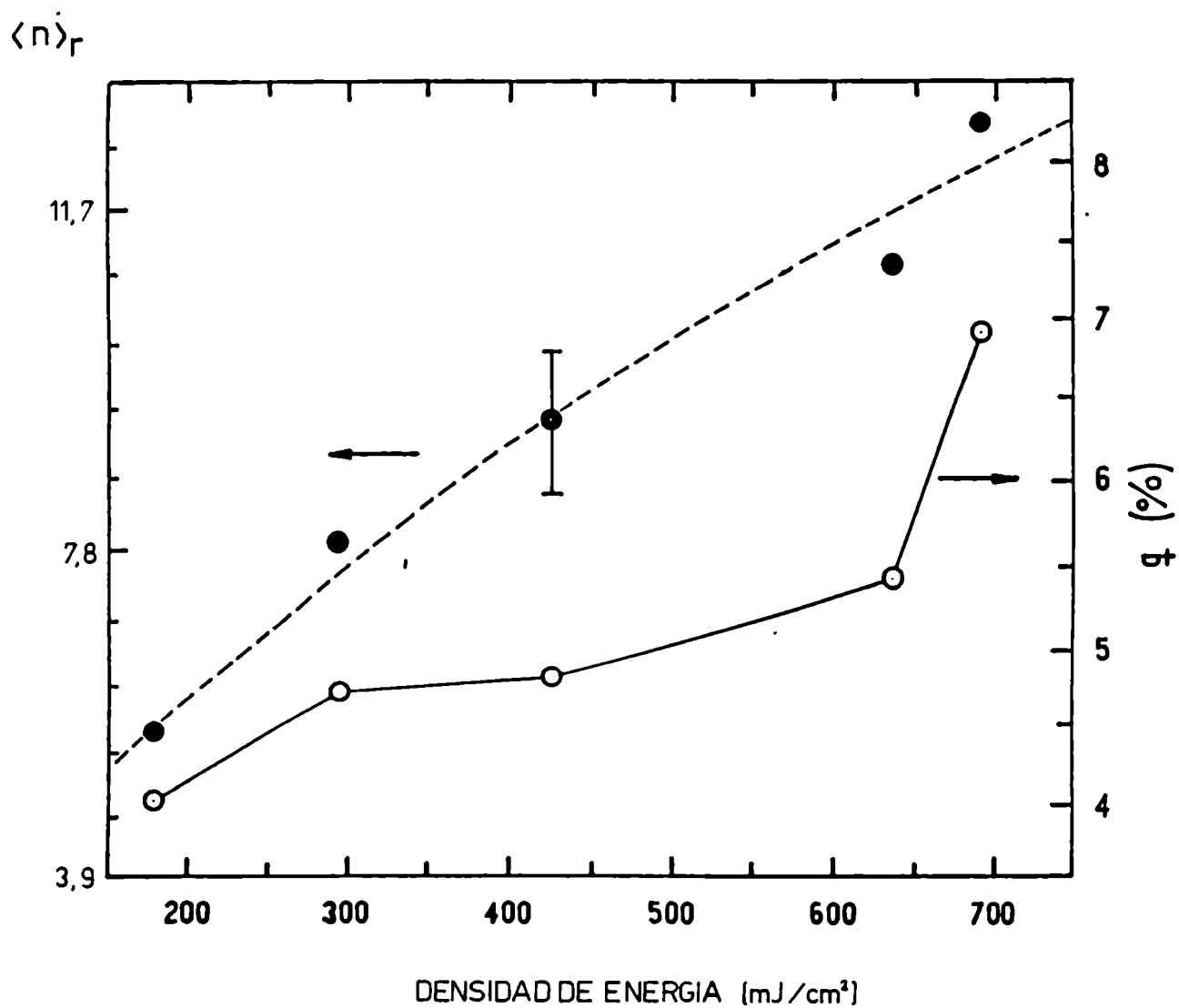


Fig. 4.7.  $\langle n \rangle_r$  y  $q$  del  $CF_2Cl_2$  vs. energia láser

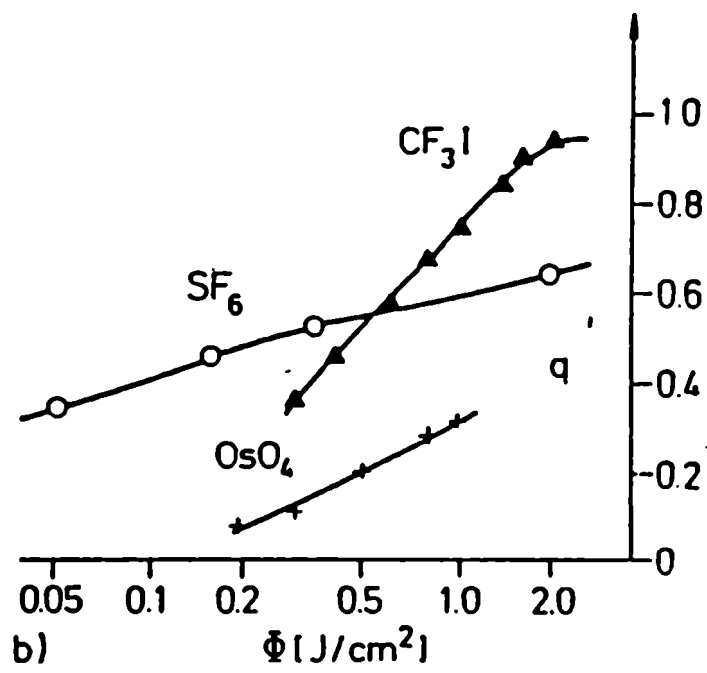


Fig. 4.8.  $q$  de diversas sustancias vs. energia láser



del estado fundamental a los del  $V=1$  de  $922 \text{ cm}^{-1}$ . Esto es una cota ya que no se toman en cuenta las bandas calientes.

Para  $700 \text{ mJ}$  en una mancha de  $9 \text{ mm}^2$  y ancho de pulso  $200 \text{ ns}$  ( $5 \text{ MW/cm}^2$ ) la intensidad de campo  $E$  es:

$$E = \sqrt{2 (\mu_0 / \epsilon_0)^{1/2} I} = 6.4 \times 10^4 \text{ V/cm}$$

Sabiendo que la proyección del momento dipolar en la dirección del campo es

$$\mu_z = \frac{1}{\sqrt{3}} 0.38 \text{ D}$$

el ensanchamiento por potencia ( $\Delta\omega$ ) resulta:

$$\Delta\omega = \mu_z E = 0.23 \text{ cm}^{-1}$$

El ancho rotacional de  $\nu_8$  es:

$$\Delta\nu_{\text{rot}} = 15 \text{ cm}^{-1}$$

Resultando así finalmente que:

$$q > 0.23/15 = 0.015 \quad \text{o sea } q > 1.5\%$$

c) Determinación del tiempo característico de relajación rotacional

El tiempo característico de llenado del hueco rotacional  $\tau_r$  puede ser estimado suponiendo que, cuando  $\langle n \rangle$  se duplica al agregar Ar respecto del valor de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  puro en un ancho de pulso láser ( $\tau_p = 100 \text{ nseg}$ ), se llenó el hueco [4.22]. Esto resulta para una presión de Ar de 10 Torr. En consecuencia

$$\tau_r = P_{\text{Ar}} \cdot \tau_p \approx 1 \mu\text{s Torr}$$

Se define como constante de tiempo de relajación rotacional fenomenológica ( $\tau_r$ ) al tiempo característico de relajación de un nivel J a todos los niveles  $I \neq J$ .

Si J es el estado resonante con la radiación, y  $N_0$  el número total de moléculas en el volumen irradiado,  $qN_0$  será su población (suponiendo en primera aproximación que un solo nivel vibro-rotacional es resonante), y  $(1-q)N_0$  la de los demás niveles.

La variación de población en el nivel J puede escribirse como:

$$\frac{dq}{dt} = \sum_{i \neq j} \frac{\chi_i}{\tau_i} - \frac{q}{\tau_r}$$

donde  $X_i = (1-q)$  y  $\tau_i$  son las constantes de relajación de los niveles  $i \neq j$ , que se toman idénticas.

El primer término representa el llenado del hueco rotacional, y  $\tau_i = \tau_h$ .

En estado estacionario:

$$\tau_r = \frac{q}{1-q} \tau_h$$

Para las condiciones del experimento, usando el valor de  $q$  determinado en 4.2b, resulta:

$$(P\tau_r)_{Ar} \simeq 50 \text{ ns Torr}$$

d) **Determinación del número medio real de fotones absorbidos por molécula ( $\langle n \rangle_r$ )**

Si tomamos en cuenta que del total de moléculas irradiadas sólo una fracción  $q$  absorbe, el número real de fotones absorbidos por molécula se puede escribir como:

$$\langle n \rangle_r = \langle n \rangle_o / q \text{ o sea } \langle n \rangle_r = \langle n \rangle_{sat}$$

En la fig. (4.7) se grafica  $\langle n \rangle_r$  vs  $\phi$  y se puede observar que es una función monótona creciente en el rango de  $\phi$  utilizado.

Un estudio similar se realizó en  $SF_6$  [4.9], demostrándose que  $\langle n \rangle_r$  satura para valores de  $\phi$  por

encima del umbral de disociación ( $23 \text{ MW/cm}^2$ ). En el caso acá descrito el comportamiento  $\langle n \rangle_r (\phi)$  confirmaría que la hipótesis de que se está por debajo del umbral de disociación es correcta.

e) **Determinación de la sección eficaz de AMF**

A partir del ajuste funcional de  $n_r (\phi)$ , se puede generar la sección eficaz de absorción  $\sigma_r$

$$\sigma_r = \langle n \rangle_r h\nu / \phi$$

Esta  $\sigma_r$  es una sección eficaz promedio total de la molécula que desde su estado inicial, a temperatura ambiente, es excitada a través del conjunto de estados vibracionales. La fig. 4.9 muestra la dependencia de  $\sigma_r$  de  $\langle n \rangle_r$ .

Obsérvese que  $\sigma_r$  decrece al aumentar el nivel de excitación de la molécula: este rápido decrecimiento es consistente con la idea de que la curva de sección eficaz de absorción vs. frecuencia se corre hacia frecuencias menores y se ensancha al levantar la temperatura de la muestra [4.10].

Nótese además que la sección eficaz de baja señal del  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , modo  $\nu_8$ , es  $10^{-18} \text{ cm}^2$  [2.14].

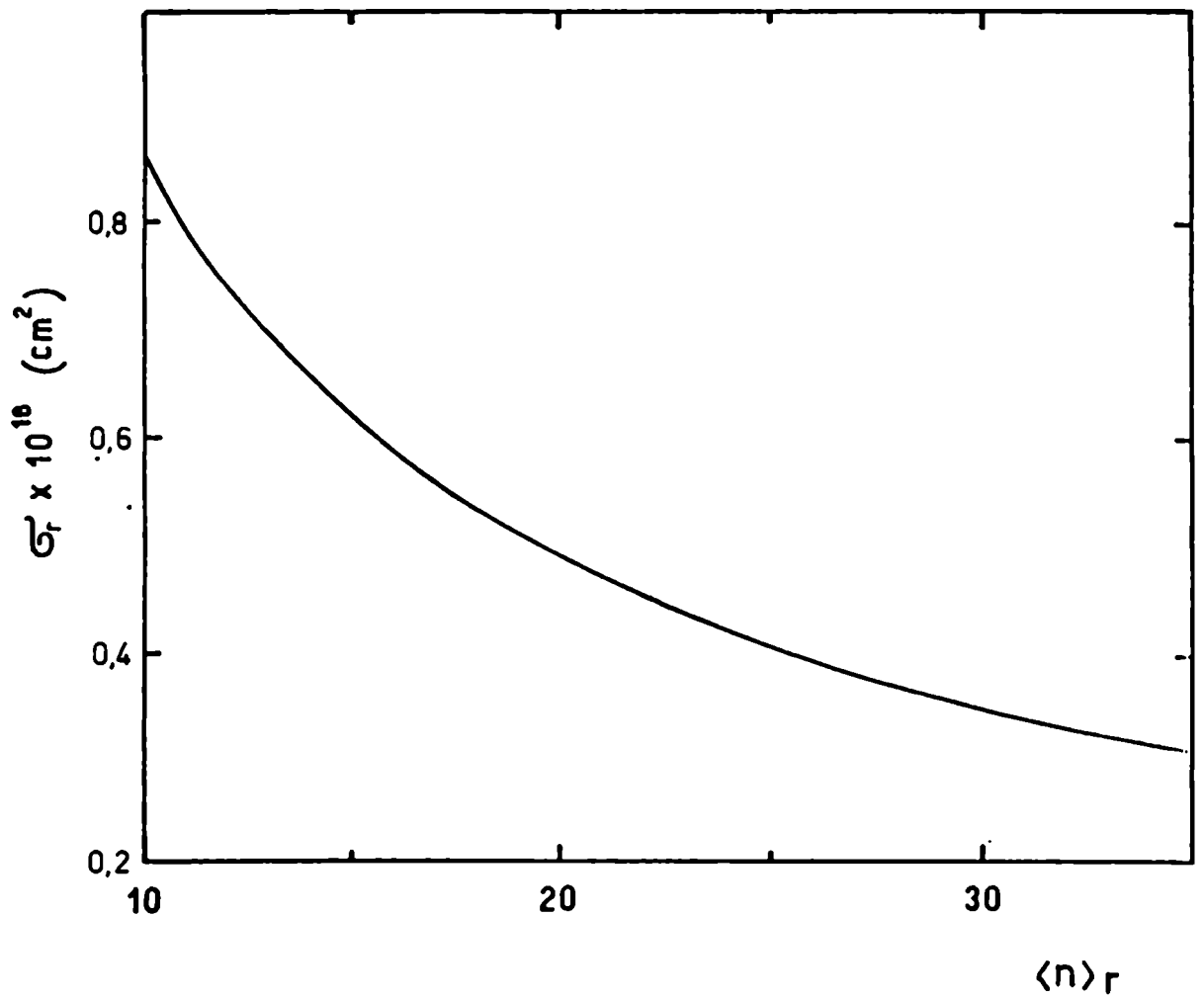


Fig. 4.9.  $\bar{\sigma}_r$  sección eficaz promedio total vs.  $\langle n \rangle_r$

#### 4.5. Absorción multifotónica del $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , excitado en el modo $\nu_1$

##### 4.5.1. Determinación de $\langle n \rangle$

Se determinó el número medio de fotones absorbidos por molécula  $\langle n \rangle$  por el método calorimétrico con el mismo dispositivo experimental descrito en 4.3.1.

El modo  $\nu_1$  del  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  ( $1100 \text{ cm}^{-1}$ ) es resonante con líneas del láser de  $\text{CO}_2$  de la banda R de  $9 \mu\text{m}$ . Para las líneas que van de 9R(26) a 9R(34) se obtuvieron valores de  $\langle n \rangle$  aproximadamente constantes entre 1,3 y 1,5, a una densidad de energía láser de  $540 \text{ mJ/cm}^2$  y 600 mTorr de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ . (Fig. 4.10).

##### 4.5.2. Determinación de $g$

Se fijó la presión de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  en 600 mTorr, para estar en condiciones de no-colisión durante el pulso láser y, sin embargo, conseguir una absorción adecuada para ser medida por el método calorimétrico ( $\approx 10\%$ ).

Usando la línea 9R(30) se midió  $\langle n \rangle$  en función de la densidad de energía láser ( $\phi$ ) para  $\phi$  entre 480

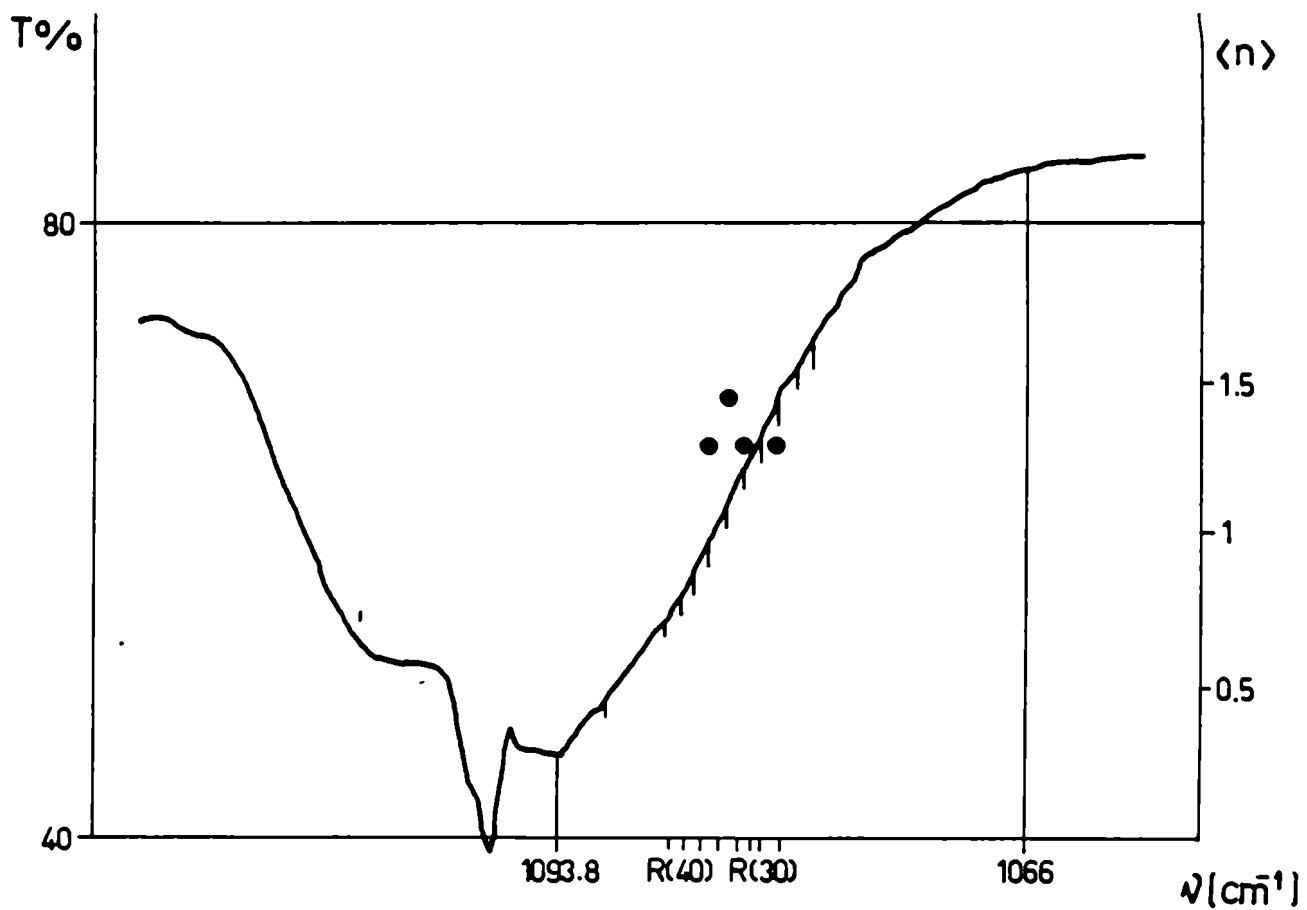


Fig. 4.10.  $\langle n \rangle$  vs. frecuencia para 600 mTorr de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  y energía láser  $540 \text{ mJ/cm}^2$  (•) y espectro de baja intensidad del modo  $\nu_1$  para 1,5 Torr de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (trazo lleno)

y  $720 \text{ mJ/cm}^2$  (fig. 4.11).

Se agregó gas Ar a la muestra de 600 mtorr de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  hasta obtener saturación de la absorción: en el rango 300 a 900 torr de Ar se midió el  $\langle n \rangle$ , que llamaremos  $\langle n \rangle_{\text{sat}}$ , a densidades de energía de 570, 670, 730 y  $900 \text{ mJ/cm}^2$ . (fig. 4.12).

Aproximando  $\langle n \rangle$  por una función lineal de  $\phi$ , como sugieren los valores medidos, se determinaron los  $\langle n \rangle$  y los  $\langle n \rangle_{\text{sat}}$ , para cada energía. Se calcularon los factores q, como ya hemos discutido anteriormente en la excitación del modo  $\nu_8$ , como:

$$q = \langle n \rangle / \langle n \rangle_{\text{sat}}$$

Los valores de "q" vs. energía láser se presentan en la fig. 4.11.

Los valores de "q" obtenidos están de acuerdo con los obtenidos en [4.11], dentro del error experimental.

#### 4.5.3. Comparación del "q" entre las dos bandas .

El factor "q" para excitación en  $\nu_1$  es mayor que en  $\nu_8$ , lo cual parece contradecir lo que sería



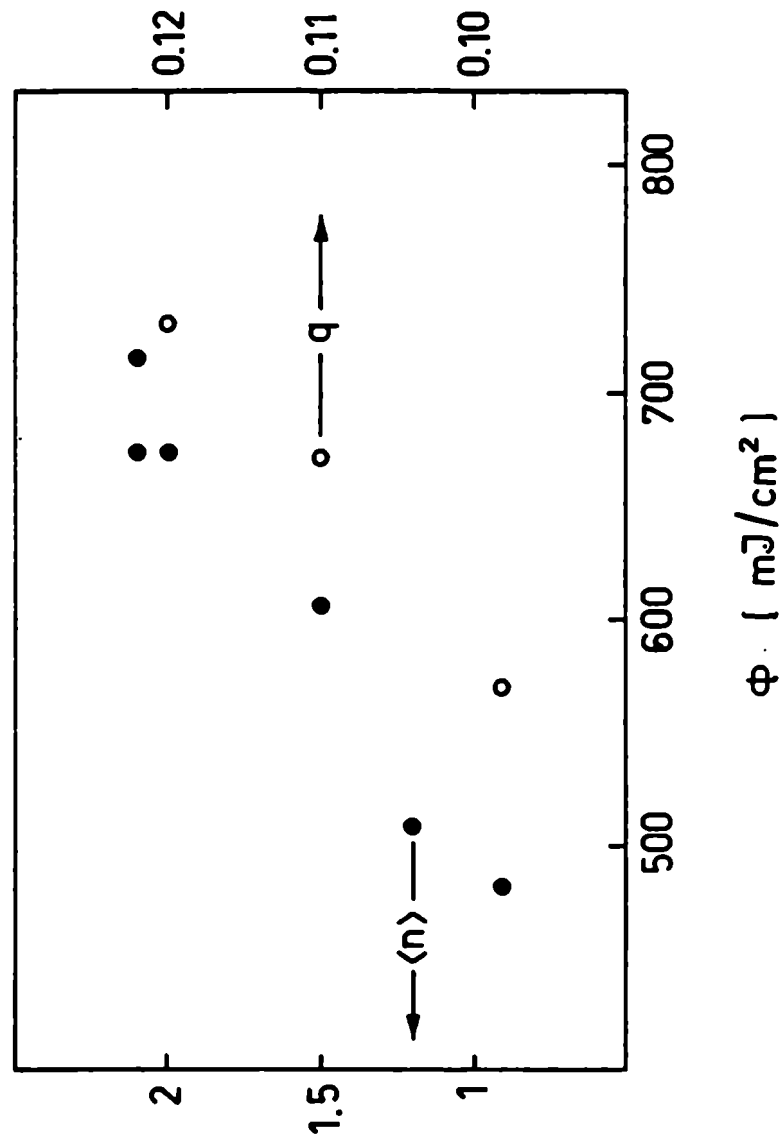


Fig. 4.11.  $\langle n \rangle$  y  $q$  vs. energia láser para 600 mTorr de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$

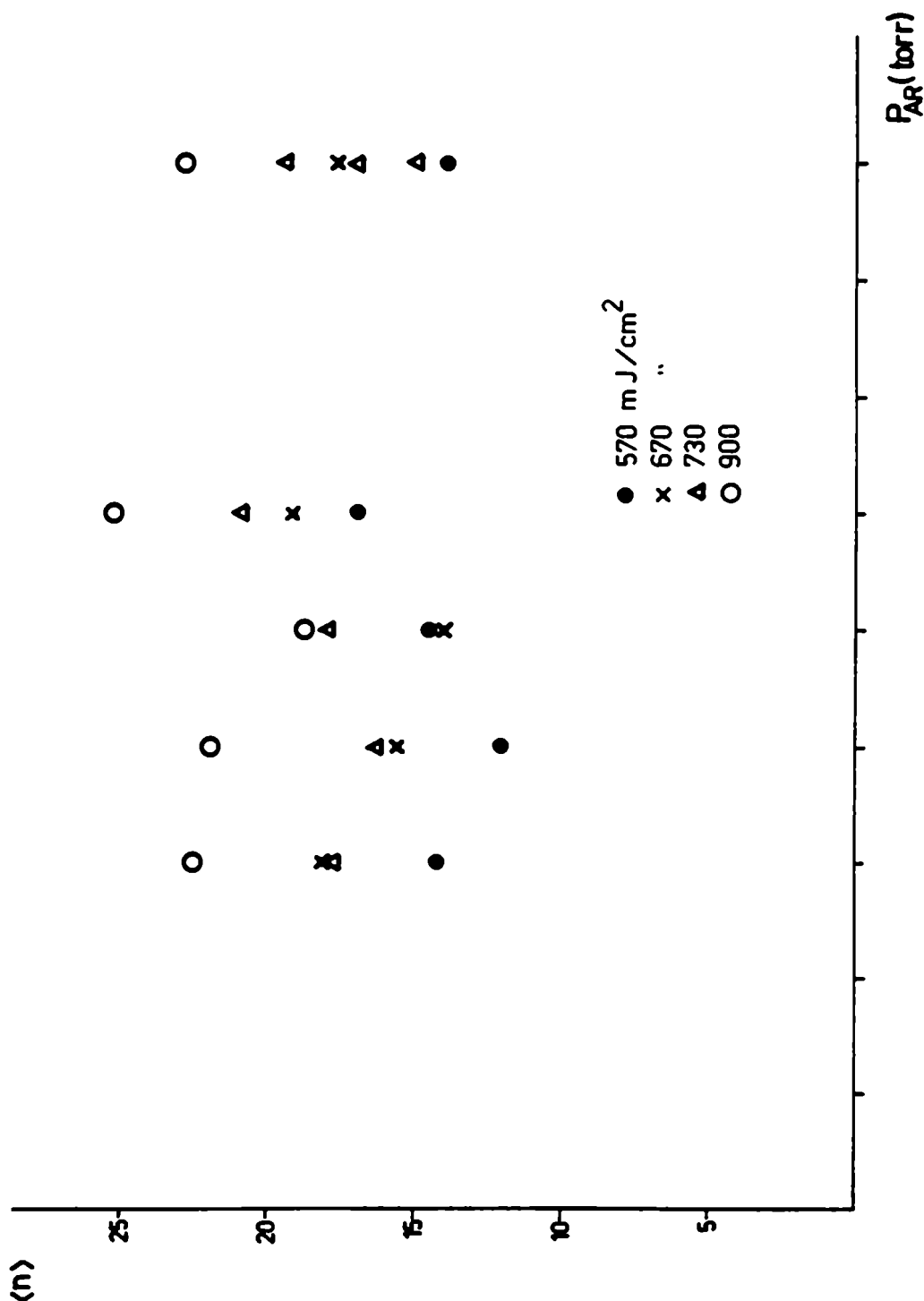


Fig. 4.12.  $\langle n \rangle$  vs. presión de Ar a diferentes valores de densidad de energía (presión de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2 = 600$  mTorr)

esperable de una comparación directa entre los coeficientes de baja señal (Ver Capítulo 2).

Sin embargo en la AMF se revela como muy importante la condición de casi-resonancia en pasos sucesivos, que lleva a la observación de un "corrimiento hacia el rojo" de la eficiencia de disociación y de los espectros multifotónicos. En el experimento acá descrito la excitación del modo  $\nu_8$  se produce con una línea láser corrida al azul  $17 \text{ cm}^{-1}$ , y la del modo  $\nu_1$  con una línea láser corrida  $12 \text{ cm}^{-1}$  al rojo respecto del máximo de absorción del  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ . Por lo tanto es de esperar que la fracción de moléculas que absorbe sea igual o mayor en el caso de excitación del modo del  $\nu_1$  que del  $\nu_8$ .

## **CAPITULO V**

### **Fenomenos de relajación colisionales del $\text{CF}_2\text{Cl}_2$**

## 5.1. Introducción

El proceso de excitación y disociación de moléculas por radiación infrarroja es alterado cuando existen colisiones entre moléculas durante el pulso láser. Además la condición de no-colisión durante el pulso no es garantía de que la disociación sea independiente de los choques entre moléculas, ya que ésta puede producirse en tiempos más largos que el ancho de pulso láser ( $10^{-7}$  seg.).

Las colisiones con un gas buffer o con moléculas de la misma especie pueden dar lugar a distintos procesos de relajación. Por un lado pueden cambiar el estado rotacional de la molécula en el estado vibracional fundamental o excitado. Este proceso no cambia sustancialmente la energía molecular pero incorpora nuevas moléculas al proceso de EMF, o sea que provoca un aumento en el rendimiento de la disociación. Por otro lado durante las colisiones el estado vibracional de la molécula puede ser cambiado y la energía transferirse a otros grados de libertad (vibracional, rotacional, traslacional) de la molécula misma o del gas buffer. Estos fenómenos de transferencia de energía V-V y V-T/R hacen decrecer la energía vibracional y, en consecuencia, el rendimiento

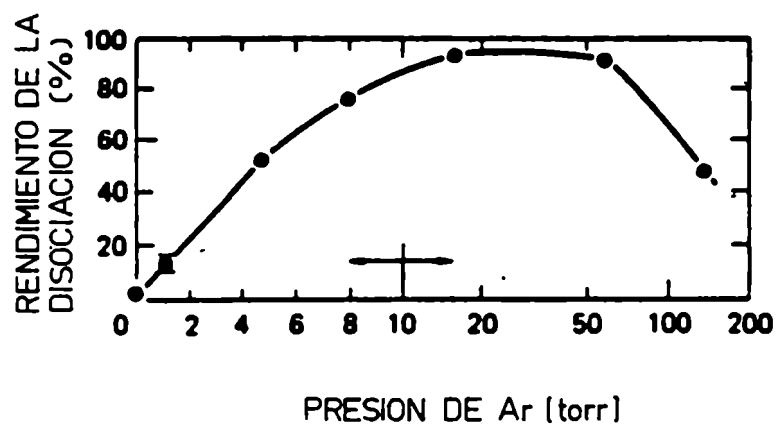


Fig. 5.1. Rendimiento de la disociación de  $\text{CDF}_3$  vs. presión de gas buffer (Ar)

de la disociación (fig. 5.1) [5.1]. Las velocidades  $K_{v-T}$ , como se mencionó en el Capítulo I, son del orden de  $10^3-10^5 \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$  si el sistema está muy poco excitado. Cuando la excitación es intensa la velocidad  $K_{v-T}$  depende de la energía molecular.

Los procesos resonantes de intercambio V-V del tipo:



no provocan una disminución de la energía media vibracional porque  $\Delta E$  es pequeño. Si el conjunto "caliente" es cerca de la totalidad de las moléculas irradiadas ( $q \approx 1$ ), este intercambio puede llevar la distribución no-estacionaria a una Boltzmanniana, cambiar el número de moléculas arriba del umbral de disociación y, en consecuencia, la eficiencia de la disociación. De aquí se desprende la importancia de conocer los tiempos de relajación de la energía de las moléculas.

Existen distintas técnicas experimentales adecuadas para el estudio de la transferencia de energía molecular, cuando las moléculas están excitadas sea al primer nivel vibracional sea a niveles más

altos. Estas se describen a continuación.

#### 5.1.1. Doble resonancia IR-IR

En experiencias de doble resonancia IR-IR, la absorción lineal de moléculas excitadas a niveles altos da información sobre la distribución de energía interna y la relajación vibracional de estados excitados.

En SF<sub>6</sub> se estudiaron los espectros de doble resonancia de moléculas excitadas por TEA [4.7] a distintos tiempos después del pulso láser. Comparando con espectros de SF<sub>6</sub> caliente, se hace evidente la existencia de dos conjuntos de moléculas, las frías y las calientes, y se determina el tiempo de establecimiento del equilibrio vibracional.

En CH<sub>3</sub>CHF<sub>2</sub>, con el mismo método, se midió el tiempo de relajación rotacional [5.2].

#### 5.1.2. Doble resonancia IR-UV

La excitación vibracional de moléculas puede introducir cambios en el espectro de absorción electrónica. También se comprobó que el método de EMF



por IR y UV (excitación electrónica) es muy promisorio para la disociación selectiva de moléculas, en el caso de isótopos de elementos pesados. De allí la importancia de estas mediciones.

Fue aplicado por primera vez en el estudio de relajación V-T de moléculas  $\text{NH}_3$  [5.3]. También permitió la medición de velocidades de intercambio de energía vibracional entre moléculas excitadas y no excitadas en  $\text{CF}_3\text{I}$  [5.4].

### 5.1.3. Scattering Raman

#### a) Scattering Raman Espontáneo (RS)

La intensidad integrada de RS en la región anti-Stokes se demostró experimentalmente que es proporcional a la energía vibracional  $\bar{\epsilon}_{\text{RS}}$  acumulada en el modo  $\nu_{\text{RS}}$ . Midiendo las intensidades integradas de señales RS correspondientes a distintos modos podemos deducir la distribución de energía vibracional intramolecular.

En  $\text{SF}_6$  [5.5] excitado MF con IR, se encontraron dos máximos en el espectro RS

inmediatamente después del pulso láser, que se atribuyen a la formación de los dos conjuntos moleculares, el frío y el caliente; se determinó el tiempo de relajación V-V entre los dos conjuntos como el tiempo en el cual los dos se superponen, después del pulso láser.

**b) Scattering Raman Anti-Stokes Coherente (CARS)**

Es un método similar al de resonancia IR-IR, pero es más difícil su interpretación con respecto al RS ya que la señal es proporcional a diferencias de poblaciones entre niveles. Su aplicación es conveniente en el estudio de excitación en los niveles discretos, ya que la intensidad del CARS es inversamente proporcional al ancho de línea del segundo láser.

El diagnóstico CARS de moléculas excitadas MF [5.6] consiste en estudiar como el cambio del espectro CARS refleja la evolución temporal de la distribución de energía vibracional.

#### 5.1.4. Interferometria

La relajación V-T de la energía vibracional de moléculas excitadas puede ser estudiada a través de la variación del índice de refracción, que a su vez depende de la temperatura cinética. Para ello se utiliza un interferómetro de Mach-Zehnder [5.7].

#### 5.1.5. Lente térmica

Este es otro método que permite estudiar la dependencia de la temperatura traslacional del tiempo, después del pulso láser. Cuando las moléculas entregan energía interna a los grados de libertad traslacionales, el gas es calentado localmente según el modo de la radiación láser y el índice de refracción disminuye, con lo cual se forma una lente térmica que es caracterizada por la intensidad de luz que atraviesa la celda y es captada a través de un orificio móvil.

Se han hecho investigaciones con este método en  $N_2O$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ , etc. [5.8].

### 5.1.6. Fluorescencia IR

La fluorescencia espontánea IR de moléculas excitadas puede dar abundante información sobre el proceso de EMF. En relación con esto, consideremos que el espectro de fluorescencia IR de SF<sub>6</sub>, calentado en forma convencional a T = 1780°K [5.10], muestra un desplazamiento del máximo de 40 cm<sup>-1</sup> al rojo del modo  $\nu_3$  (300°K), cuando la energía media es de 15000 cm<sup>-1</sup> y por lo tanto, las moléculas están en el cuasicontinuo.

La dependencia espectral de la fluorescencia IR, por absorción multifotónica del SF<sub>6</sub> muestra dos máximos, correspondientes a los dos conjuntos moleculares (caliente y frío) [1.6].

También se observó fluorescencia en 16  $\mu\text{m}$  (modo  $\nu_4$ ) de SF<sub>6</sub> excitado MF en el modo  $\nu_3$  [5.11]. Allí se concluye que en la EMF puede producirse la estocastización de la energía vibracional.

En este trabajo se puso a punto la técnica de fluorescencia IR de moléculas excitadas.

Se estudió la fluorescencia infrarroja emitida por SF<sub>6</sub>, excitado en el modo  $\nu_3$  en el estado electrónico fundamental con pulsos del láser TEA de

CO<sub>2</sub> descrito anteriormente. Para ello se utilizó un detector de TeCdHg. Del análisis de la señal se deducen los tiempos de relajación vibración-traslación y de difusión. Se comparan los resultados con los obtenidos por medio de otras técnicas por otros autores.

La misma experiencia se realizó en CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, sintonizando el láser en líneas coincidentes con transiciones de los modos  $\nu_1$  y  $\nu_8$ . Se deducen velocidades de relajación vibración-vibración (V-V), vibración traslación (V-T) y difusión del CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puro y CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Ar.

Se estudió la dependencia de los tiempos de relajación V-T de la energía de excitación.

## 5.2. Análisis temporal de la fluorescencia

Como se ha visto en el capítulo 1, al terminar el pulso láser se puede considerar, en una aproximación simple, que se forman dos conjuntos de moléculas, el "caliente" (fracción "q") con una energía media por molécula  $E = \langle n \rangle_r h\nu$  y el "frio", en el estado fundamental.

Mediante técnicas de análisis de dispersión Raman

se comprobó que en un lapso de algunos  $\mu\text{seg}$  se produce el intercambio de energía entre los dos conjuntos, quedando el total de moléculas excitado a una energía media  $E = \langle n \rangle_r q h\nu = \langle n \rangle h\nu$  [5.5]. En tiempos que rondan las decenas de  $\mu\text{seg}$  se produce la relajación vibración-traslación desde los primeros niveles vibracionales [5.11]. En el orden del  $\text{mseg}$  se produce el decaimiento por difusión debido a transporte de calor y de masa desde el volumen observado [5.12]. Estos tres fenómenos pueden ser considerados independientes y, por ende, el decaimiento de la población de los niveles vibracionales puede ser representado por una suma de tres exponenciales.

Si la fluorescencia, captada por el detector de TeCdHg e integrada en la zona de  $10,6 \mu\text{m}$ , representa el drenaje de moléculas de ciertos niveles por intercambio vibracional intermodal o por transferencia de energía a translación o por difusión, también podrá ser aproximada por una suma de exponenciales. Esta aproximación es válida siempre y cuando el tiempo de vida de los niveles sea mucho mayor que los tiempos de decaimiento medidos por fluorescencia.

Los tiempos de radiación espontánea que interesan en este trabajo cumplen con esa condición:

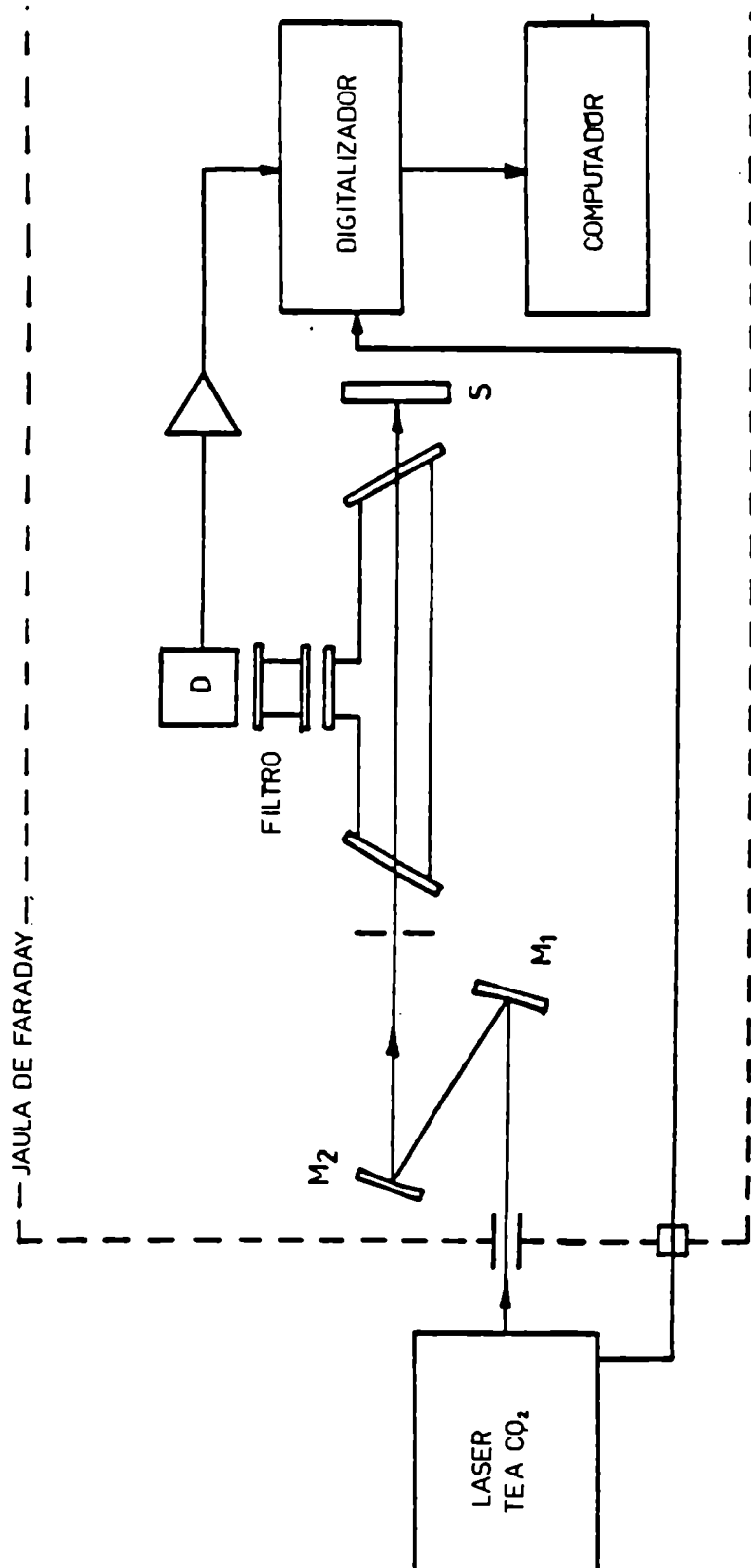


Fig. 5.2. Dispositivo experimental ( $M_1$ ,  $M_2$ : espejos; S: placa opaca; D: detector)

$$\begin{array}{ll} \text{CF}_2\text{Cl}_2 & (\nu_1) = 90 \text{ mseg} \\ & (\nu_8) = 30 \text{ mseg} \end{array} \quad [5.13]$$

$$\text{SF}_6 \quad (\nu_6) = 1 \text{ seg} \quad [5.15]$$

### 5.3. Dispositivo experimental

En la fig. 5.2 se muestra un esquema del dispositivo utilizado en las experiencias. El láser es utilizado en todos los casos con una mezcla de  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  en una proporción 1:1 sin He y un agregado de trietilamina, con lo que se minimiza la energía en la cola. El pulso resultante puede considerarse de 100 nseg FWHM, medido con un photon-drag.

El haz láser es colimado por medio de un par de espejos e introducido en una jaula de Faraday donde se montó la experiencia. Se tuvo especial cuidado en obtener una mancha homogénea y circular, minimizando el astigmatismo introducido por la óptica. Para ello se eligió cuidadosamente el sistema de colimación y se alineó con sumo cuidado la ventana de salida del láser, observando la distribución espacial de intensidad sobre superficies de grafito. Se colocó además un diafragma delante de la celda de fluorescencia para elegir la



mejor porción del haz.

El diámetro del haz era de alrededor de 10 mm.

La celda utilizada era de vidrio con ventanas de ClNa en ángulo de Brewster, con el fin de minimizar reflexiones del láser dentro de la celda que puedan llegar al detector y superponerse a la señal de fluorescencia. Sus dimensiones son 300 mm de largo y 30 mm de diámetro interno. Se colocó una ventana lateral, para observación de la fluorescencia, también de ClNa.

El detector de TeCdHg de SBRC, de superficie  $1 \text{ mm}^2$  (fotoconductor) es una aleación de HgTe y CdTe cuya respuesta espectral depende de la composición específica. Una respuesta típica se muestra en la fig. 5.3. Es enfriado a  $77^\circ\text{K}$  y el vaso Dewar posee una ventana de Irtran 2. El tiempo de respuesta es de 400 nseg. El amplificador (mod. A 120) tiene un ancho de banda entre 50 Hz y 10 MHz, ganancia 60 db y salida de CC 1 mV.

Entre la ventana de observación y el detector se colocaron celdas de vidrio de longitud 20 a 50 mm con gases absorbentes en la longitud de onda del láser (filtro gaseoso), para evitar que la radiación del láser dispersada o reflejada llegara a saturar el sistema detector-amplificador.

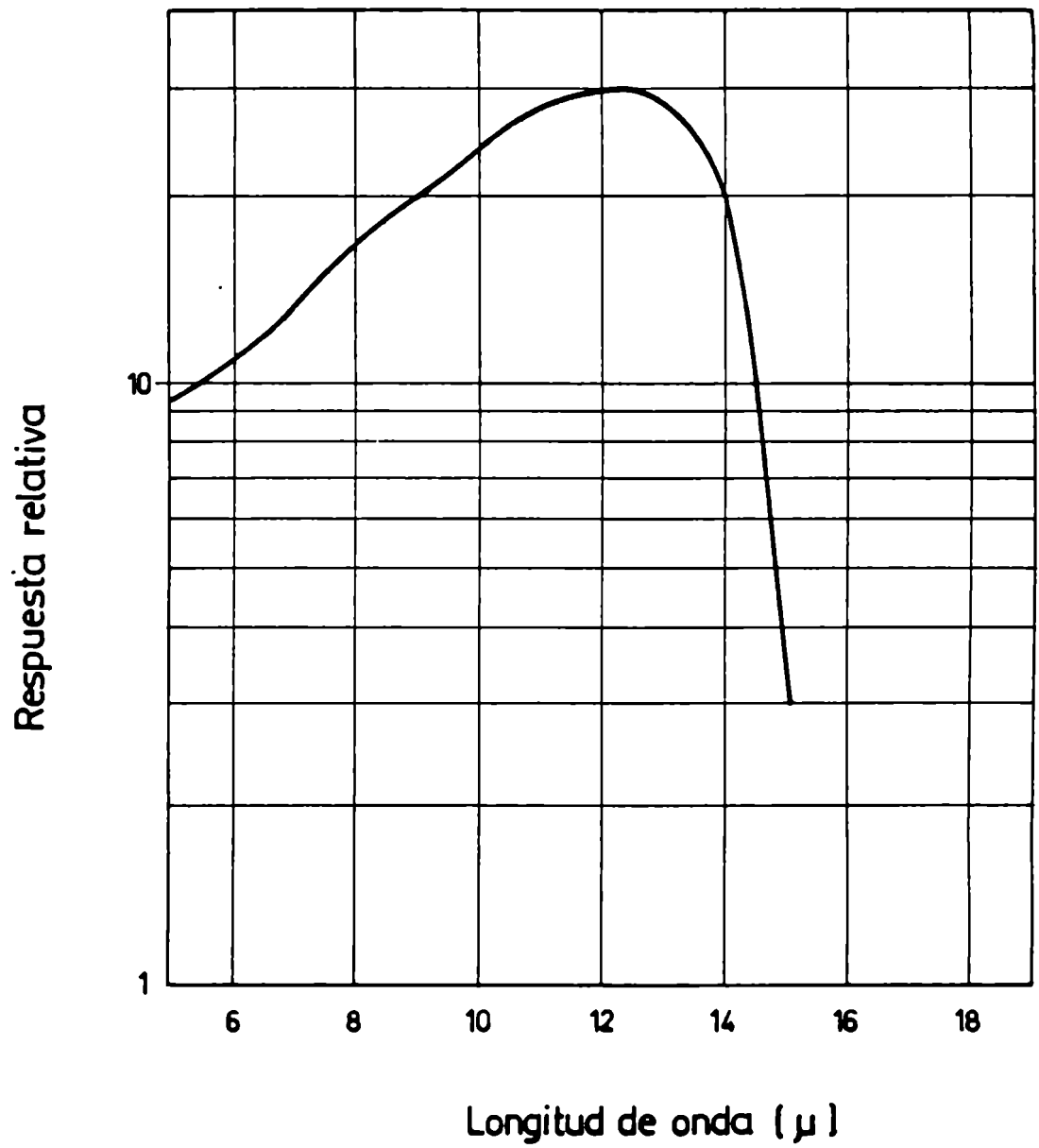


Fig. 5.3. Respuesta relativa del detector de TeCdHg(SBRC) vs. longitud de onda

La señal era ulteriormente amplificada por un amplificador Tektronix 7A22 de ancho de banda 1 MHz, digitalizada por un digitalizador de transitorios Biomation 8100 y promediada por una computadora Apple II.

El Biomation permite ser operado en dos canales con intervalos de muestreo distintos, seleccionables entre 10 ns a 10 s, o en un canal con dos intervalos de muestreo distintos. Puede habilitarse el equipo un intervalo después del pulso láser seleccionando el "arm delay".

El ancho de banda del equipo es de DC a 25 MHz. La resolución del convertidor analógico-digital es de 8 bits (1 en 256).

Los gases utilizados en la experiencia son de Matheson: el  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  de pureza 99,9%, Ar de 99,995% y  $\text{SF}_6$  de 99,8%.

La celda de fluorescencia se evacuaba a  $10^{-5}$  Torr y se tomaba especial cuidado en estabilizar las cargas, controlando además, después de cada medición, que la expansión a un volumen conocido diera el valor esperado a partir de la presión inicial de la muestra.

### **5.3.1. Sistema de adquisición de datos**

Fue descrito detalladamente en [5.16], y el hardware y software fue enteramente realizado en nuestro laboratorio.

El Biomation 8100 y la Apple II se conectan a través de una interface paralela. Casi todas las funciones de panel del Biomation pueden ser controladas digitalmente y la transferencia de la señal memorizada se realiza en tiempos inferiores a 100 ms.

La promediación se realiza en lenguaje de máquina en tiempos inferiores a 1 seg. La señal promediada se grafica en una pantalla de alta resolución usando una subrutina especial para optimizar la velocidad. Los valores promediados corresponden a 2048 puntos de 256 niveles y se grafican un punto de cada 8.

### **5.3.2. Procesamiento de datos**

La señal de fluorescencia, como se verá más adelante, puede ser aproximada por una suma de tres exponenciales con constantes de decaimiento típicas

del proceso y de la sustancia.

a) Aproximación por tramos

Suponiendo que dichas constantes difieren entre ellas un orden de magnitud, es posible realizar una aproximación por zonas. Se comienza con la exponencial más lenta, se resta ésta de la señal y la diferencia se aproxima a una nueva exponencial y se reitera el procedimiento para obtener la tercera. El método se reduce a realizar tres aproximaciones por cuadrados mínimos a funciones exponenciales linealizadas. En cada paso se grafica en la pantalla de alta resolución la señal a procesar y la exponencial que la aproxima.

El programa realizado [5.17] en BASIC para una computadora Apple II, prevee la posibilidad de utilizar doble base de tiempo en el registro de la señal con el Biomation, con la salvedad de que las zonas a procesar deben pertenecer a una sola base de tiempo.

Es evidente que este método no es el más adecuado, ya que hace muy crítica la elección del cambio de base, según la señal a registrar.

b) Cuadrados mínimos de una función arbitraria

Supongamos que se quieren aproximar datos  $y_i$  a una función  $y(x)$ , que no es lineal en sus parámetros. Se puede definir la bondad del ajuste  $\chi^2$  como:

$$\chi^2 \equiv \sum \left\{ \frac{1}{\sigma_i^2} [\gamma_i - \gamma(x_i)]^2 \right\} \quad (5.1)$$

donde  $\sigma_i$  son las incertezas de los puntos  $y_i$ .

El valor de  $\chi^2$  va a depender de las fluctuaciones de los datos  $y_i$  alrededor del valor más probable y de la forma funcional  $y(x)$ .

Si la función  $y(x)$  tiene parámetros  $a_j$ , el mejor conjunto de valores  $a_j$  estará dado minimizando  $\chi^2$  con respecto a cada uno de ellos simultáneamente:

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_j} = \frac{\partial}{\partial a_j} \sum \left\{ \frac{1}{\sigma_i^2} [\gamma_i - \gamma(x_i)]^2 \right\} = 0 \quad (5.2)$$

$\chi^2$  es una función continua de los  $a_j$  que describen una hipersuperficie n-dimensional (fig. 5.4) y debe explorarse el espacio para encontrar el mínimo valor de  $\chi^2$ .

A continuación se describen los métodos posi-

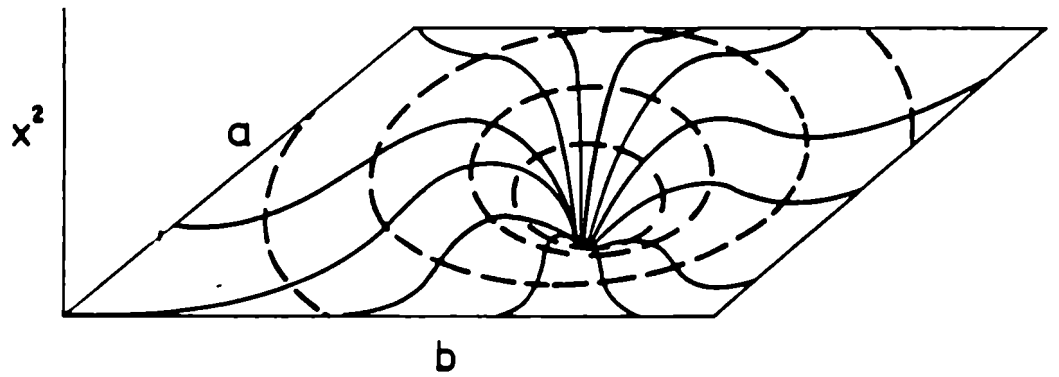


Fig. 5.4. Hipersuperficie de una función  $\chi^2$  de dos parámetros ( $a_1 = a$   $a_2 = b$ )

bles de búsqueda de  $\chi^2$  y el elegido en este trabajo.

**b1) Método de búsqueda "grilla"**

Se considera que la variación  $\chi^2$  con cada parámetro  $a_j$  es independiente de cuán optimizados estén los otros parámetros y se minimiza  $\chi^2$  con respecto a cada uno de ellos. Se elige un incremento  $\Delta a_j$ , tal que  $\chi^2$  decrezca; se incrementa  $a_j$  repetidamente en  $\Delta a_j$  hasta que  $\chi^2$  empieza a aumentar. Suponiendo que  $\chi^2$  cerca del mínimo puede ser descrito por una función parabólica del parámetro  $a_j$ , se usan los últimos valores  $a_j$  para determinar el mínimo de la parábola. Luego se minimiza  $\chi^2$  para los otros  $a_j$  y se itera. Tiene el inconveniente de ser un método muy lento.

**b2) Búsqueda del "gradiente"**

Es una mejora del método anterior. La búsqueda se realiza en una dirección elegida, hacia el mínimo. Se incrementan todos los  $a_j$  simultáneamente en magnitudes tales que el recorrido se realiza a lo largo del gradiente de



$\chi^2$  (o dirección de máxima variación de  $\chi^2$ ), y en sentido opuesto.

$$\nabla \chi^2 = \left( - \frac{\partial \chi^2}{\partial a_1} \hat{a}_1, \dots \right)$$

Los incrementos estarán dados por:

$$\delta a_j = - \gamma_j \Delta a_j$$

donde  $\gamma_j$  son las componentes del gradiente de  $\chi^2$  adimensionalizadas,  $\Delta a_j$  los incrementos del método grilla, y el signo menos asegura que  $\chi^2$  decrezca.

Una desventaja del método es la dificultad de llegar al mínimo, o inclusive de identificar cuán cerca se está de él.

### b3) Métodos analíticos

En lugar de realizar la búsqueda del mínimo de  $\chi^2$  en la hipersuperficie de los parámetros, se puede aproximar  $\chi^2$  por una función analítica y encontrar su mínimo. Una mala aproximación de  $\chi^2$  llevará a errores en los valores calculados de los parámetros, pero iteradas aplicaciones llevan a una mayor precisión.

Se puede expandir la función  $\chi^2$ , o la

función buscada  $y(x)$  en los parámetros, para determinar el valor óptimo de los incrementos  $\delta a_j$ .

Consideremos la expansión de la función  $y(x)$ :

$$y(x) = y_0(x) + \sum_{j=1}^n \left[ \frac{\partial y_0(x)}{\partial a_j} \delta a_j \right] \quad (5.3)$$

$$\chi^2 = \sum \left( \frac{1}{\sigma_i^2} \left\{ y_i - y_0(x_i) - \sum_{j=1}^n \left[ \frac{\partial y_0(x_i)}{\partial a_j} \delta a_j \right] \right\}^2 \right) \quad (5.4)$$

Definimos un nuevo conjunto de datos  $y'_i$

$$y'_i = y_i - y_0(x_i) \quad (5.5)$$

que se aproximan por una función

$$\sum_{j=1}^n \left[ \frac{\partial y_0(x_i)}{\partial a_j} \delta a_j \right]$$

con coeficientes  $a'_j = \delta a_j$

Se minimiza  $\chi^2$  con respecto a  $a'_j$ :

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a'_j} = 0 = -2 \sum \left( \frac{1}{\sigma_i^2} \left\{ y_i - y_0(x_i) - \sum \left[ \frac{\partial y_0(x_i)}{\partial a_j} \delta a_j \right] \right\} \frac{\partial y_0(x_i)}{\partial a'_j} \right) \quad (5.6)$$

lo cual lleva a  $n$  ecuaciones simultáneas:

$$-2 \sum \left( \frac{1}{\sigma_i^2} \left\{ (y_i - y_0(x_i)) \frac{\partial y_0(x_i)}{\partial a_k} \right\} \right) = \sum_{j=1}^n \frac{\partial y_0(x_i)}{\partial a_j} \frac{\partial y_0(x_i)}{\partial a_k} \delta a_j$$

En forma matricial:

$$\bar{\beta} = \delta \bar{a} \alpha \quad (5.7)$$

donde

$$\beta_k = -\frac{1}{2} \frac{\partial \chi^2}{\partial a_k}$$

$$y \quad \alpha_{jk} = \sum \left[ \frac{1}{\sigma_i^2} \frac{\partial y_0(x_i)}{\partial a_j} \frac{\partial y_0(x_i)}{\partial a_k} \right]$$

El mismo cálculo puede hacerse expandiendo la función  $y(x)$  a segundo orden, y se obtiene:

$$\beta_k = \sum_{j=1}^n \left( \delta a_j \cdot \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi_0^2}{\partial a_j \partial a_k} \right)$$

donde:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi_0^2}{\partial a_j \partial a_k}$$

es la matriz curvatura, de la cual  $\alpha_{jk}$  es la primera aproximación.

Una desventaja de los métodos analíticos es que, aunque convergen rápidamente al punto de mínimo  $\chi^2$  desde puntos cercanos, no son confiables si se parte de un punto fuera de la

zona en la que la hipersuperficie  $\chi^2$  es parabólica.

**b4) Método utilizado**

El método ideal debe combinar una búsqueda "gradiente" desde lejos y la solución analítica cerca del mínimo  $\chi^2$ . Un algoritmo conveniente, que combina los dos métodos, es el de Marquardt [5.19]. La ecuación matricial se convierte en:

$$\bar{\beta} = \delta \bar{a} \alpha' \quad (5.8)$$

con

$$\alpha'_{jk} = \begin{cases} \alpha_{jk}(1+\lambda) & \text{si } j=k \\ \alpha_{jk} & \text{si } j \neq k \end{cases} \quad (5.9)$$

Si  $\lambda$  es muy chica las ecuaciones son las que se obtuvieron para la linealización de  $y(x)$ ; si es grande dominan los términos diagonales de la matriz curvatura y la ecuación matricial se convierte en:

$$\beta_j \approx \lambda \delta a_j \alpha_{jj} \quad (5.10)$$

que da incrementos de los parámetros en la dirección de los gradientes, escalados según  $\alpha_{jj}$

y reducidos por el factor  $\lambda$ .

Se implementó en el laboratorio [5.17] un programa en lenguaje Pascal para IBM PC donde los pasos que se siguen son los siguientes:

- 1) Se computa  $\chi^2(a)$
- 2) Se inicia el cálculo con  $\lambda = 0,001$ .
- 3) Se calcula  $\chi^2(a + \delta a)$  con este  $\lambda$ .
- 4) Si  $\chi^2(a + \delta a) > \chi^2(a)$  se incrementa  $\lambda$  en un factor 10 y se repite el paso 3).
- 5) Si  $\chi^2(a + \delta a) < \chi^2(a)$  se reduce  $\lambda$  en un factor 10, se calculan los nuevos parámetros  $a' = a + \delta a$  y se vuelve al paso 3).
- 6) Se itera hasta que los parámetros entre dos pasos consecutivos difieren en menos de  $10^{-4}\%$ .

Este programa contempla el caso de suma de 2 o 3 exponenciales, siendo 4 ó 6 los parámetros a determinar respectivamente. El tiempo de procesamiento depende de los parámetros iniciales y en los casos que se analizarán más adelante, varían entre 10'a 60'.

### c) Deconvolución de la señal

El ancho de banda del sistema de detección y

amplificación puede distorsionar la señal de entrada. Por eso se trató de obtener la señal "real" mediante la deconvolución de la señal registrada con la respuesta impulsiva del sistema.

Si  $h(t)$  representa la respuesta del sistema a una  $\delta(t)$  ( $\delta$  de Dirac) y  $e(t)$  la amplitud de entrada a un tiempo  $t$ , (fig. 5.5) la señal de salida  $S$  a un tiempo  $t = K\Delta t$ , para un sistema lineal, estará dada por:

$$S(t) = \sum_{k=0}^{\ell} e(k \cdot \Delta t) h(t - k \cdot \Delta t) \cdot \Delta t \quad (5.11)$$

Se determinó la respuesta  $S(t)$  a partir del registro de un pulso láser de 40 nseg, obtenido a partir de la transmisión de un "plasma shutter" provocado por el haz láser focalizado en atmósfera de Ar. El pulso fue dispersado por un sistema pasivo (dispersión por reflexión en una superficie) y captado por un photon-drag (detector rápido) ( $e(t)$ ) y, a su vez, por el sistema de medición con el detector de TeCdHg y amplificadores ( $s(t)$ ). Ambas señales fueron muestreadas en el Biomation con un ancho de muestreo de 10 ns.

De la expresión (5.11) puede deducirse la función transferencia que es aproximada a la

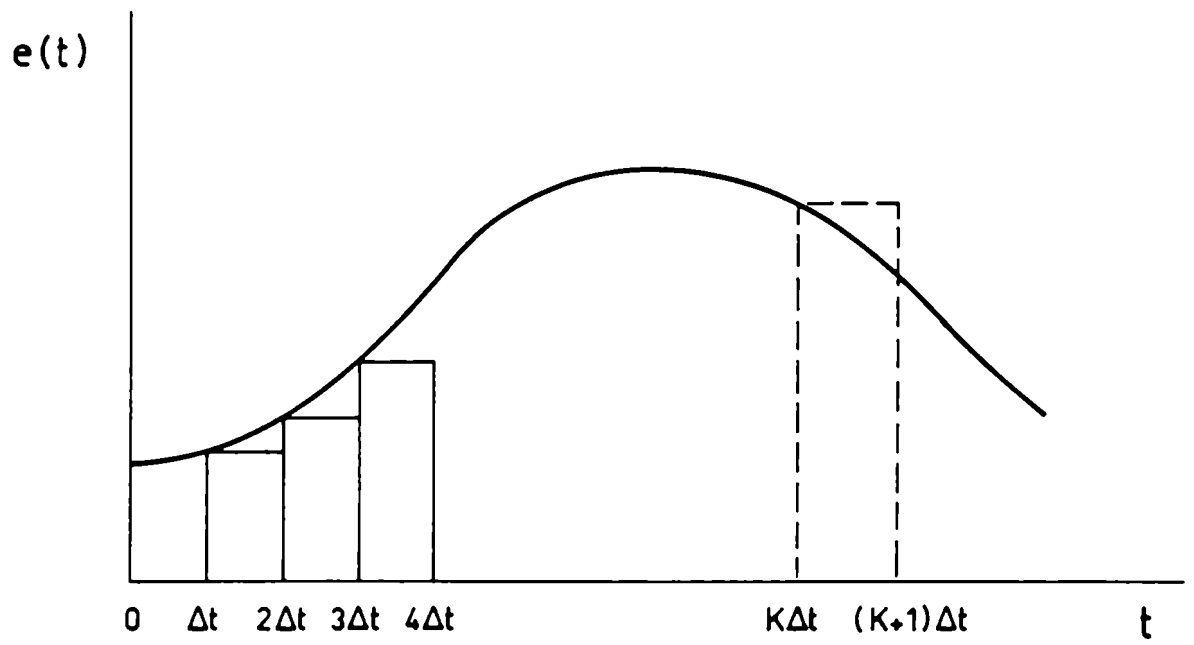


Fig. 5.5. Señal de entrada a un sistema electrónico vs. tiempo

respuesta impulsiva del sistema, ya que el ancho del pulso de excitación es un orden de magnitud menor que el tiempo de respuesta del sistema (450 ns).

La señal de fluorescencia que se registra a partir de sistemas activos (sustancias absorbentes) es luego deconvolucionada según (5.11) con la  $h(t)$  obtenida anteriormente para obtener así la señal de entrada al sistema.

Dado el ancho de banda del sistema, el procesamiento de la señal por deconvolución con la respuesta impulsiva se hace particularmente importante si las señales registradas tienen tiempos de decaimiento del orden del  $\mu\text{seg}$ , como sucede en este trabajo. Más adelante se mostrará, para su comparación, resultados obtenidos con y sin deconvolución, aproximados por regresión no lineal y por tramos respectivamente.

En los cálculos [5.20] se toma en cuenta que la señal  $s(t)$  es registrada en 2048 canales, o sea en un rango finito.

Para verificar que el procesamiento de datos es correcto se registró con el sistema de detección y el Biomation la señal láser dispersada por la celda a partir de  $900 \text{ mJ/cm}^2$  a partir de 6



$\mu\text{seg}$  después del pulso, filtrada a través de 200 torr de  $\text{SF}_6$ , como se usará en las mediciones de fluorescencia de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  excitado por la línea 10P(36) del láser. Se procesó la señal con el programa que incluye la deconvolución y la regresión no lineal para su verificación: aparece una exponencial rápida ( $\sim 10 \mu\text{seg}$ ) de amplitud muy pequeña ( $< 1 \text{ ua}$ ) frente a las señales típicas de la fluorescencia (1000 ua), que puede representar un ruido al comienzo de la señal. Esto comprueba la corrección del cálculo utilizado.

d) **Autocorrelación [5.21]**

Un proceso  $v(t)$  tiene una función de autocorrelación definida por:

$$R(\zeta) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} v(t) v(t+\zeta) dt \quad (5.12)$$

Con formas de onda determinísticas la densidad de potencia espectral  $G(f)$  forma con  $R(\zeta)$  un par de transformadas de Fourier; efectivamente para una función periódica de periodo  $T_0$ :

$$v(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} V_n e^{j2\pi n t/T_0} \quad (5.13)$$

la transformada de Fourier de  $R(\tau)$  es:

$$\begin{aligned} \tilde{R} &= \int_{-\infty}^{\infty} \left( \sum_{n=-\infty}^{\infty} |V_n|^2 e^{j2\pi n \tau/T_0} \right) e^{-j2\pi f \tau} d\tau = \\ &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} |V_n|^2 \delta\left(f - \frac{n}{T_0}\right) \end{aligned} \quad (5.14)$$

que es la densidad de potencia espectral  $G(f)$ .

Para un proceso aleatorio  $n(t)$  podemos "definir" (sin comprobar) de la misma manera

$$G(f) = \int_{-\infty}^{\infty} R(\tau) e^{-j\omega \tau} d\tau \quad (5.15)$$

donde

$$R(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} n(t) n(t+\tau) d\tau$$

y en forma análoga al caso de forma de onda oscilatoria:

$$G(f) = \lim_{T \rightarrow \infty} E \left\{ \frac{1}{T} (N_T(f))^2 \right\} \quad (5.16)$$

donde  $E$  es el valor esperado y  $N_T(f)$  la transformada de Fourier de una sección truncada de la función aleatoria  $n(t)$ .

Si  $n(t)$  es ruido, la densidad de potencia espectral es uniforme sobre todas las frecuencias (ruido "blanco")

$$G(f) = I \quad \text{para} \quad -\infty < f < +\infty$$

y entonces

$$R(\zeta) = I \delta(\zeta) \quad (5.17)$$

donde  $\delta(\zeta) = 0$  salvo para  $\zeta = 0$ , o sea  $n(t)$  y  $n(t + \zeta)$  no están correlacionados y por ende, son independientes.

La expresión (5.17) indica que si a la señal de fluorescencia se le resta la señal teórica aproximada por regresión no lineal, y la diferencia es el ruido, aplicando la autocorrelación se debe obtener resultado nulo salvo en el origen. Para este cálculo se confeccionó un programa en lenguaje Pascal [5.17].

La autocorrelación se aplicó en el caso de fluorescencia a partir de 200 mtorr de  $CF_2Cl_2$  excitados por  $800 \text{ mJ/cm}^2$  en 10P(36), aproximando

por suma de 2 y 3 exponenciales. Se observa que la autocorrelación de la diferencia señal-función teórica, da una fluctuación alrededor de cero en el caso de tres exponenciales, y en cambio hay un neto apartamiento de cero en el caso de dos exponenciales (fig. 5.6).

La autocorrelación en la zona de 100  $\mu$ s a 1 ms presenta oscilaciones periódicas, que representan oscilaciones optoacústicas, no tenidas en cuenta en la función teórica.

#### **5.4. Mediciones**

##### **5.4.1. Dispersión del pulso láser**

Como la longitud de onda de emisión del láser está incluida en la zona de detección del detector de TeCdHg, las medidas de fluorescencia registradas a partir del pulso láser aparecen con superposición de radiación láser por dispersión. Esta señal es muy alta y llega a saturar al amplificador 7A22. Para evitar esto se tomaron ciertas precauciones.:

- 1) Se usaron celdas de vidrio que funcionaban como filtros, con longitud adecuada y presión de gases tal que el espectro de baja señal presentara

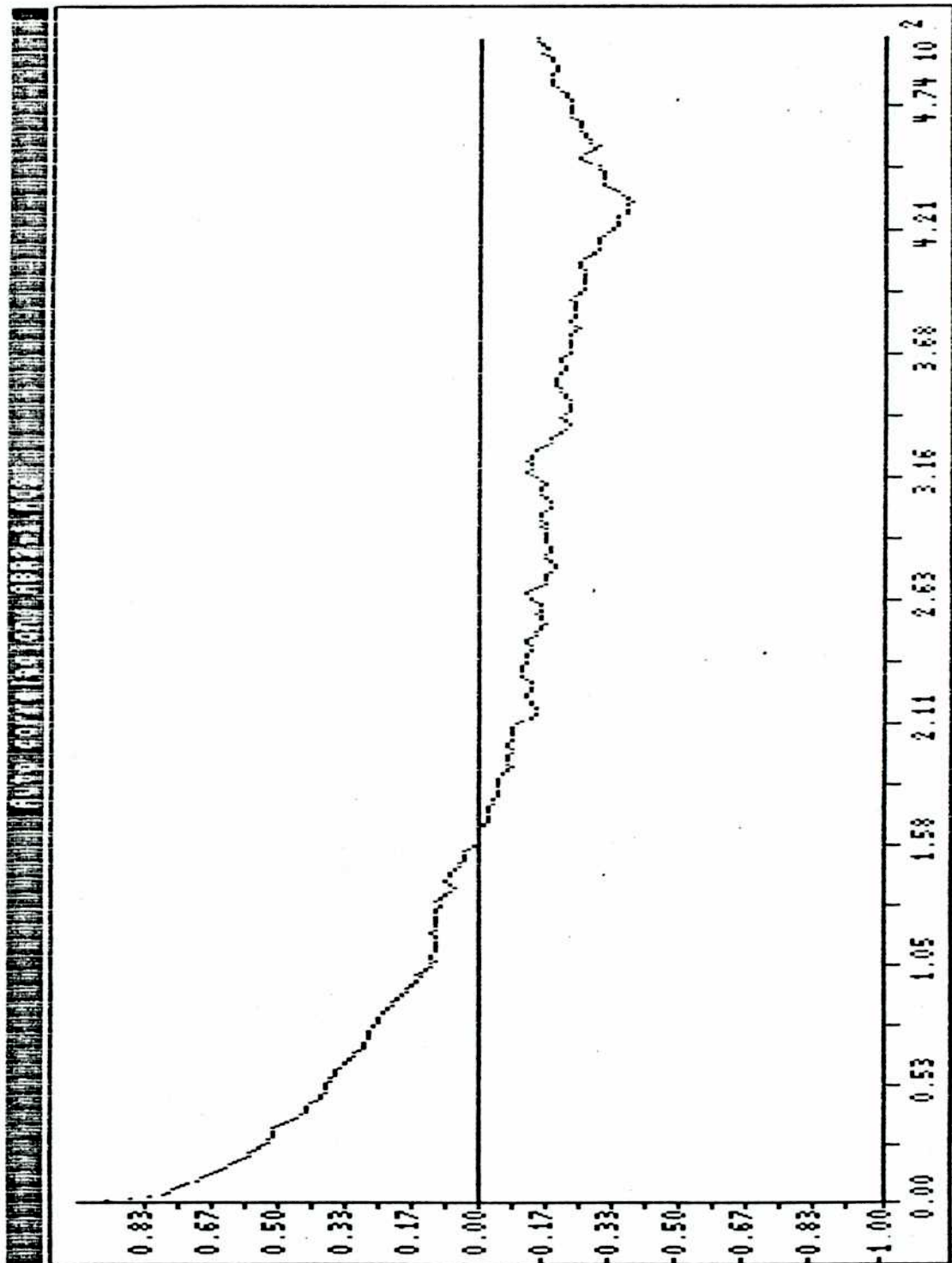
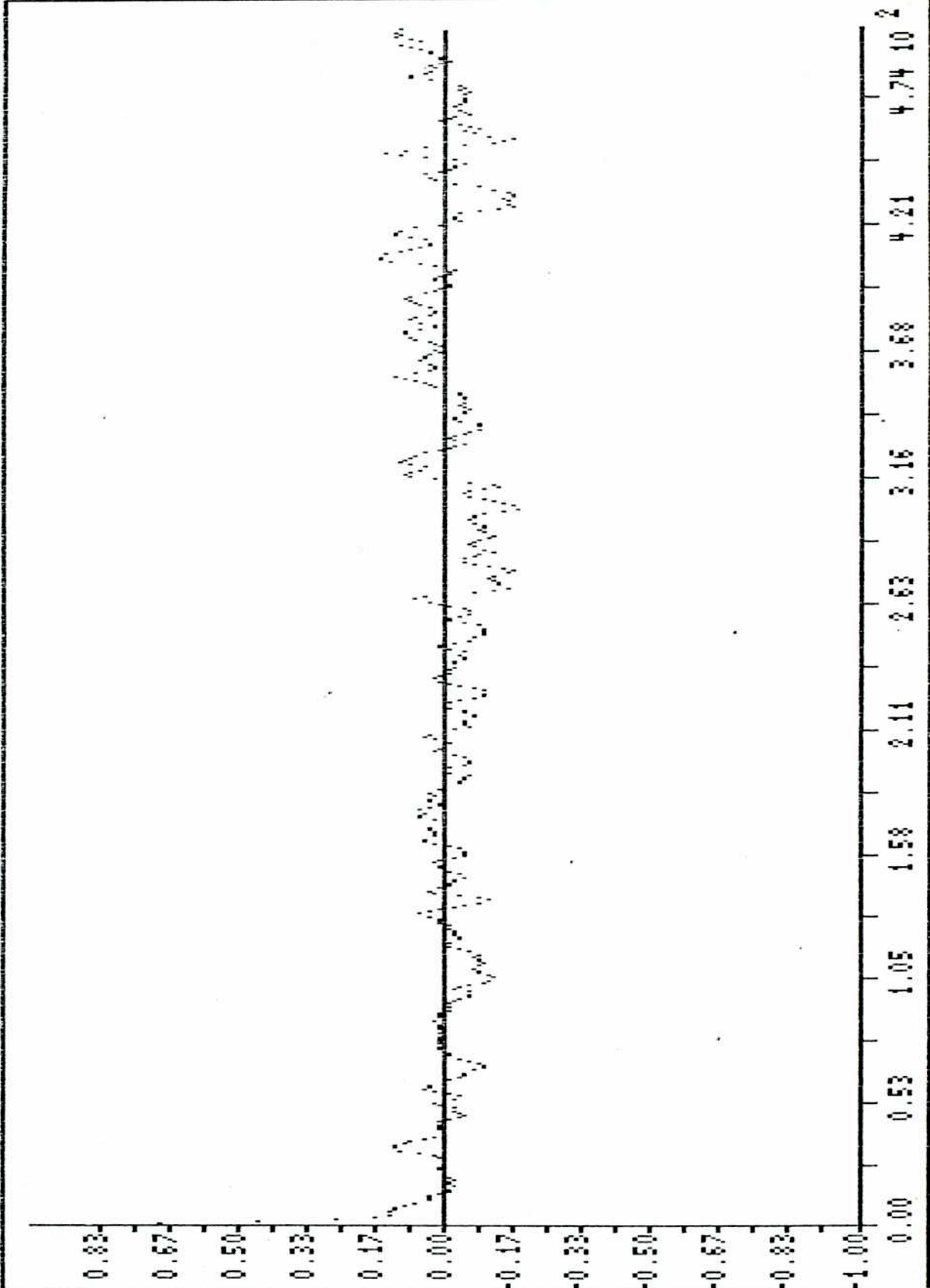


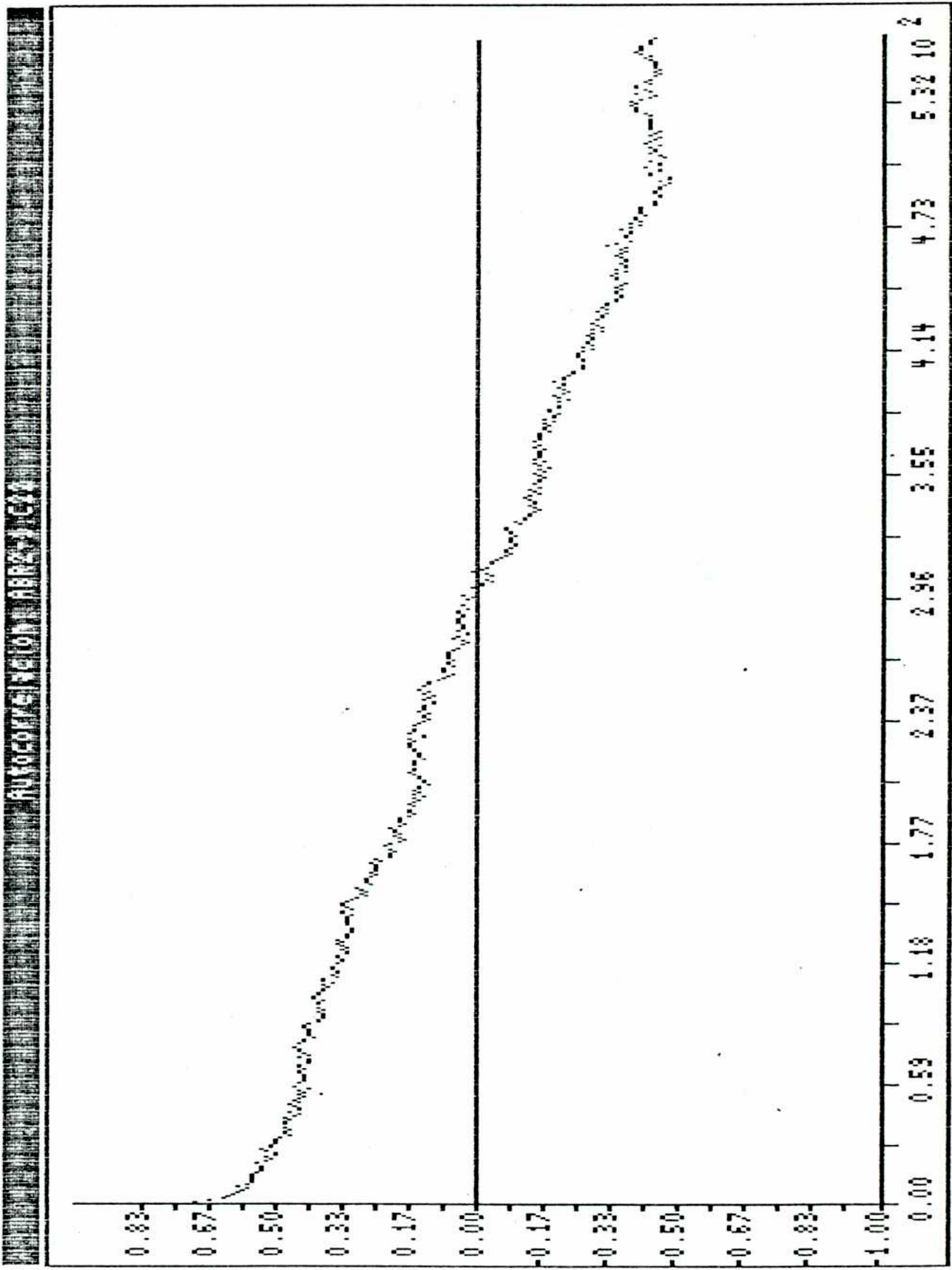
Fig. 5.8. Autocorrelación de la diferencia entre señal y función teórica en el caso de suma de dos exponenciales (a) y tres exponenciales (b) hasta  $100 \mu\text{s}$  después del pulso; y suma de dos exponenciales (c) y tres exponenciales (d) hasta  $1 \text{ ms}$  después del pulso

(a)

ALPHACORRELATION ARRAY TRACE

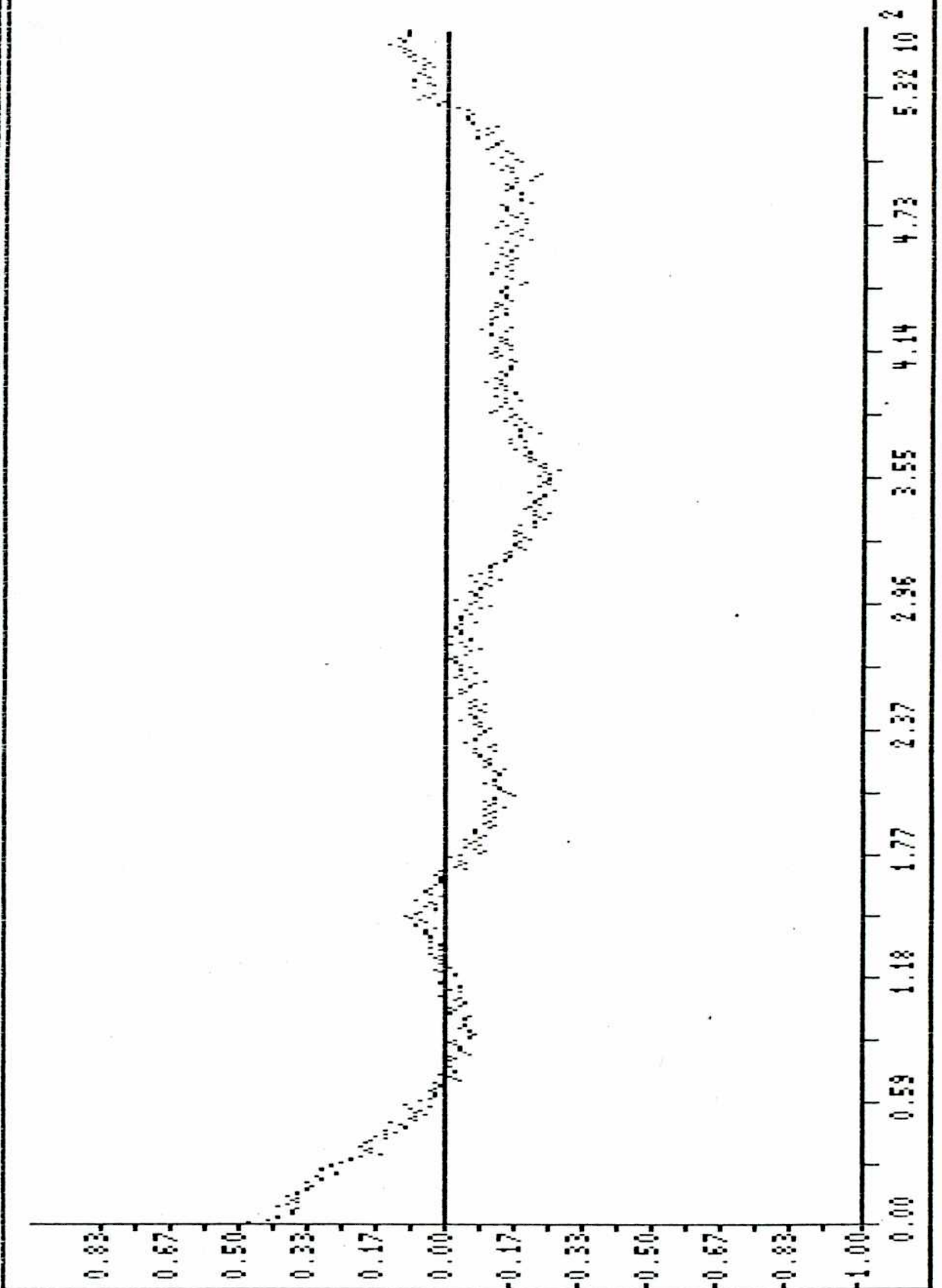


(b)  
149



(c)

AUTOCORRELATION ABRAZ. 02



(d) 151



transmisión nula en la longitud de onda láser.

2) Se alineó todo el sistema cuidadosamente, adosando la ventana de observación a la celda filtro, y ésta al detector. Se tapó todo el sistema con una tela negra. Aún bajo estas condiciones, había un remanente de señal láser que duraba hasta 5  $\mu$ seg después del pulso, medida a partir de la celda vacía. Por ello, todas las mediciones de fluorescencia se realizaron con un "arm delay" del Biomation de 6  $\mu$ seg.

Para estudiar la influencia de un gas poliatómico por scattering Rayleigh, en el intervalo de tiempos arriba indicado se llenó la celda con 800 mTorr de  $\text{CCl}_4$ , que no absorbe la longitud de onda utilizada de  $10\text{P}(36)$  ( $929\text{cm}^{-1}$ ) y se registró la señal dispersada para un energía láser de  $200\text{ mJ/cm}^2$  (condiciones típicas de las experiencias en  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ) filtrada por una celda de 2 cm con 200 Torr de  $\text{SF}_6$  (Ver fig. 5.7). La amplitud de la señal (30 u.a.) resulta pequeña frente a las amplitudes registradas a partir de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{SF}_6$  ( $>1000$  u.a.); o sea que de aquí en más se puede considerar que la señal debida a dispersión Rayleigh de la fracción no resonante de moléculas o a múltiples reflexiones en ventanas de celda, paredes, óptica, etc. es despreciable frente a la

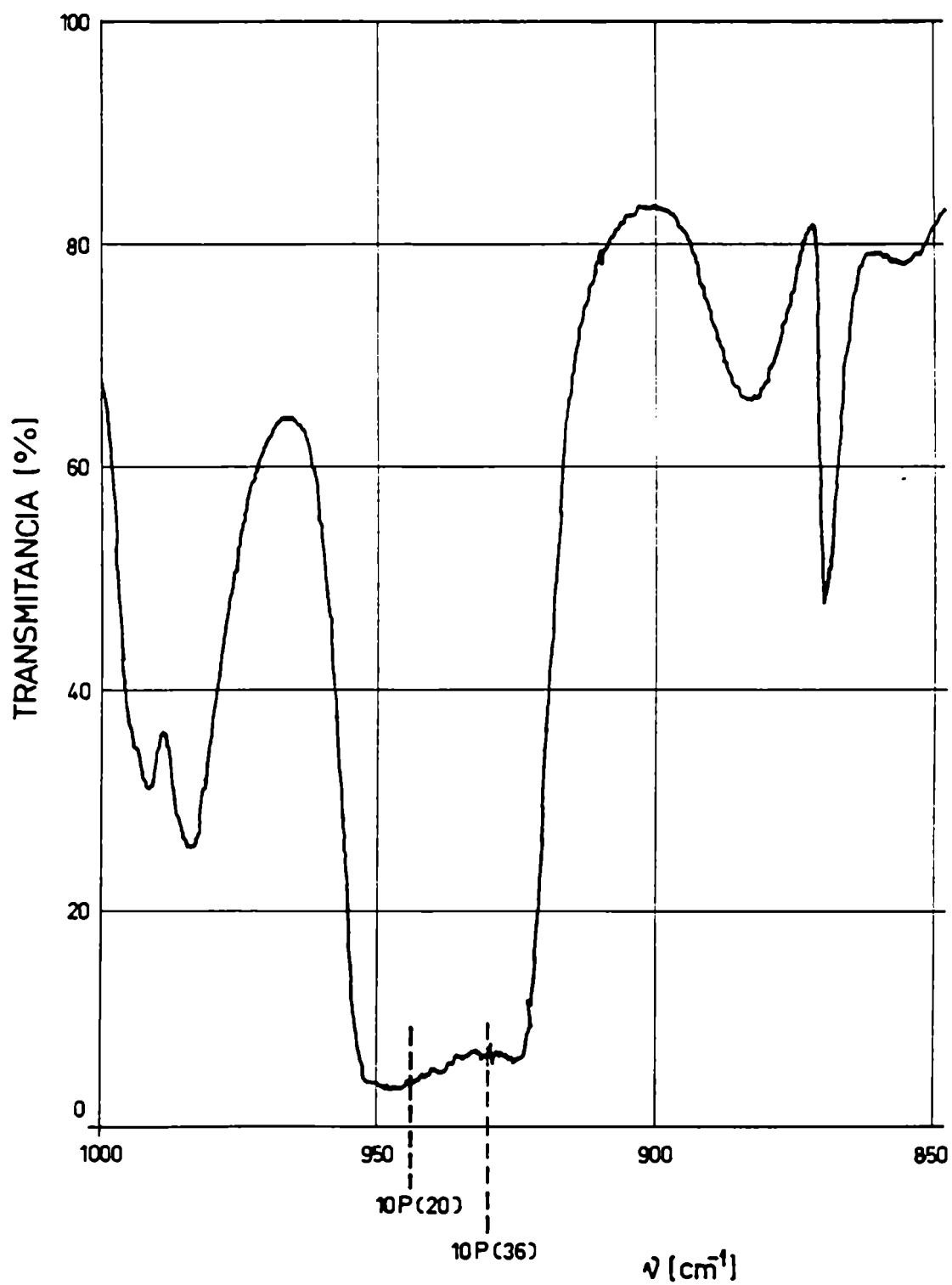


Fig. 5.7. Espectro infrarrojo del filtro de SF<sub>6</sub> (200 Torr, 2 cm) en la zona de emisión del láser de CO<sub>2</sub>

fluorescencia.

#### 5.4.2. Fluorescencia IR procesada con aproximación por tramos [5.22]

##### a) CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puro

Muestras de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (entre 0,3 y 1,5 torr) fueron excitadas con la línea 10P(36), a 800 mJ/cm<sup>2</sup> del láser colimado a 0,35 cm<sup>2</sup>. La señal de fluorescencia, filtrada por una celda de SF<sub>6</sub> (200 torr, 2 cm), fue registrada en dos bases de tiempo, que permiten distinguir las partes de las señales con tiempos de decaimiento característicos bien distintos. La mejor aproximación se obtuvo con suma de tres exponenciales. El tiempo de decaimiento más corto se determinó sobre 150 canales de 0,1 μseg (de un total de 2000) para todos los valores de presión y oscilaban, con gran dispersión, alrededor de 7 μseg.

Las velocidades de desexcitación (K<sub>v</sub>-τ) intermedias se obtuvieron sobre 850 puntos y se graficaron en función de la presión (fig. 5.8). Regresión lineal aplicada a estos puntos da una pendiente K<sub>v</sub>-τ = (34 ± 4) (mseg torr)<sup>-1</sup>.

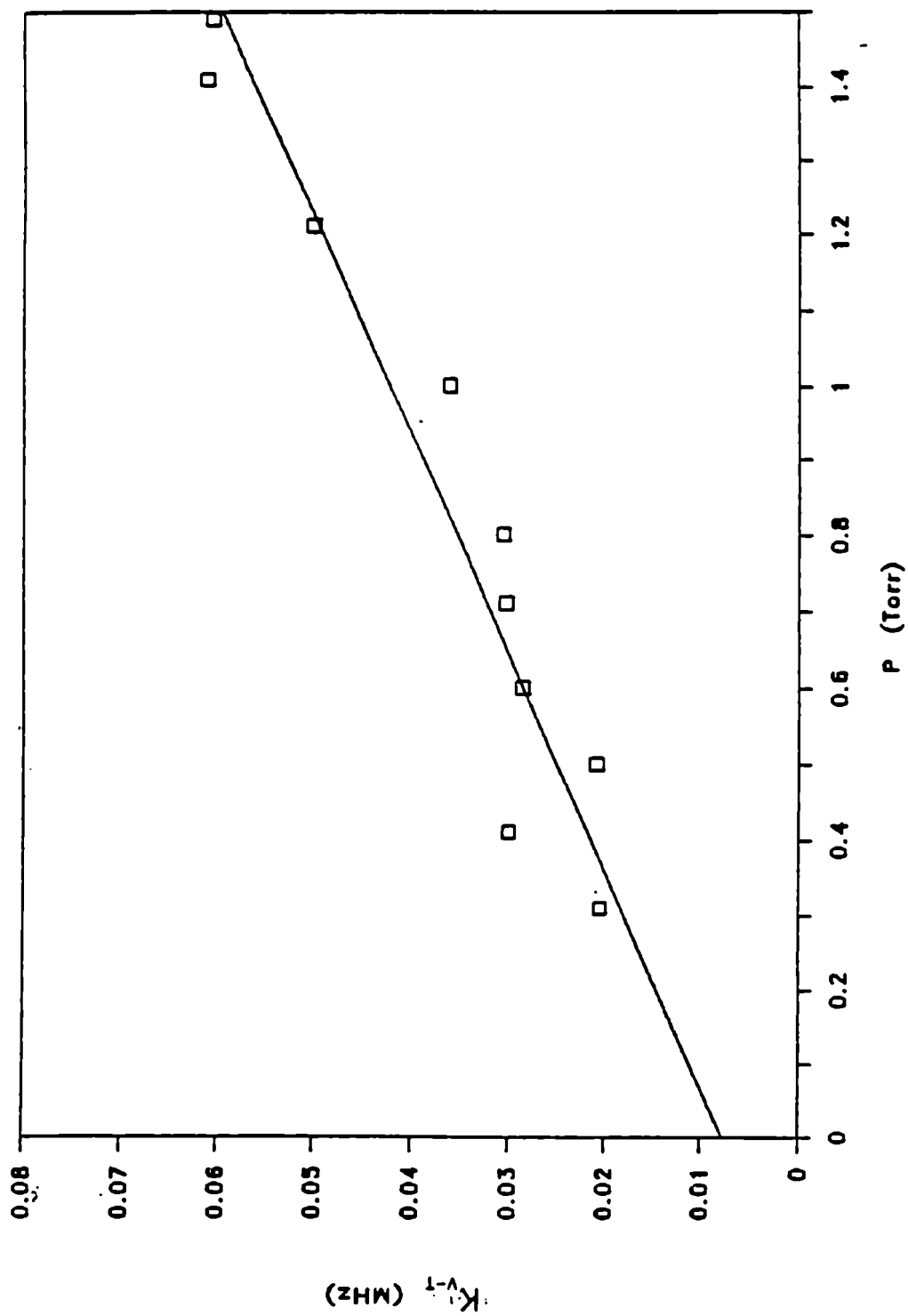


Fig. 5.8. Velocidad de relajación V-T ( $K_{V-T}$ ) vs. presión de  $CF_2Cl_2$ . La línea recta representa cuadrados mínimos

Si se eliminan los puntos de mayor error (0,3 y 0,4 torr) la pendiente es  $K_{\nu-T} = 40(\text{mseg torr})^{-1}$  y la recta pasa por el origen. En conclusión, el valor obtenido estará comprendido según:

$$34 < K_{\nu-T} < 40 (\text{mseg torr})^{-1}$$

b) CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Ar

Se registró la señal de fluorescencia a partir de 0,5 torr de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en presencia de Ar (hasta 18 torr) a 800 mJ/cm<sup>2</sup> en la 10P(36) filtrada como en a). La cota superior de presión de Ar estaba dada por la limitación impuesta por el ancho de banda del sistema de detección. La señal presenta mucho mayor amplitud que en el caso de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puro.

Acá la señal presenta mejor aproximación a una suma de dos exponenciales. Los tiempos de decaimiento más cortos se identificaron como característicos de transferencia vibración-traslación con un gas inerte buffer ( $K_{\nu-T}$ ), y se graficaron en función de la presión de Ar (fig. 5.9).

La regresión lineal dió como resultado para la pendiente "a" y ordenada al origen "b":

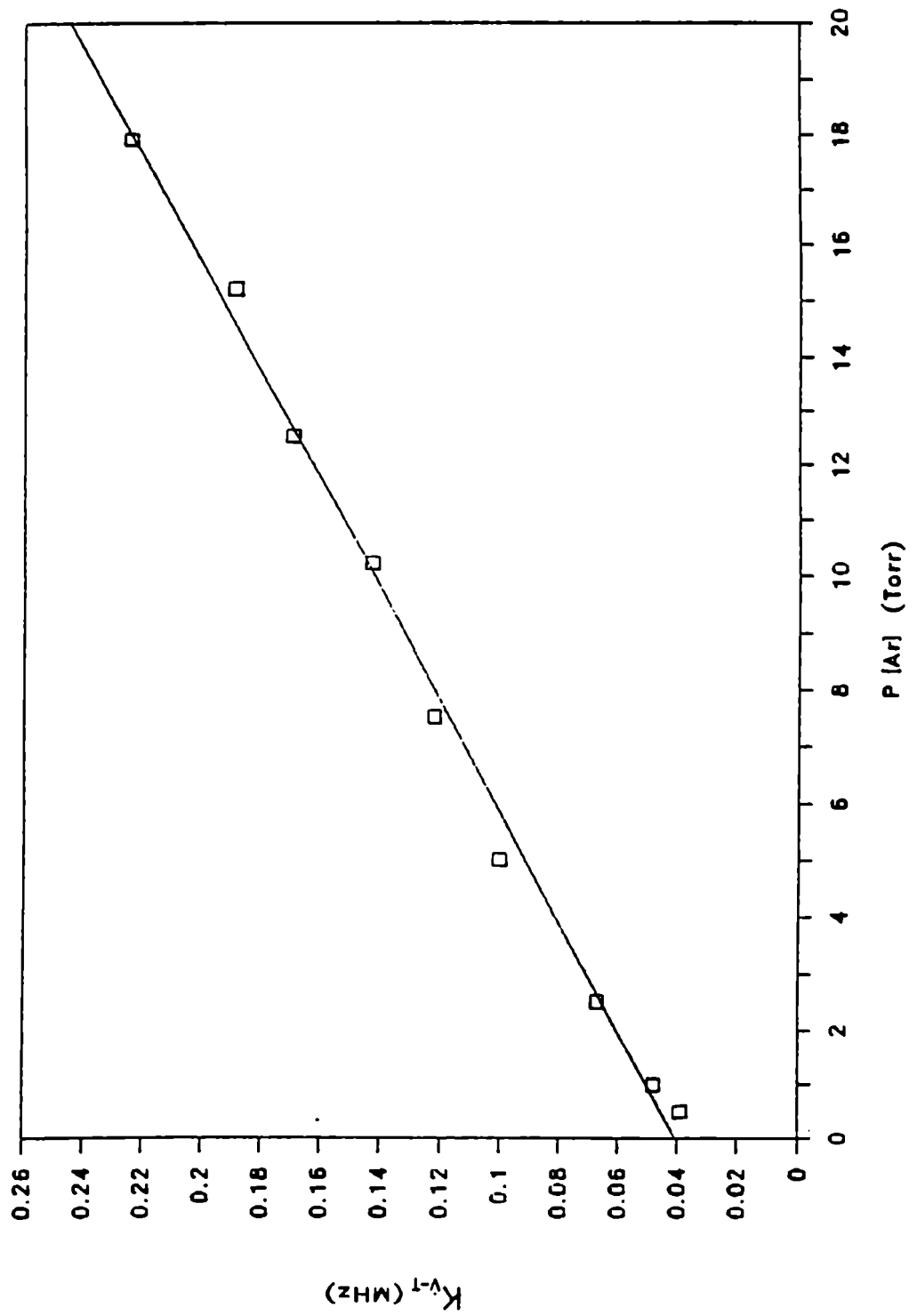


Fig. 5.9. Velocidad de relajación V-T de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2\text{-Ar}$  vs. presión de Ar

$$a = K_{\gamma-T} = 10,2 \pm 0,3 \text{ (mseg torr (Ar))}^{-1}$$

$$b = 40 \text{ mseg}^{-1}$$

Si al conjunto de datos  $\text{CF}_2\text{Cl}_2\text{-Ar}$  se agrega el valor de  $K_{\gamma-T}$  del  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  cuando la presión de Ar es nula, obtenido de la medición a), la pendiente  $K_{\gamma-T}(\text{CF}_2\text{Cl}_2\text{-Ar})$  vale  $10,5 \pm 0,4 \text{ (mseg torr (Ar))}^{-1}$  con una correlación 0,99. Por lo tanto puede considerarse que la extrapolación a  $P(\text{Ar}) = 0$  de los  $K_{\gamma-T}$ , dentro del error experimental, coincide con la medición sin Ar.

#### 5.4.3. Fluorescencia IR de $\text{SF}_6$

A partir de este punto todas las mediciones fueron procesadas con el algoritmo de Marquardt y deconvolucionadas con respecto a la respuesta impulsiva del sistema.

Se registró la señal de fluorescencia emitida por muestras de  $\text{SF}_6$ , variando la presión entre 0,3 y 1,2 torr. La presión de trabajo está determinada por la sensibilidad del método de medición por un lado, y por otro, por el número de colisiones entre moléculas durante el pulso láser ( $10^7 \text{ colisiones seg}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ ) para que las colisiones no modifiquen el proceso de

absorción y  $\langle n \rangle$  sea constante.

Las muestras fueron excitadas con la línea 10P(20) y una energía de  $330 \text{ mJ/cm}^2$  ( $3 \text{ MW/cm}^2$ ).

La fluorescencia emitida fue filtrada por una celda de 2 cm de largo y 200 torr de  $\text{SF}_6$ , para evitar saturación del amplificador del detector. En estas condiciones el filtro frío no transmite ( $T < 50\%$ ) en la zona  $920\text{-}955 \text{ cm}^{-1}$  (fig. 5.7).

La señal se registró en doble base de tiempo: la primera parte toma 800 muestras de 50 ó 100 nseg por canal, según la presión de la muestra, y la segunda 1200 muestras de  $1 \mu\text{s}$  por canal. Cada procesamiento se realizó sobre un promedio de 400 o 500 mediciones, número determinado por la optimización de la relación señal/ruido.

Una señal típica superpuesta a la función teórica (suma de exponenciales) se muestra en la fig. 5.10 para 0,7 torr de  $\text{SF}_6$ .

Hay dos características que destacar:

- 1) La función teórica que muestra la mejor aproximación es una suma de dos exponenciales, con tiempos de decaimiento de:  $16 \mu\text{seg}$  y  $900 \mu\text{seg}$ , respectivamente, típicos de relajación V-T multifotónica y difusión.
- 2) Aparecen oscilaciones superpuestas a la parte



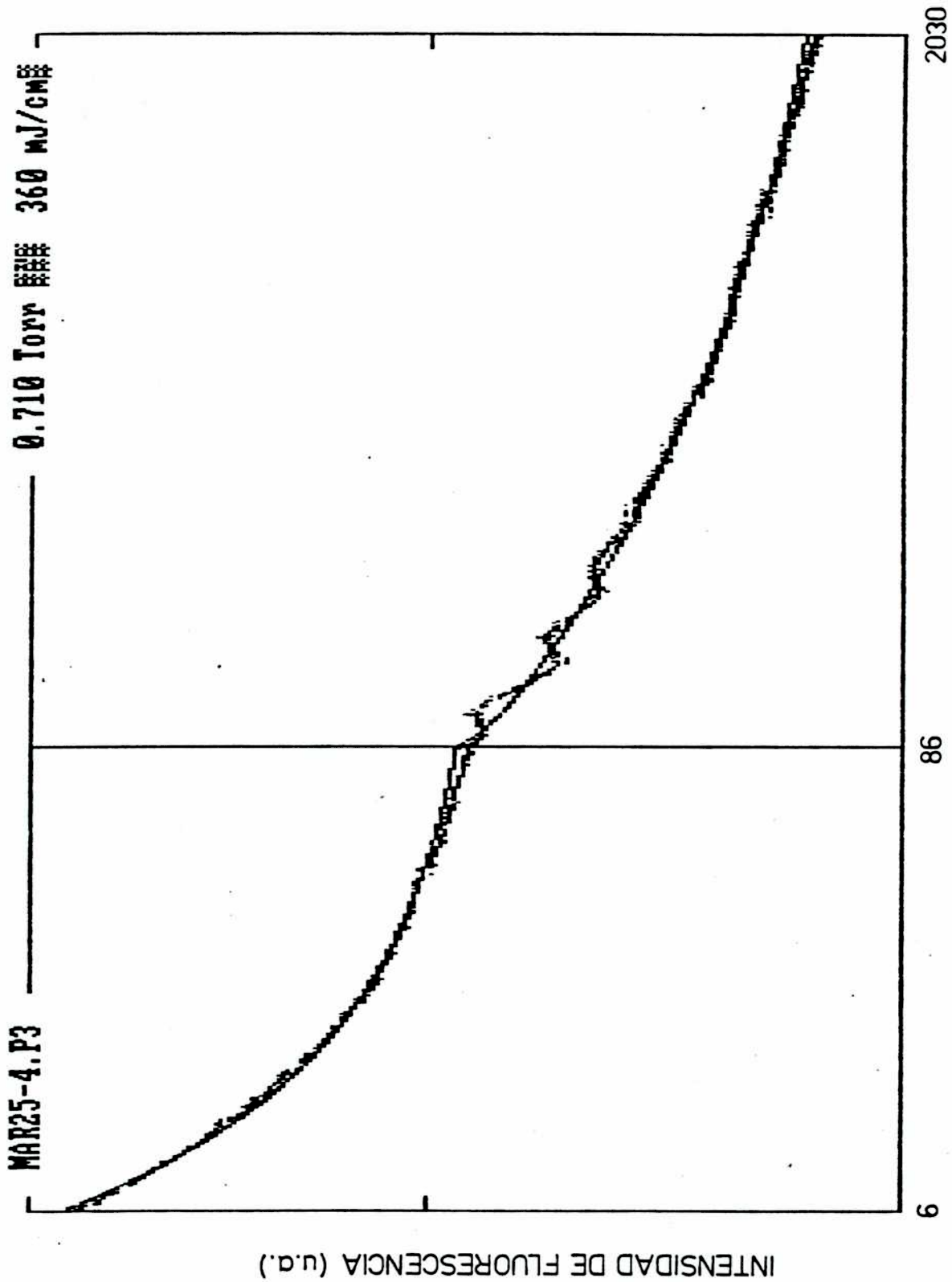


Fig. 5.10. Señal de fluorescencia de SF<sub>6</sub> (0.71 Torr, 360 mJ/cm<sup>2</sup>) registrada en dos bases de tiempo (800 muestras de 0,1 μs y 1200 de 1 μs) y función teórica de mejor ajuste.

lenta de la señal con un periodo de  $T = 135 \mu\text{seg}$ .

El gráfico de las velocidades de relajación  $V-T$  en función de la presión (fig. 5.11), muestra una dependencia lineal. Regresión lineal aplicada a los valores obtenidos dan como resultado una pendiente (a)  $(K_{V-T})$ , ordenada al origen (b) y coeficiente de correlación ( $\rho$ ):

$$a = K_{V-T} = 0,045 (\mu\text{s Torr})^{-1}$$

$$b = 7,7 \times 10^{-3} \mu\text{s}^{-1}$$

$$\rho = 0,91$$

Las velocidades de relajación menores se ajustaron a una relación del tipo  $K_{\text{dif}} = \frac{a}{P} + b$

y se obtuvo:

$$a = K_{\text{dif}} = 2,37 \times 10^{-4} (\mu\text{s})^{-1} \text{ Torr}$$

$$b = 8,8 \times 10^{-4} \mu\text{s}^{-1}$$

$$\rho = 0,78$$

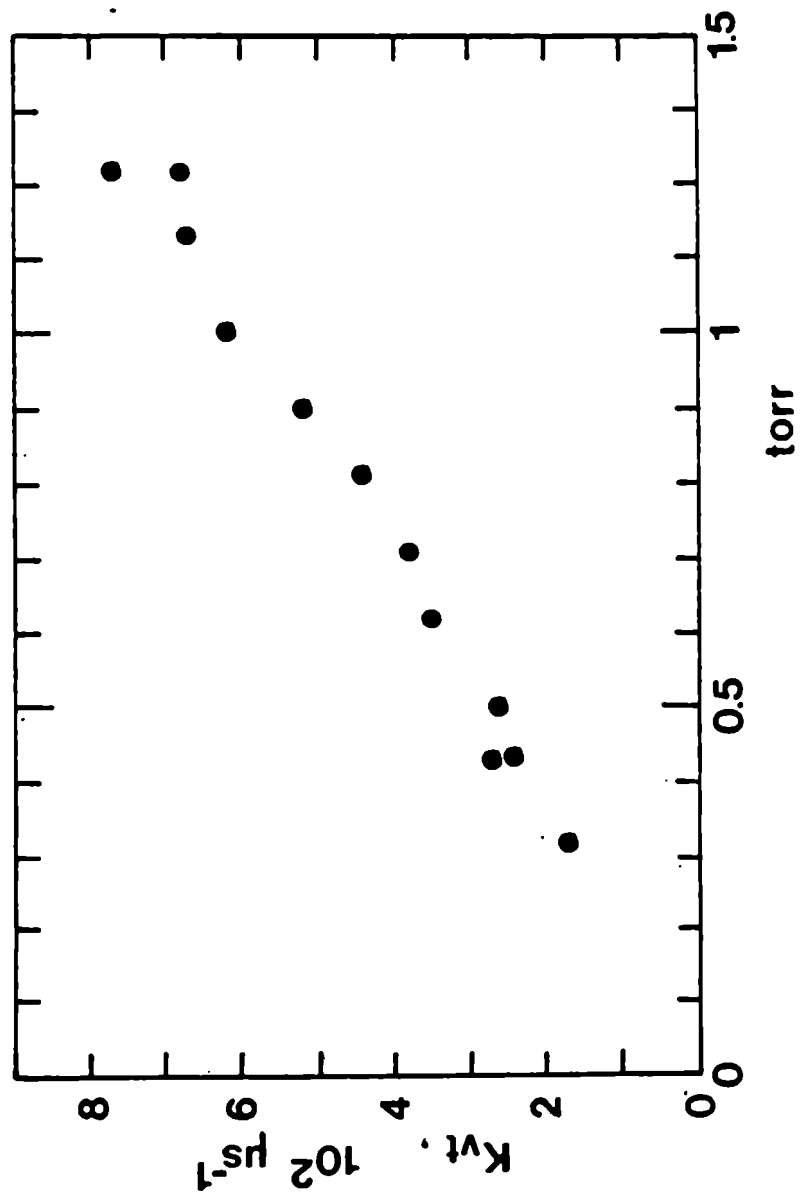


Fig. 5.11. Velocidad de relajación V-T vs. presión de SF<sub>6</sub>

#### 5.4.4. Fluorescencia IR del CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> excitado en el modo $\nu_8$

##### a) Filtro gaseoso frío de SF<sub>6</sub>

Se midió la fluorescencia emitida por muestras de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puro, a valores de presión entre 0,2 y 2 torr, excitando con la línea 10P(36) (929 cm<sup>-1</sup>) del láser de CO<sub>2</sub>.

Para bajos valores de  $\phi$  el menor valor de presión utilizado fue de 400 mTorr, dada la sensibilidad del método de medición. Las energías de láser utilizadas (200, 350, 500, 800 y 900 mJ/cm<sup>2</sup>) se eligieron para asegurar que prácticamente no hubiera disociación, ya que la conversión por pulso es menor que 10<sup>-4</sup> [5.24].

El filtro gaseoso fue SF<sub>6</sub> (200 Torr, 2 cm) que absorbe la primera transición vibracional del modo  $\nu_8$  y es transparente a la frecuencia del modo  $\nu_1$  (fig. 5.7).

La fig. 5.12 muestra una señal típica y la función teórica ajustada por regresión no lineal. Se observa un mejor ajuste en el caso de suma de 3 exponenciales, que pueden representar los tres fenómenos descritos en 5.2. También acá aparecen oscilaciones superpuestas, con  $T = (160 \pm 10)$

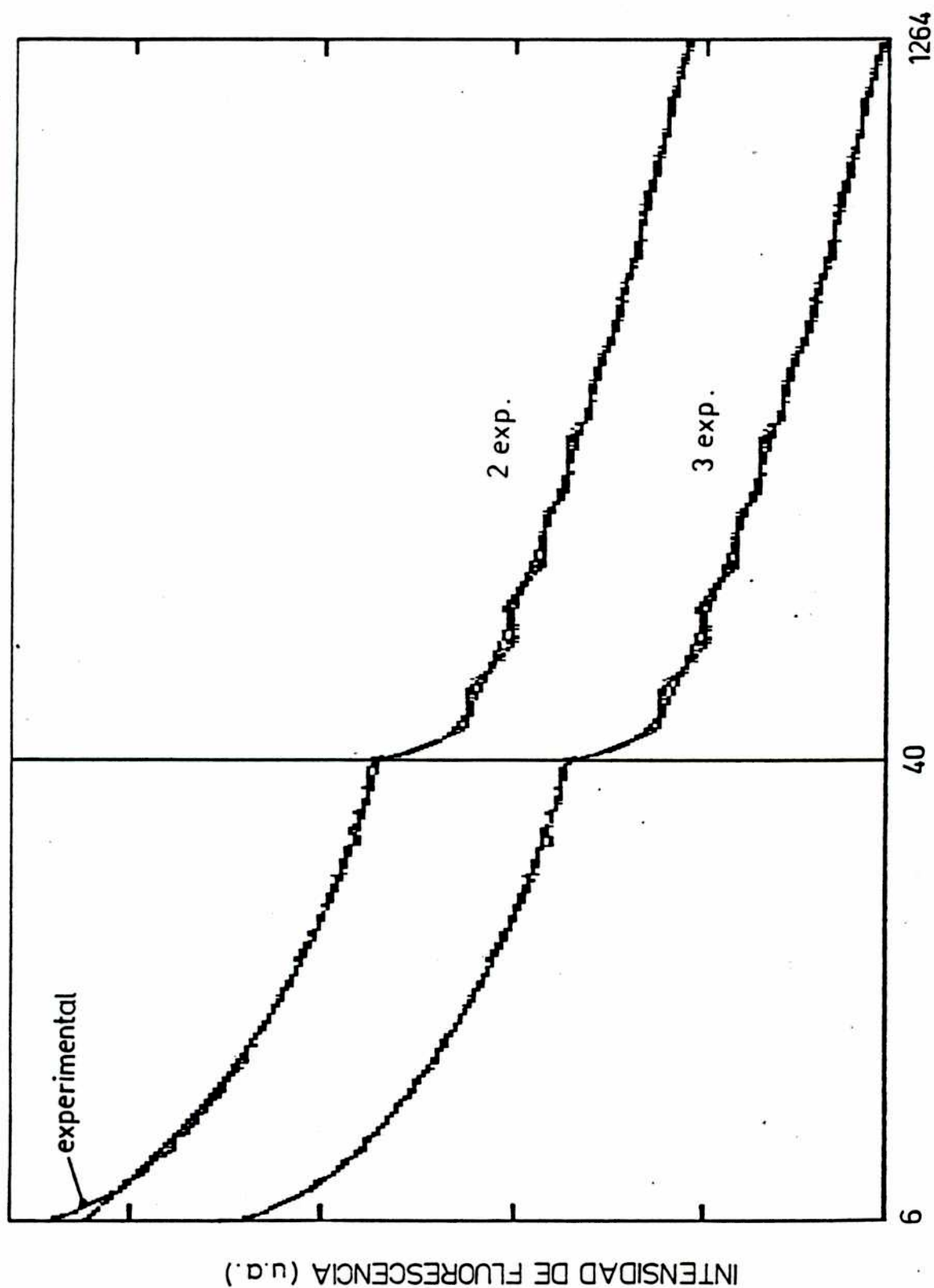
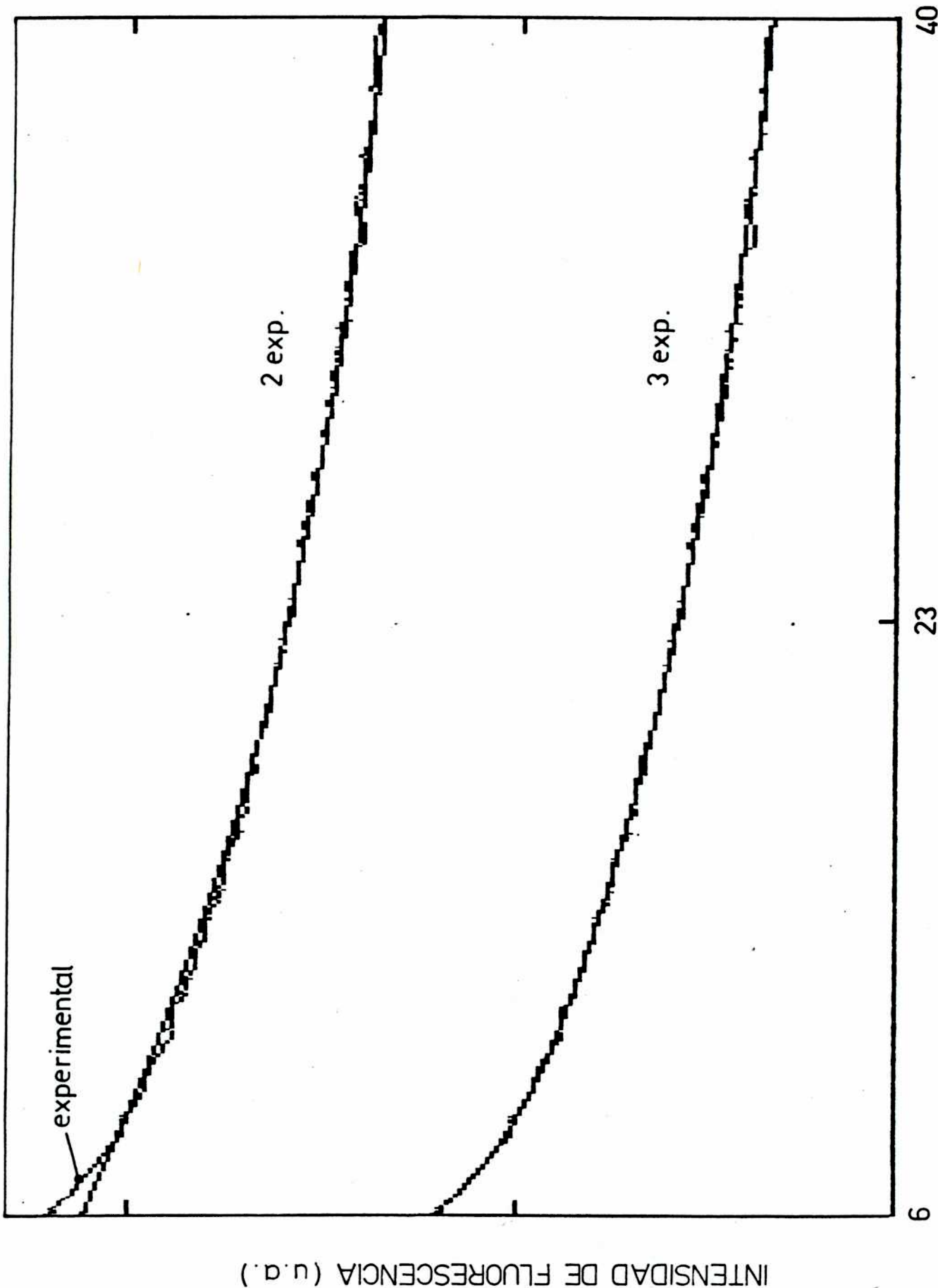


Fig. 5.12. Señal de fluorescencia de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (0.55 Torr, 500  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) registrada en dos bases de tiempo y función teórica de ajuste en el caso de suma de 2 o 3 exponenciales (a) y ampliación de la zona de muestreo rápido (b)



$\mu\text{seg}$ , en el caso de  $500 \text{ mJ/cm}^2$  y presión de  $550 \text{ mTorr}$ .

a1) Relajación V-V

Los tiempos de relajación V-V ( $\tau_{V-V}$ ) se determinaron con gran error ya que oscilan alrededor de  $1 \mu\text{segTorr}$  y son obtenidos ajustando la función teórica a la señal experimental registrada a partir de tiempos 3 a 4 veces mayores que el tiempo de decaimiento de la misma.

Se estimó la dispersión de los valores de  $K_{V-V}$  y repitiendo las mediciones con nuevas cargas, todas de  $800 \text{ mtorr}$  y ajustando la energía del láser a  $370 \text{ mJ/cm}^2$ : 12 mediciones, promediadas sobre 500 pulsos, dieron  $K_{V-V}$  comprendidas en un intervalo:

$$0,29 \mu\text{seg}^{-1} < K_{V-V} < 0,58 \mu\text{seg}^{-1}.$$

En la fig. 5.13 se muestra  $K_{V-V}$  vs. presión de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  para 200, 350, 500, 800 y 900  $\text{mJ/cm}^2$ . Se graficaron los puntos para los cuales los tiempos de decaimiento son más largos que  $1,4 \mu\text{seg}$ , por tener menor error.

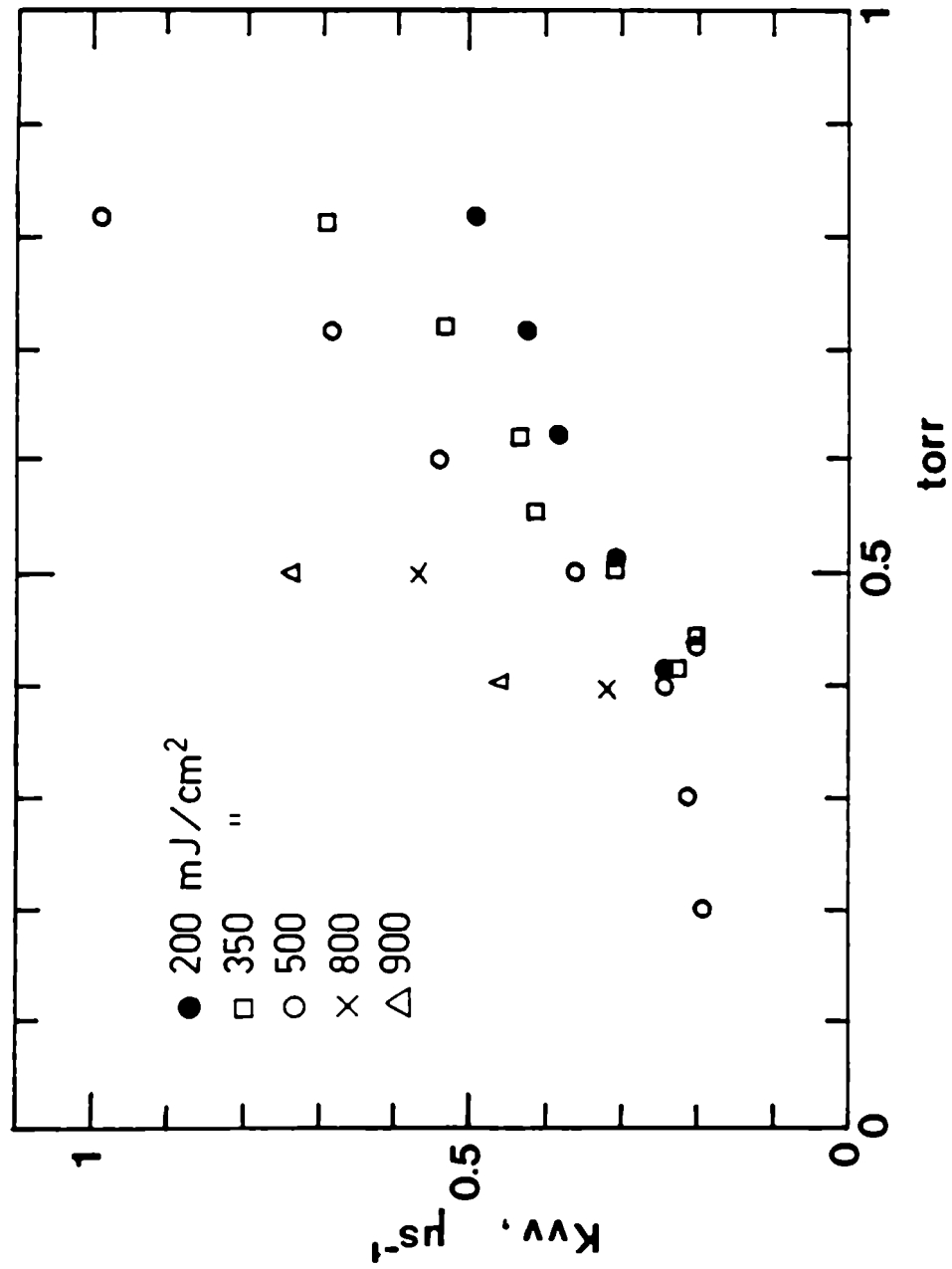


Fig. 5.13. Velocidad de relajación V-V vs. presión de  $CF_2Cl_2$



Los puntos del gráfico muestran una dependencia lineal con la presión arriba de 0,4 Torr: regresión lineal, aplicada a este conjunto de mediciones, da como resultado los  $\bar{C}_{vy}$  de la Tabla 6.1.

## a2) Relajación V-T

La fig. 5.14 muestra las velocidades de relajación V-T a diferentes energías láser vs. presión de  $CF_2Cl_2$ : debe notarse la dependencia lineal con la presión para valores de presión menores que 1 Torr.

Esto puede entenderse tomando en cuenta que en el Capítulo IV se concluyó que, a presiones más altas, las colisiones durante el pulso láser se vuelven importantes, y el nivel de excitación puede cambiar, aún manteniendo la energía del láser constante.

Se aplicó regresión lineal a los valores obtenidos y se obtuvieron los  $K_{v-T}[(\mu\text{seg Torr})^{-1}]$  que se muestran en la fig. 5.15. En todos los casos los coeficientes de correlación dieron mejor que 0,97.

Se estimó el error de cada punto en la fig. 5.14, como en el caso anterior, repitiendo

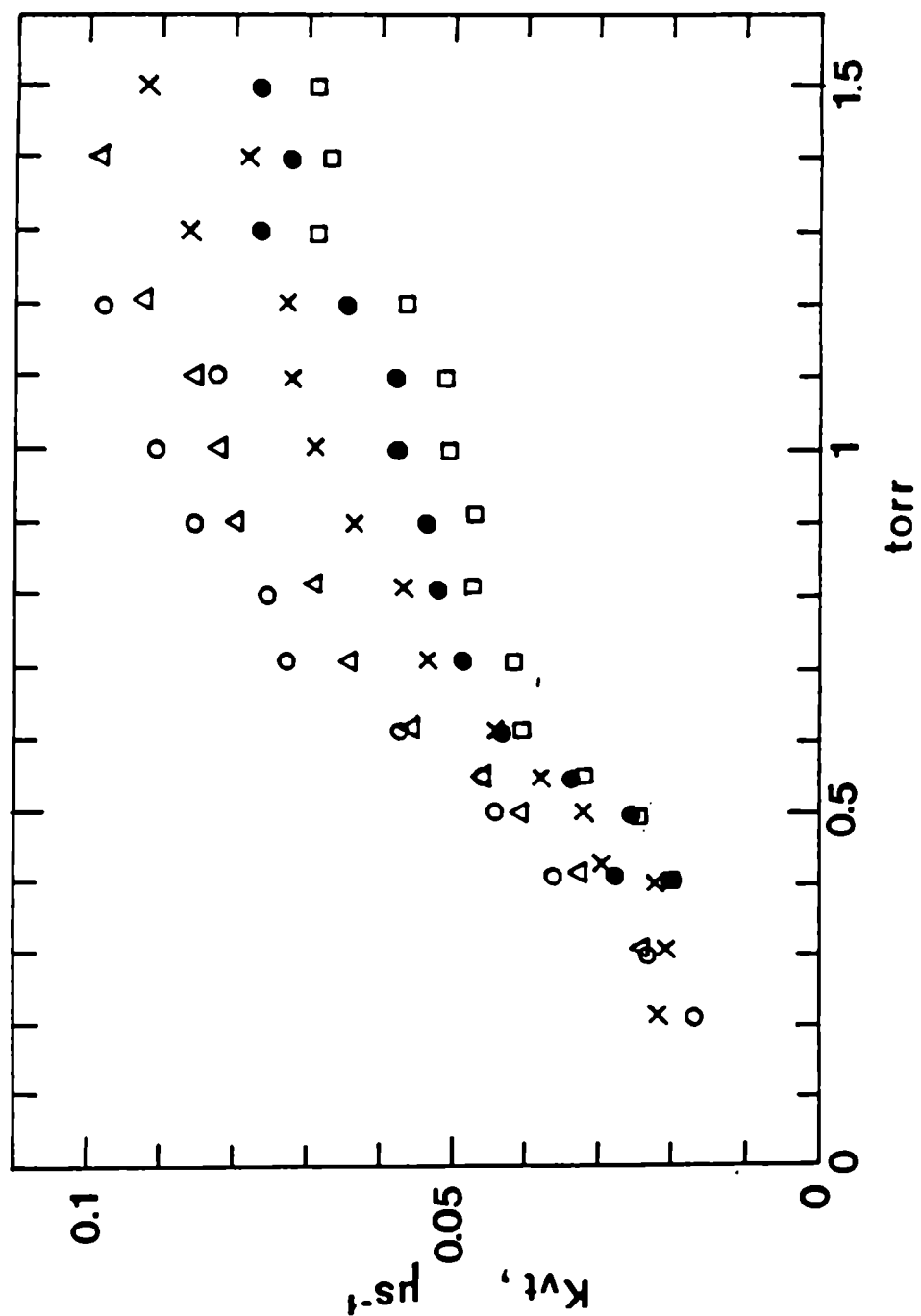


Fig. 5.14. Velocidad de relajación V-T vs. presión de  $CF_2Cl_2$  a energías láser de 200 (□), 350 (●), 500 (x), 800 (Δ) y 900 (○)  $mJ/cm^2$

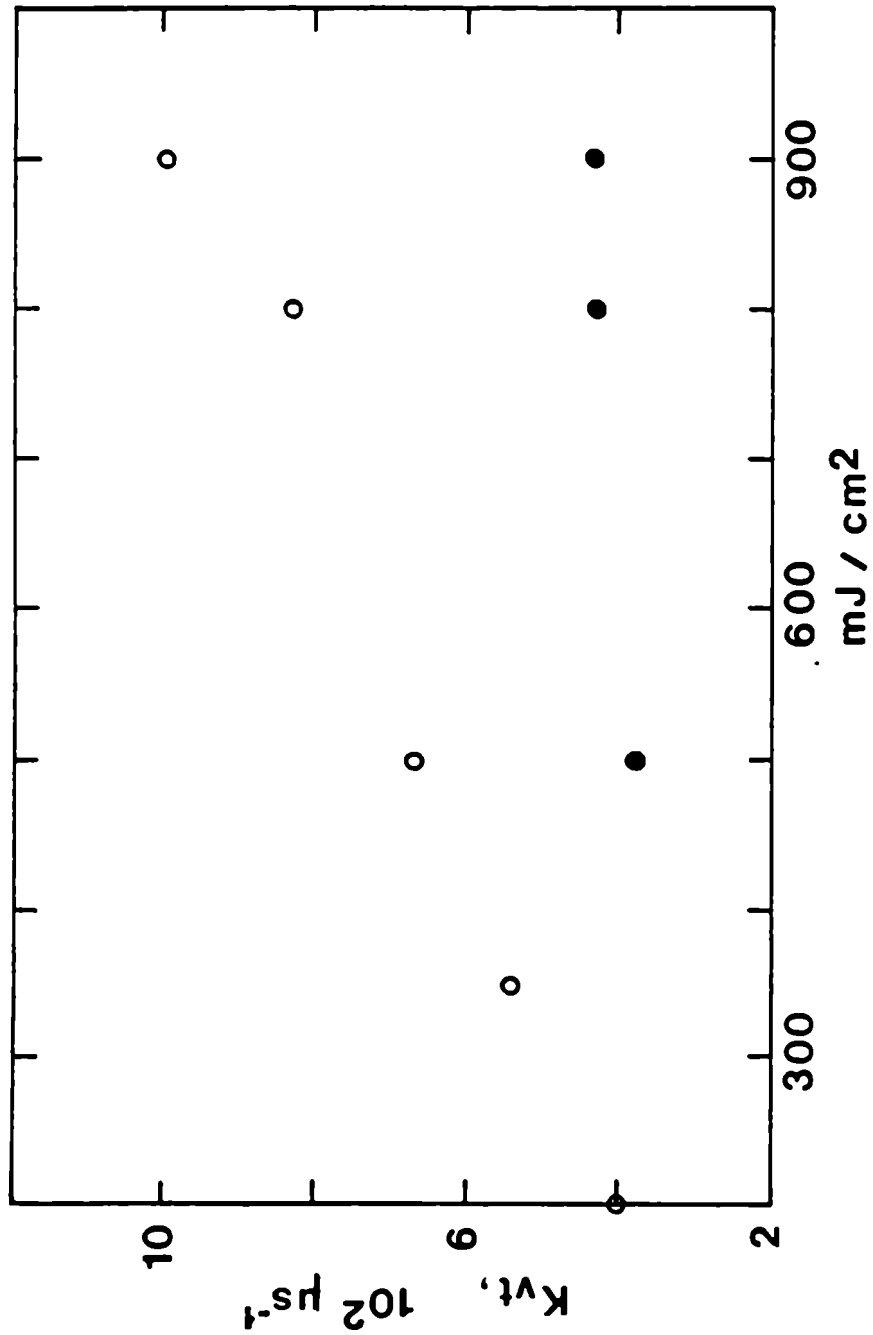


Fig. 5.15. Velocidad de relajación V-T por unidad de presión de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  vs. energía láser para 10P(36) (o) y 10P(30) (•)

mediciones a una presión fija de 800 mTorr y 2 valores de energía láser. Diez mediciones de 400 pulsos a  $870 \text{ mJ/cm}^2$  y 500 pulsos a  $370 \text{ mJ/cm}^2$ , dieron una desviación standard de  $0,003 \text{ } \mu\text{seg}^{-1} \text{ torr}^{-1}$  y un coeficiente de variación  $V = \frac{\sigma}{\bar{K}_{V-T}}$  0,04.

a3) Difusión de masa y calor ( $K_{dif}$ )

Los resultados experimentales de los  $K$  más pequeños ( $K_{dif}$ ) vs. (presión) $^{-1}$  se aproximaron a una recta mediante cuadrados mínimos, para cada uno de los cinco valores de energía láser, dando coeficientes de correlación mayores que 0,9. En la tabla 5.1 se presentan las pendientes (a) y ordenadas al origen (b) obtenidas.

$\phi$ $\text{mJ/cm}^2$	a $\mu\text{seg}^{-1} \text{ Torr}$	b $\mu\text{seg}^{-1}$
900	$1,68 \times 10^{-4}$	$3,59 \times 10^{-4}$
800	1,46 x	3,8 x
500	1,23 x	4,06 x
350	0,97 x	4,16 x
200	1,14 x	3,23 x

TABLA 5.1

b) Filtro gaseoso frío de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$

Se realizaron mediciones de fluorescencia excitando con la línea 10P(36) a  $730 \text{ mJ/cm}^2$ , para presiones entre 0,65 y 1 Torr de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , usando como filtro (fig. 5.16)  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (50 Torr, 2 cm). El espectro de baja intensidad de este filtro muestra que, además de absorber todas las posibles transiciones entre niveles del modo  $\nu_8$ , corta las dos primeras transiciones del modo  $\nu_1$ . ( $1098$  y  $1084 \text{ cm}^{-1}$ ).

La señal, comparada con la obtenida con el filtro de  $\text{SF}_6$ , era 5 veces menor, lo cual confirma que en el caso a) provenía principalmente de transiciones vibracionales del modo  $\nu_1$  ya que el filtro no transmitía la primera transición de  $\nu_8$  ( $923 \text{ cm}^{-1}$ ).

Esto es válido bajo la hipótesis de que se está midiendo, en promedio, la relajación V-T, después del intercambio V-V, desde el primer nivel del modo  $\nu_8$  y esta transición es bloqueada tanto por el filtro de  $\text{SF}_6$  como por el de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ . Esta hipótesis será discutida más adelante.

A una energía de  $730 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $K_{\nu-T}$  es una función lineal de la presión con pendiente : 0,053

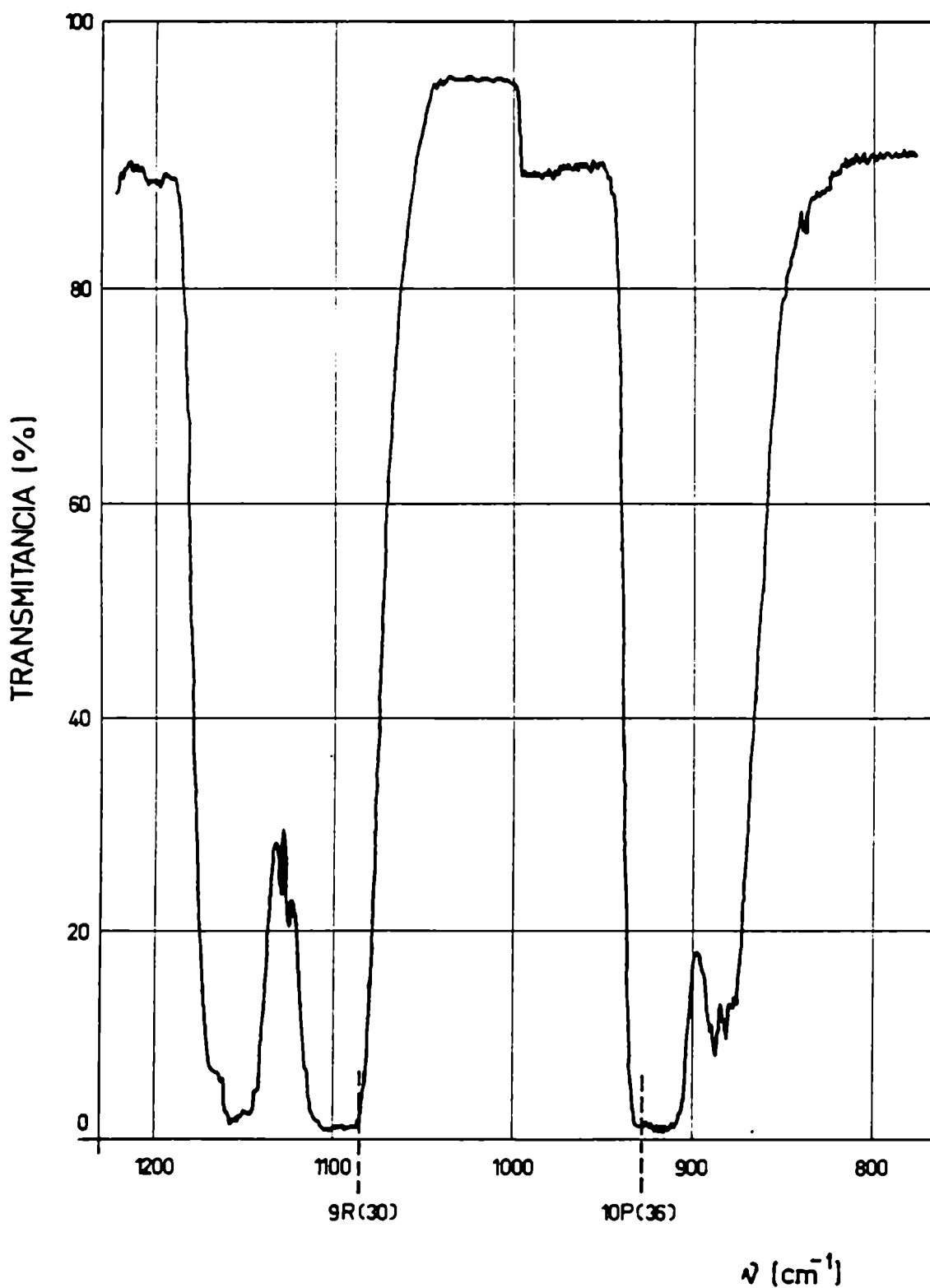


Fig. 5.16. Espectro infrarrojo del filtro de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (50 Torr, 2 cm) en la zona de emisión del láser.

$\mu\text{s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ .

c) Excitación con la línea P(30) del láser

El láser fue sintonizado en la línea 10P(30) ( $934,9 \text{ cm}^{-1}$ ) que está corrida hacia el azul  $6 \text{ cm}^{-1}$  más que la 10P(36), con respecto al pico de absorción del modo  $\nu_8$  en el espectro de baja intensidad del  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ .

Se registró la señal de fluorescencia, a través del mismo filtro que en a), a partir de muestras de presión entre 0,65 y 1 torr, y con energía láser de 500, 800 y 900  $\text{mJ/cm}^2$ . Cada medición resultaba de promediar 1000 pulsos, ya que la relación señal/ruido era muy baja.

La señal es aproximada por tres exponenciales. Los  $K_{\gamma-\gamma}$ , en este caso, mostraron una dispersión standard muy importante, pero no modificaban las mediciones de  $K_{\gamma-\tau}$ , debido a que diferían en un orden de magnitud.

Se aplicó la regresión lineal a  $K_{\gamma-\tau}$  en función de la presión, dando los resultados que se presentan en la fig. 5.15.

#### 5.4.5. Fluorescencia IR del CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> excitado en el modo $\nu_1$

En base a los resultados obtenidos en las medidas de AMF del CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en el modo  $\nu_1$ , se eligió la línea 9R(30) del láser TEA, por la facilidad de conseguir una buena sintonía, en lo que respecta a la calidad del haz y a la energía.

El filtro gaseoso consistía en CF<sub>2</sub>HCl (400 torr, 5 cm) (fig. 5.17) que absorbe las transiciones  $V = 0 \rightarrow V = 1$ ,  $V = 1 \rightarrow V = 2$  y  $V = 2 \rightarrow V = 3$  correspondientes al modo  $\nu_1$  y es transparente en la zona de emisión del  $\nu_8$  (nótese que el espectro de fig. 5.17 es ilustrativo ya que corresponde a absorción más baja que la usada).

El rango de energía láser y de presión de muestra era muy reducido debido al bajo nivel de señal y a la restricción derivada de la condición de probabilidad de disociación menor que  $10^{-4}$  [5.24]. Por esta razón se registró la señal a energía y presión fijas (390 mJ/cm<sup>2</sup>, 800 mtorr) en una serie de 12 mediciones, cada una de ellas promediada sobre 1000 pulsos láser.

La señal resultante es aproximada, con varianza óptima, a una suma de tres exponenciales: la más rápida (1  $\mu$ seg) muestra gran dispersión



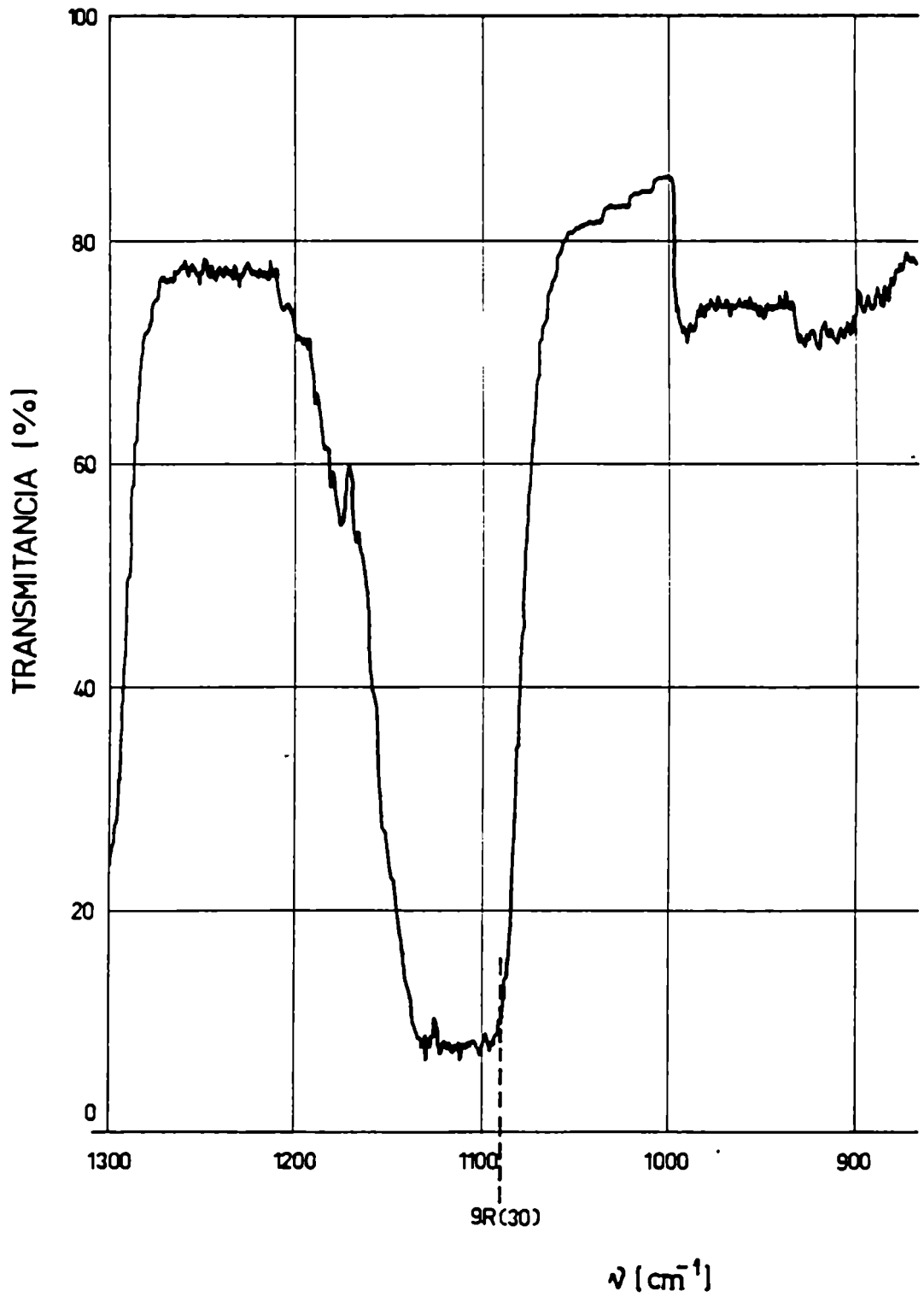


Fig. 5.17. Espectro infrarrojo del filtro de  $\text{CF}_2\text{HCl}$  (60 Torr 5 cm)

debido al ruido de la señal y al registro a partir de los 6  $\mu\text{seg}$  después del pulso láser; la intermedia presenta una velocidad  $K_{\gamma-T} = 0,06 \mu\text{seg}^{-1}$  y una desviación standard ( $\sigma$ ) de  $0,008 \mu\text{seg}^{-1}$ ; la más lenta, una constante de relajación  $K_{\text{dif}} = 9 \times 10^{-4} \mu\text{seg}^{-1}$ , y dispersión  $\sigma = 0,9 \times 10^{-4} \mu\text{seg}^{-1}$ .

## CAPITULO VI

**Modelos de relajacion colisional del SF<sub>6</sub> y CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**

En este Capitulo se analizan los resultados de las mediciones de fluorescencia del Capitulo V.

Se comparan las constantes de relajación obtenidas en  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  por el análisis por tramos con el de regresión no-lineal. Se analizan los tiempos de decaimiento de  $\text{SF}_6$  y  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ . En este último se aplica el modelo de relajación de osciladores anarmónicos que predice la dependencia del  $\zeta_{\nu-\tau}$  de la energía media vibracional de las moléculas.

Se discuten los resultados obtenidos al excitar el modo  $\nu_1$  del  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , comparando con el  $\nu_8$  y se propone un modelo de relajación de acuerdo con los resultados experimentales.

### 6.1. Comparación de los dos métodos de procesamiento de datos

La velocidad de transferencia V-T de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ - $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  a  $800 \text{ mJ/cm}^2$ , con filtro de  $\text{SF}_6$ , medida en la sección 5.4.4. (procesando con el algoritmo de Marquardt) es  $55 \text{ (mseg Torr)}^{-1}$ , mayor que la obtenida en 5.4.2., de  $34 < K_{\nu-T} < 40 \text{ (mseg torr)}^{-1}$ .

Esto se debe por un lado a la deconvolución de la señal, que elimina la deformación debido al ancho de banda del equipo, y por otro lado, a un mejor ajuste de la función teórica, ya que con la regresión no lineal se obvia la subjetividad del operador que interviene en la elección de los tramos parciales de ajuste en el método de sustracción.

Una evidencia absoluta de la mejora en los resultados es que, sin eliminar ningún dato, las rectas  $K_{\nu-T}$  vs presión de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  pasan por el origen, como era de esperar.

### 6.2. Relajación V-T de $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ -Ar

Habíamos visto en la sección 4.4 que el tiempo de llenado del hueco rotacional del  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  es  $\tau_h = 1 \text{ } \mu\text{seg}$

torr (Ar). El rango de presión de Ar en el que fue medido  $K_{\nu-T}$  es tal, que se produce el llenado del hueco durante el pulso láser, y por ende, en el proceso de absorción intervienen un número de moléculas mayor que en el caso de  $CF_2Cl_2$  puro. Podemos definir un factor "q" para este caso como:

$$q_{Ar} = \langle n \rangle_{Ar} / \langle n \rangle_{sat} \quad (6.1)$$

donde  $\langle n \rangle_{Ar}$  es el número medio de fotones absorbidos por molécula en mezclas con Ar.

$$\langle n \rangle_{sat} = \text{idem en saturación}$$

La expresión (6.1) es cierta siempre que la energía absorbida por molécula sea la misma en ambos casos; para esto se debe cumplir que  $\zeta_{\nu-T}(CF_2Cl_2-Ar) > \zeta_{pulso}$ .

Siendo  $\zeta_{\nu-T}(CF_2Cl_2-Ar) = 100 \mu\text{seg Torr}$ , la (6.1) es válida en el rango de medición de  $\langle n \rangle_{sat}$ , ya que la presión máxima de Ar utilizada fue de .800 Torr y  $\zeta_{pulso} \simeq 100 \text{ nseg}$ .

El factor  $q_{Ar}$  varía con la presión de Ar. Analicemos el caso particular de  $P_{Ar} = 10 \text{ torr}$  para

estimar a que valor de energía media vibracional se produce la relajación V-T obtenida en ese caso.

De los valores medidos (fig. 4.6, sección 4.4), deducimos para un energía de  $693 \text{ mJ/cm}^2$ :

$$q_{\text{Ar}} = 0,3$$

Si la energía media por molécula es  $\langle n \rangle_r h\nu = 10^4 \text{ cm}^{-1}$  (ver fig. 4.7 sec. 4.4), después del intercambio entre moléculas excitadas "q" y no excitadas "1-q", la energía media por molécula será  $q_x \langle E \rangle = 3000 \text{ cm}^{-1}$  o sea que se está midiendo  $K_{\text{V-T}}$  desde este nivel medio de excitación.

El valor obtenido coincide con el publicado en [6.1], donde la mezcla  $\text{CF}_2\text{Cl}_2\text{-Ar}$  es bombeada con la línea 10P(20).

### 6.3. Intercambio de energía vibracional del $\text{SF}_6$

#### 6.3.1. Intercambio V-V

Un diagrama de niveles de energía del  $\text{SF}_6$  se muestra en la fig. 6.1. El modo  $\nu_3$  es bombeado desde el estado fundamental y desde el primer estado excitado  $\nu_6$  poblado térmicamente, con la línea

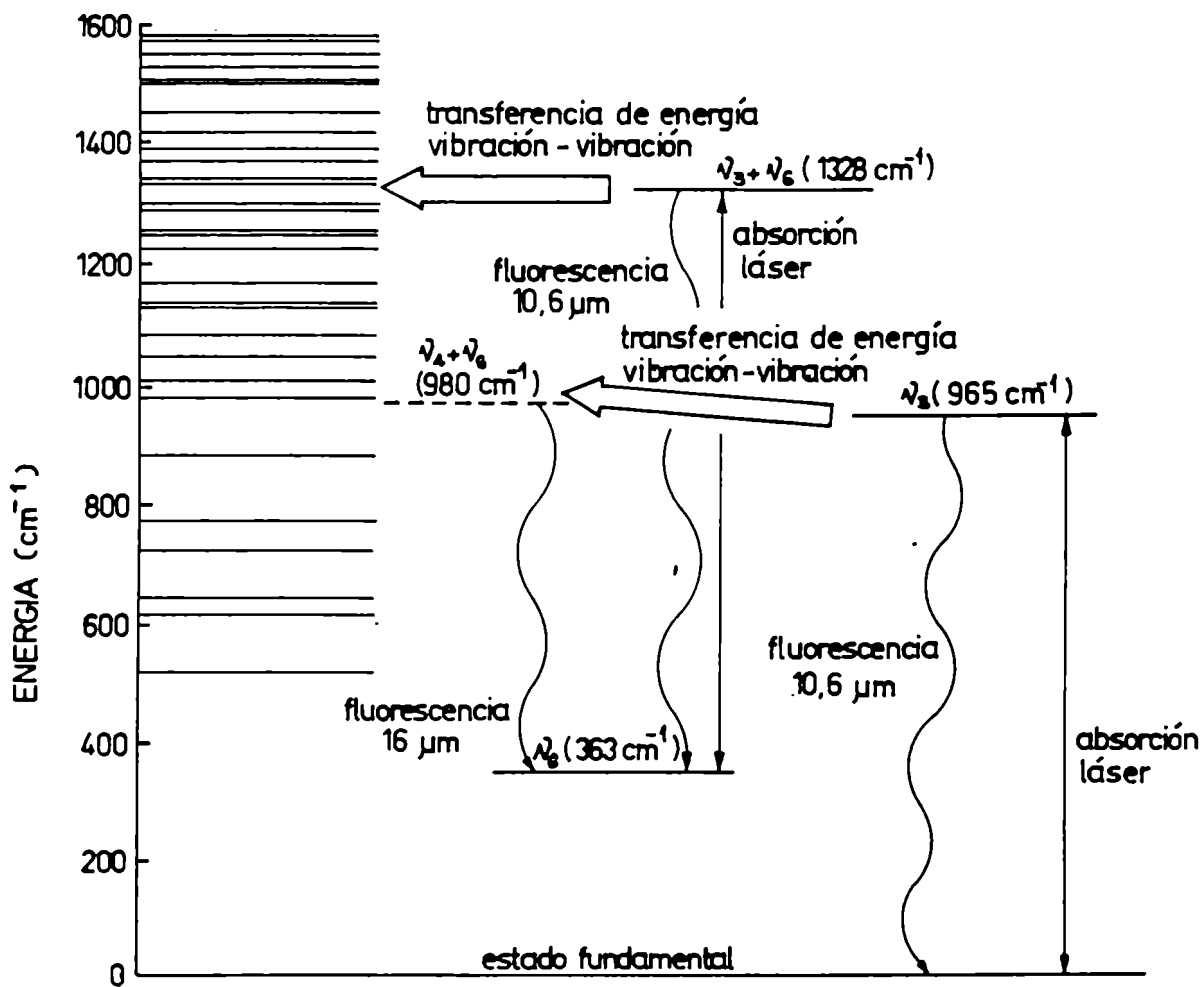


Fig. 6.1. Esquema de niveles del  $\text{SF}_6$



10P(20) ( $944,2 \text{ cm}^{-1}$ ) del láser  $\text{CO}_2$  TEA. El umbral de disociación es  $1,2 \text{ J/cm}^2$ , para esa longitud de onda. Hay muchos trabajos que estudian el proceso de absorción en esta molécula, y los mecanismos de relajación vibracional intra e intermolecular.

En [4.8] se investigó la evolución del espectro de AMF entre  $920$  y  $960 \text{ cm}^{-1}$  a distintos tiempos después del pulso láser, mediante el método de bombeo-prueba con un láser de  $\text{CO}_2$  continuo de muy baja potencia. Uno de los resultados fue que, a una energía de  $0,33 \text{ J/cm}^2$  y presión de  $0,18$  Torr, después del pulso aparecían dos picos de absorción, estos se acercaban y  $15 \mu\text{seg}$  después del pulso formaban un máximo común. Se interpretaba que había dos conjuntos de moléculas, las frías y las calientes, que intercambiaban energía hasta el equilibrio. El pico de absorción variaba su posición debido a la anarmonicidad de las vibraciones.

En el mismo trabajo se midió la dependencia de  $\langle n \rangle$ ,  $q$  y  $\langle n_q \rangle = \langle n \rangle r$  en función de la energía del láser.

El intercambio V-V entre el conjunto caliente y el frío también fue observado en [5.5]: allí se excita una muestra de  $2$  torr de  $\text{SF}_6$  con  $0,5 \text{ J/cm}^2$ , y se observa el espectro Raman del modo  $\nu_1$  en la zona

Stokes, variando el delay entre un pulso IR y un UV. También aparecen dos picos, que se juntan a 3  $\mu\text{seg}$  después del pulso IR: representan la evolución de las poblaciones de los niveles  $\nu_1$ , en particular el intercambio de energía entre los estados excitados (conjunto q) y los estados fundamental o bajos ( $\nu_{0,1}$  o 2) (conjunto 1 - q).

El intercambio entre los dos conjuntos puede realizarse de a pasos de un cuanto de energía láser o a pasos más chicos. En el primer caso la energía media del modo bombeado se conserva y en el segundo se "apagan" los modos de frecuencia alta [6.2].

En [1.6] se demostró, en una experiencia sin colisiones, que se forman dos conjuntos en el  $\text{SF}_6$  excitado: la fluorescencia de los niveles discretos muestra que la energía queda localizada en el modo excitado; la del cuasicontinuo revela un intercambio de energía entre modos intramolecular sin colisiones. Se comprobó que en el cuasi continuo la molécula está relajada intramolecularmente, y las moléculas siguen una distribución de Boltzmann (restringida a un conjunto de bandas que son múltiplos de  $\nu_3$ ).

Es aceptado comunmente que el cuasi-continuo en moléculas poliatómicas comienza donde la densidad de

estados es 400 estados vibracionales/cm<sup>-1</sup>; en el SF<sub>6</sub> esto ocurre en 3900 cm<sup>-1</sup> (= 4 D<sub>3</sub>).

En la fig. 6.2 [6.3] podemos observar que la energía media por molécula  $\langle n \rangle$  varía según el autor: para 330 mJ/cm<sup>2</sup>  $3 < \langle n \rangle < 9$ . El filtro frío utilizado en nuestro trabajo, por otro lado, está indicando que las transiciones observadas son de energía menor que 920 cm<sup>-1</sup>: según la fig. 6.3 [6.4] éstas son transiciones del SF<sub>6</sub> corridas al rojo, correspondientes a  $\langle n \rangle > 7$ . Para el rango resultante de  $\langle n \rangle$   $q = 0,3$  [4.7], antes del intercambio V-V frío-caliente las moléculas excitadas tendrán una energía media de:  $\langle E_v \rangle = \langle n \rangle / q = 23$ .

La fluorescencia detectada, sigue la evolución temporal de la población de los niveles  $v\nu_3$ , con  $v > 7$ , ya que aún en el cuasi-continuo vibracional los momentos dipolares de las distintas transiciones mantienen la misma relación que en los niveles discretos [6.4]. Si hubiera un intercambio V-V intermodal, entre los conjuntos frío y caliente, debería detectarse una disminución en la señal con el tiempo característico de ese fenómeno. Sin embargo, el tiempo de decaimiento más corto encontrado acá es típico del intercambio V-T multifotónico, que se produciría por el modo más bajo [6.7]; por lo tanto

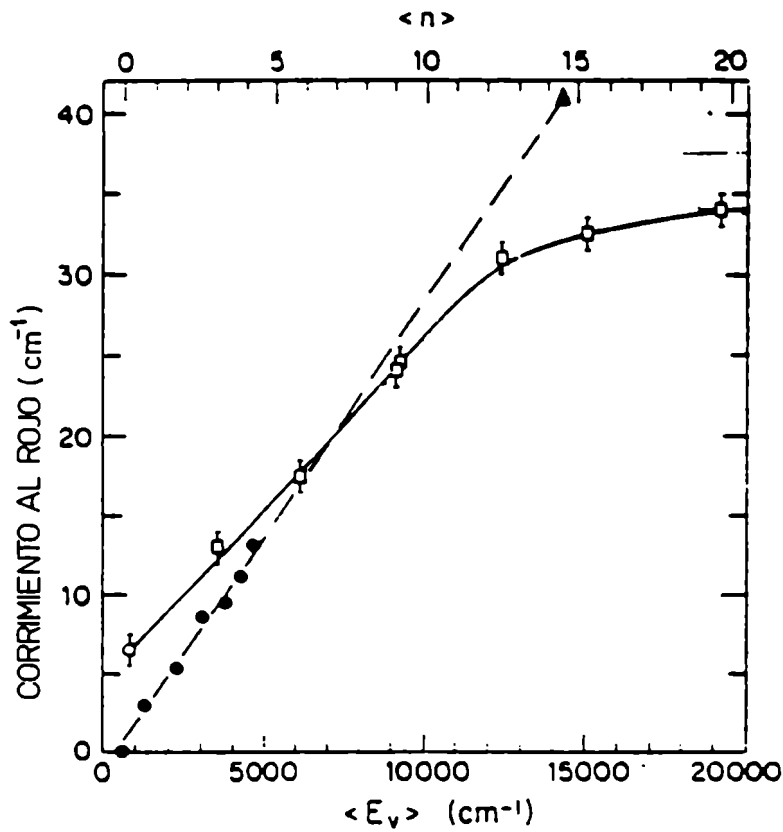


Fig. 6.3. Corrimiento al rojo del SF<sub>6</sub> excitado MF vs  $\langle n \rangle$  y  $\langle E_v \rangle$  extraído de [6.4], según [6.5] (o), [6.4] (□), [6.6] (●) y [5.9] (▲)

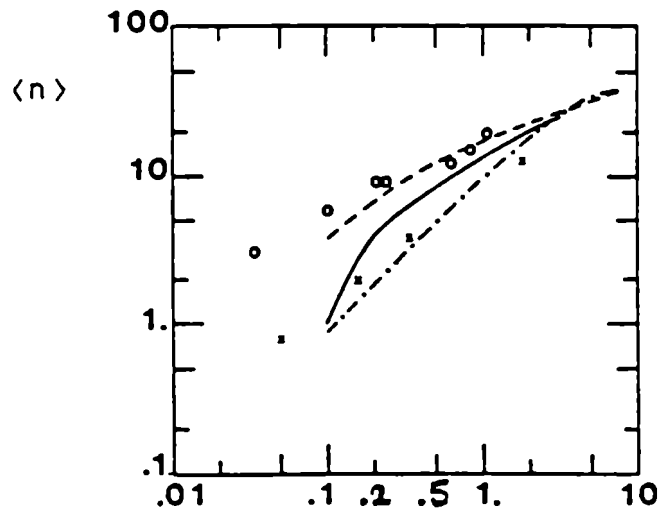
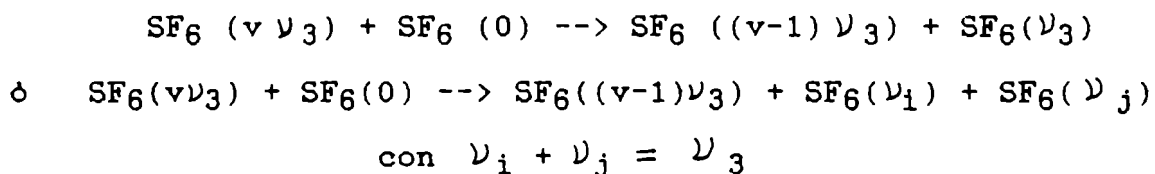
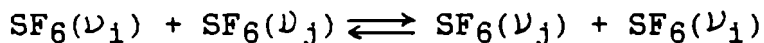


Fig. 6.2.  $\langle N \rangle$  vs. energía láser  $\Phi$  (J/cm<sup>2</sup>) para SF<sub>6</sub> (extraído de [1.6]: [6.4] (o) y [4.7] (x). Las líneas (---) y (-.-.-) siguen el modelo de absorción de [6.3]; la (—) el modelo de absorción en el cuasi continuo [1.6]

suponemos que el tiempo de intercambio V-V intermolecular frio-caliente es del mismo orden o se produce dentro del modo excitado, y no es medible en este experimento. En efecto el proceso de transferencia V-V es en general del tipo:



y no excluye la posibilidad de que suceda la transferencia resonante:



proceso muy probable dado el "q" alto; este último fenómeno no cambia la distribución vibracional y no es detectable ni por fluorescencia, como en este trabajo, ni por variación del corrimiento al rojo [6.8].

### 6.3.2. Intercambio V-T

Se ha comprobado en distintas moléculas



excitadas MF y, particularmente, en SF<sub>6</sub> que la naturaleza de los procesos de relajación dependen del nivel de excitación vibracional, y sus tiempos característicos también. La no-linealidad de la relajación, en particular de la relajación V-T de niveles vibracionales altos, se ha convertido en una fuente importante de información sobre la física de la conversión de energía radiativa.

En [5.7] se comprobó que el tiempo de relajación V-T se mantiene constante durante varias decenas de  $\mu$ seg después del pulso láser y disminuye en un factor 5 a 7 cuando la intensidad de excitación pasa de  $10^3$  a  $10^6$  W/cm<sup>2</sup>. El acortamiento del  $\tau_{V-T}$ , respecto de experiencias de ondas de choque, es el que se calcula a partir del modelo de relajación del oscilador anarmónico de un solo modo a una temperatura vibracional  $T_v$  con respecto al armónico a la temperatura de equilibrio (300°K).

La obtención de un valor de  $\tau_{V-T}$  constante, pese a la variación del nivel de excitación y disminución de  $T_v$  durante la relajación, fue comprobada experimentalmente y puede ser adjudicada al aumento en la temperatura cinética durante la relajación (mecanismo de Landau-Teller). Para detalles del

modelo ver la sección de discusión del  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ .

La intensidad usada en esta experiencia es de aproximadamente  $3 \text{ MW/cm}^2$ . Los resultados obtenidos por el método interferométrico y bombeo-prueba [5.7, 6.9, 6.10], y por fluorescencia IR [6.11] confirman que el valor de  $20 \mu\text{seg-Torr}$  obtenido en este trabajo para la exponencial rápida corresponde a la relajación V-T a dicha intensidad.

El resultado obtenido en una experiencia de doble resonancia IR, excitando el  $\text{SF}_6$  con un láser de  $\text{CO}_2$  Q-switch al nivel  $\nu_3$  ( $v = 1$ ), es  $\tau_{V-T} = 122 \mu\text{seg torr}$  [6.5].

### 6.3.3. Difusión de masa y transporte de calor

En [5.12] se estudió la fluorescencia IR inducida por láser de  $\text{CO}_2$  con Q-switch y se escribieron las ecuaciones de velocidad para un modelo de tres niveles de energía (fig. 6.4), que incluyen términos que acoplan la relajación colisional con transporte de calor y de masa. El rápido equilibrio entre los estados vibracionales excitados, incluyendo el  $v = 1$ ,  $\nu_6$  ( $363 \text{ cm}^{-1}$ ), permite llevar el sistema a uno simple de dos niveles. La evolución de la población del nivel 1

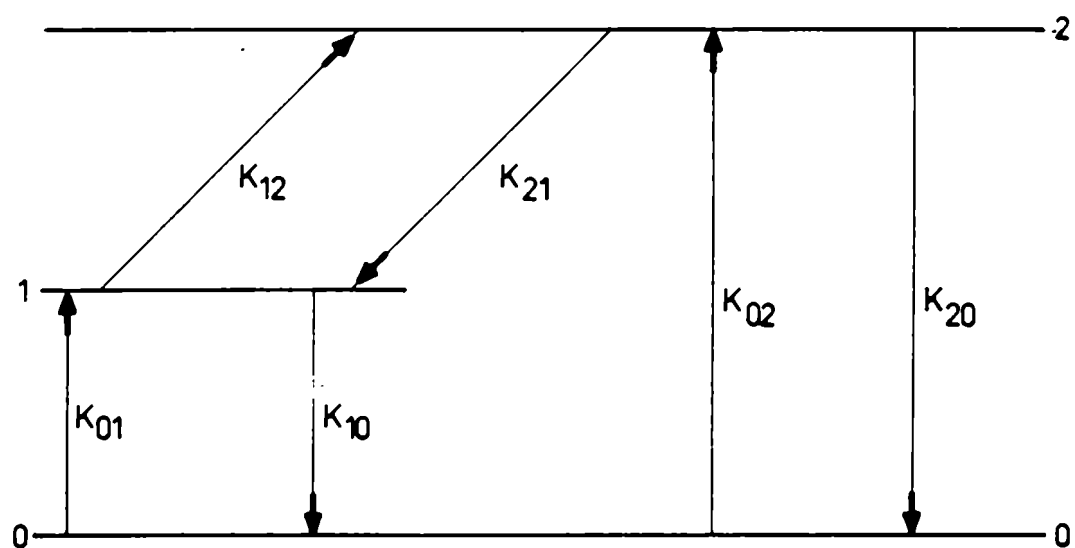


Fig. 6.4. Sistema de tres niveles para describir al SF<sub>6</sub>; 2 es el nivel que puede ser poblado por absorción de energía láser; 1 representa todos los otros estados vibracionales arriba e incluyendo  $V=1, \nu_6$ ; 0 es el nivel fundamental vibracional



(que son todos los estados vibracionales excitados acoplados), representa la relajación V-T que requiere entregar por lo menos una energía de  $363 \text{ cm}^{-1}$  a traslación.

La ecuación que describe la población  $n_1$  debido al desvío de temperatura  $T$  de la ambiente, al coeficiente de difusión  $D$ , a la relajación colisional y radiativa ( $1/\tau$ ) es:

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= -\frac{n_1}{\tau} + gT + D\nabla^2 n_1 \\ \frac{dT}{dt} &= \lambda \nabla^2 T - q \left( \frac{\partial n_1}{\partial t} \right)_{de} \end{aligned} \quad (6.2)$$

donde  $\lambda \nabla^2 T$  es la tasa de transporte de calor hacia las paredes de la celda,  $\lambda$  el coeficiente de difusividad térmica y  $-q \left( \frac{\partial n_1}{\partial t} \right)_{de}$  la tasa de aumento de temperatura debido a relajación de moléculas del estado 1 al fundamental;  $g$  y  $q$  son constantes positivas.

En coordenadas cilíndricas la solución es:

$$n_1(r,t) = \sum_j J_0(\nu_j r) [L_j^+ \exp(\nu_j^+ t) + L_j^- \exp(\nu_j^- t)] \quad (6.3)$$

donde

$$\begin{aligned} \kappa_j^\pm &= -b_j \pm (b_j^2 - a_j)^{1/2} \\ b_j &= \frac{1}{2} \left[ qg + \frac{1}{\tau} + (\lambda + D) \nu_j^2 \right] \\ a_j &= \lambda \nu_j^2 \left( \frac{1}{\tau} + D \nu_j^2 \right) + qg^D \nu_j^2 \end{aligned} \quad (6.4)$$

$L_j^+$  y  $L_j^-$  son coeficientes determinados por las condiciones iniciales;  $J_0$  son funciones de Bessel del primer tipo de orden cero,  $\nu_j = x_j/a$  donde  $a$  es el radio de la celda y  $x_j$  las raíces de  $J_0(r)$ .

Si la sección del láser se toma como múltiplo de  $J_0(\nu_1 r)$ , la ecuación (6.3) se reduce a:

$$n_1(r, t) = J_0(\nu_1 r) \left[ L_1^+ \exp(\kappa_1^+ t) + L_1^- \exp(\kappa_1^- t) \right] \quad (6.5)$$

Si  $a_1/b_1 \ll 1$ , como es en general en nuestro caso:

$$\kappa_1^+ \approx \frac{1}{2} a_1/b_1$$

$$\kappa_1^- \approx -2 b_1$$

que se pueden aproximar, si  $(\lambda + D) \nu_1^2 \ll 1/\tau$  por:

$$\kappa_1^- \approx -1.42/\tau$$

$$\kappa_1^+ \approx - \left( \lambda \nu_1^2 / 1.42 + D \nu_1^2 / 3 \right)$$

(6.6)

$\lambda$  y D decrecen linealmente como  $1/p$ .

$\kappa_1^*$  representa la parte difusiva del decaimiento de  $n_1$ .

Si consideramos que en nuestra experiencia hay un aumento de temperatura cinética, después de la relajación V-T, dado por:

$$\Delta E = \langle n \rangle h\nu N_{AV} = C_v \Delta T \quad (6.7)$$

donde  $N_{AV}$ : nro. avogadro, y  $C_v$  = calor específico molar = 21,24 cal/mol $^\circ$ K y  $\langle n \rangle = 7$ , obtenemos:

$$\Delta T = 880^\circ\text{K}$$

Dados  $\lambda$  y D por [6.12]:

$$\lambda = 27 \left( \frac{1}{300} \right)^{3/2} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

$$D = 25,9 \left( \frac{1}{300} \right)^{3/2} \text{ cm}^2/\text{seg} \quad \text{para 1 Torr}$$

la velocidad de relajación para  $a = 1,5$  cm,  $x_1 = 2,4$  y  $T = T_{amb} + 880^\circ\text{K}$  es:

$$r_1^+ = 550 \text{ seg}^{-1}$$

$$\tau_{\text{dif}} = 1,8 \text{ mseg}$$

El  $\tau_{\text{dif}}$  experimental para 1 torr es 0,8 mseg.

Esta diferencia se puede atribuir a que la función exponencial, que mejor se aproxima a la señal y que debería dar un tiempo característico alrededor de 1,8 mseg, se apartará notablemente de la real al tomar el ajuste sobre datos experimentales del primer mseg.

Hay que tomar en cuenta que no se puede elegir otra base más lenta del Biomation, ya que empieza a influir la respuesta en baja frecuencia del detector.

Además el valor de  $\langle n \rangle$  considerado en el cálculo es una estimación grosera (ver fig. 6.2).

#### 6.3.4. Oscilaciones optoacústicas

En [6.13] se estudió la dependencia temporal de la fluorescencia de 16 y 10  $\mu\text{m}$  de  $\text{SF}_6$  excitado por un láser de  $\text{CO}_2$  con Q-switch: esta fluorescencia exhibía oscilaciones periódicas, cuyas características indicaban que eran causadas por la propagación de una perturbación acústica dentro de la celda. Si en un

tiempo de decenas de  $\mu\text{seg}$  después del pulso láser la energía vibracional ha sido transferida a translación, hay un cambio de temperatura y de presión localizados en el volumen de irradiación y se produce la propagación de una onda de sonido.

La velocidad del sonido ( $v$ ) en el  $\text{SF}_6$  es  $1,7 \times 10^4$  cm/seg [6.13], por lo tanto el tiempo de ida y vuelta ( $t$ ) de la onda de presión transversal al eje de la celda será:

$$t = \frac{2 \bar{a}}{v} = 200 \mu\text{seg}$$

Este valor es del orden del periodo de las oscilaciones, superpuestas al enfriamiento exponencial por conductividad térmica y a la difusión de masa.

#### **6.4. Intercambio de energía vibracional del $\text{CF}_2\text{Cl}_2$**

Un diagrama de niveles de energía del  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  se muestra en la fig. 6.5.

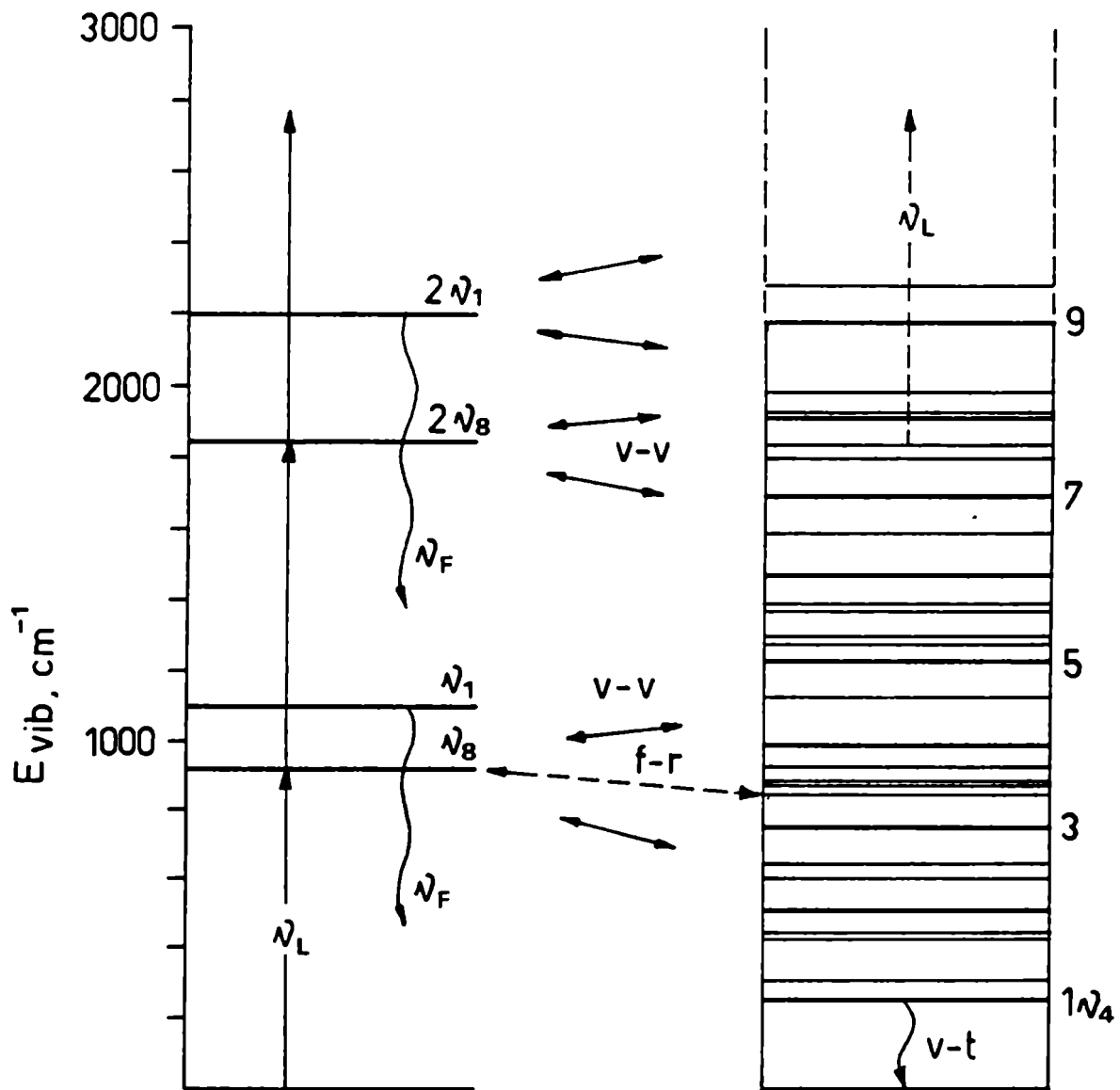


Fig. 6.5. Esquema de niveles del CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Se representa la excitación en  $\nu_8$  y desexcitación observada en  $\nu_1$ ; f-r: resonancia de Fermi

#### 6.4.1. Intercambio V-V

El mecanismo de intercambio vibración-vibración no ha sido estudiado anteriormente en el  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ .

El número real de fotones absorbidos por molécula en el rango 200 a 500  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  es 6 a 9 fotones de  $929 \text{ cm}^{-1}$  (fig. 4.7, Capítulo IV).

La densidad de niveles vibracionales en función de la energía vibracional (aproximación de Whitten-Rabinovitch) se muestra en la fig. 6.6. Si tomamos como criterio (ver sec. 6.3.1) que hay estocastización de la energía vibracional cuando la densidad de estados supera 400 estados vibracionales/ $\text{cm}^{-1}$ , en el  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  el límite es  $7500 \text{ cm}^{-1}$ . Esto sugiere que en el rango de 200 a 500  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  se está en el límite de una distribución de equilibrio de energía vibracional por intercambio V-V intra o intermolecular durante el pulso. Luego las moléculas excitadas realizan el intercambio de energía intra e intermodo al colisionar con el conjunto de moléculas no-excitadas hasta llegar a una nueva distribución de equilibrio.

Este proceso es mucho más probable que el intercambio entre moléculas excitadas, debido al bajo factor "q", y se manifiesta como un decaimiento

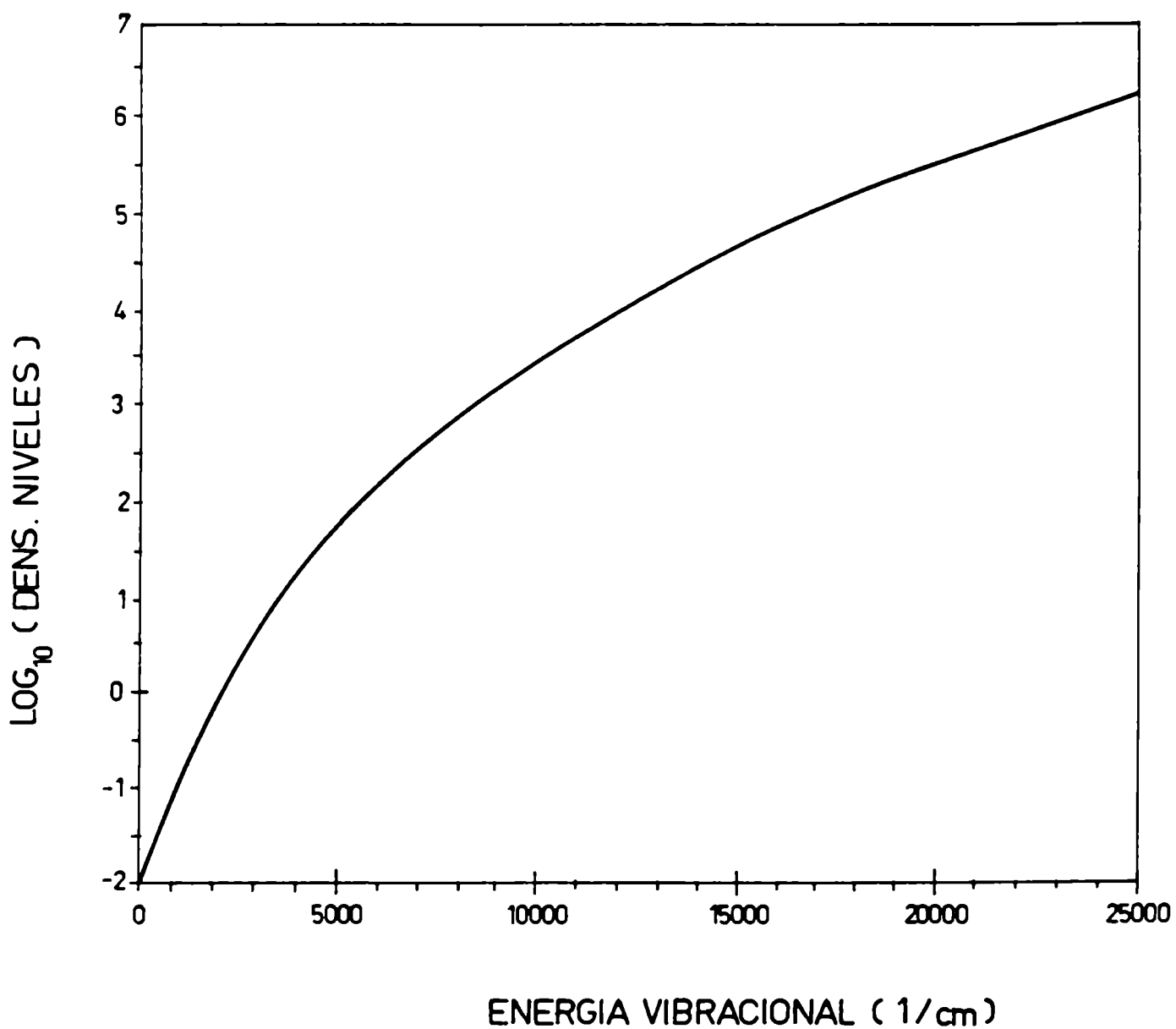


Fig. 6.6. Log<sub>10</sub> del número de niveles por unidad de energía (en cm<sup>-1</sup>) vs. energía vibracional para CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> según Whitten-Rabinovitch [6.14]



exponencial de la señal de fluorescencia, proveniente de los modos  $\nu_1$  y  $\nu_8$ , éste último desde niveles con número cuántico vibracional  $v > 1$  (zona transparente del filtro de  $\text{SF}_6$ ).

El valor del tiempo de decaimiento ( $\tau_{v-v}$ ) puede tomarse como válido en su orden de magnitud, debido a la dispersión de los resultados, que, está directamente ligada a la limitación propia del método de medición.

#### 6.4.2. Relajación Vibración-Traslación

Al intercambiar energía vibracional intra e inter-modo, las moléculas llegan a una distribución de Boltzmann de equilibrio vibracional, a una temperatura vibracional  $T_v$  mayor que la temperatura ambiente. Esta última puede ser calculada, en la aproximación de oscilador armónico, como:

$$\begin{aligned} \text{energía de excitación} = \bar{\mathcal{E}} &= (\bar{\mathcal{E}}^* + \mathcal{E}_0 - E_0) = & (6.8) \\ &= \sum_{i=1}^g \frac{h \nu_i}{\exp(h \nu_i / k T_v) - 1} \end{aligned}$$

donde  $\bar{\mathcal{E}}^*$  es la energía media absorbida por molécula,

calculada como energía total absorbida/ número total de moléculas;  $\xi_0$ , energía vibracional a temperatura ambiente =  $420 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_i$ , frecuencia del modo  $i$  y  $E_0$ , energía del estado fundamental.

Las mediciones de  $\langle n \rangle$  en función de la energía del láser detalladas en el Capítulo IV, permiten calcular  $T_v$ , que puede ser identificada como la temperatura vibracional después del intercambio V-V cuando la relajación vibración-traslación comienza a predominar. Los valores de  $\xi^* + E_0$  y de la temperatura vibracional se encuentran en la Tabla 6.1. Los bajos valores de  $\langle n \rangle$  sugieren que la relajación V-T medida es de desde los primeros niveles de  $\nu_1$ , ya que en el caso del filtro de  $\text{SF}_6$ , supondremos que no se detecta fluorescencia desde el modo  $\nu_8$ .

Como se ha dicho en el caso del  $\text{SF}_6$ , la relajación V-T se realiza por el modo de menor energía ( $\nu_4 = 262 \text{ cm}^{-1}$ ), si el intercambio V-V es muy probable. Esto es razonable, en el caso del  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , ya que el modo  $\nu_1$  después del  $\nu_6$ , es el de frecuencia más alta y hay muchos caminos posibles para el intercambio V-V.

Por lo tanto, la relajación V-T multifotónica analizada en este trabajo puede ser representada por

el modelo descrito en la fig. 6.5.

### 6.4.3. Difusión de masa y transporte de calor

En la discusión sobre difusión de masa y calor en SF<sub>6</sub> (sec. 6.6.3) demostramos que la velocidad de decaimiento de fluorescencia se describe como:

$$\kappa_1^+ \approx - \left[ \left( \lambda \frac{\nu_1^2}{1,42} + D \nu_1^2 / 3 \right) \right] \quad (6.9)$$

donde

$$\nu_1 = \frac{x_1}{a} = \frac{2,4}{1,5} \text{ cm}^{-1}$$

Para CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 Torr):

$$\lambda = \frac{K}{\rho C_p} = 4,7 \times 10^{-3} \sqrt{T^3} \text{ cm}^2/\text{seg} \quad (6.10)$$

$$D = 0,0066 \sqrt{T^3} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

Obtenemos para la velocidad de difusión:

$$\begin{aligned} \kappa_1^+ &\approx -2,56 \left[ \frac{4,7 \times 10^{-3}}{1,42} + \frac{6,6 \times 10^{-3}}{3} \right] \sqrt{T^3} = \\ &= -0,014 \sqrt{T^3} \text{ seg}^{-1} \end{aligned} \quad (6.11)$$

Si calculamos la temperatura cinética ( $T_\infty$ )

después del proceso de relajación V-T, para cada valor de energía láser. siendo el calor específico  $C_v$  a 20°C:

$$C_v = 0.0154 \text{ Kcal/mol}^\circ\text{C}$$

obtenemos las temperaturas  $T_\infty$  de Tabla 6.1.

Si los  $K_{\text{dif}}$  de Tabla 6.1 vs.  $T^{3/2}$  se aproximan por una función lineal, como preve el modelo arriba citado, se obtiene una pendiente A y ordenada al origen B:

$$A = 0,0152 \text{ seg}^{-1}/^\circ\text{K}^{1,5}$$

$$B = 0,06 \times 10^{-4} \text{ } \mu\text{seg}^{-1}$$

Comparando A con el valor teórico (6.11), se puede concluir que la exponencial lenta está de acuerdo con el modelo de difusión descrito en la ref. 5.12.

Las ordenadas al origen de Tabla 5.1 son muy parecidas entre ellas y representan la respuesta en baja frecuencia del amplificador Tektronix que fue fijada en 100 Hz. Comparando con los valores de  $\tau_{\text{rad}}$  nombrados en 5.2 se puede concluir que con este equipamiento no se

pueden medir tiempos de emisión espontánea.

## 6.5. No linealidad de la relajación V-T

### 6.5.1. Intensidad de fluorescencia: relación con la energía total

La intensidad de fluorescencia en el modo  $\nu_i$  depende del tiempo según la expresión:

$$I^{(\nu_i)}(t) \approx \sum_{v=1}^n N_v(t) A_{v \rightarrow v-1}^{(\nu_i)} h\nu_i \quad (6.12)$$

donde  $N_v$  es la población del nivel  $v$ ;  $n$  es el nivel vibracional más alto del modo  $\nu_i$  que está poblado a la energía de excitación de las moléculas;  $A_{v \rightarrow v-1}$ , coeficiente de Einstein para emisión espontánea  $v \rightarrow v-1$ . En la aproximación armónica  $A_{v \rightarrow v-1} = v A_{1 \rightarrow 0}$ , entonces:

$$I^{(\nu_i)}(t) \approx \sum_{v=1}^n N_v(t) A_{1 \rightarrow 0}^{(\nu_i)} v h\nu_i = A_{1 \rightarrow 0}^{(\nu_i)} \mathcal{E}_{\nu_i}(t) \quad (6.13)$$

donde  $\mathcal{E}_{\nu_i}$  es la energía almacenada en el modo

observado  $\nu_1$ .

Si todos los modos se relajan por el modo de energía más baja ( $\nu_4$ ), se puede considerar que la energía total se relajará con una dependencia temporal como la del modo 4

$$\mathcal{E}(t) \sim \mathcal{E}_{\nu_4}(t) \quad (6.14)$$

Si, por otro lado, la energía en el modo  $i$  se relaja a través del modo  $\nu_4$ :

$$\mathcal{E}_i(t) \sim \mathcal{E}_{\nu_4}(t) \quad (6.15)$$

Por lo tanto la intensidad de fluorescencia en el modo observado  $\nu_1$  sigue un comportamiento del tipo:

$$I(t) \simeq \mathcal{E}(t) \simeq \mathcal{E}_{\nu_1}(t) \quad (6.16)$$

La energía  $\mathcal{E}$  acumulada por un conjunto de osciladores armónicos [6.15] se relaja con un tiempo característico dado por:

$$\tau = \frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}_\infty}{\frac{d\mathcal{E}}{dt}} \quad (6.17)$$

donde  $\mathcal{E}_\infty$  es el valor de equilibrio de  $\mathcal{E}$ .

Es conocido el hecho de que los tiempos de relajación dependen de la temperatura cinética  $T$  (Landau-Teller) como también del grado de excitación de las moléculas. Por lo tanto este proceso de relajación puede no ser exponencial y el tiempo de relajación representarse como una expansión en una serie de términos del grado de excitación:

$$\tau = \tau(T) \{1 + \gamma_1 \epsilon + \gamma_2 \epsilon^2 + \dots\} \quad (6.18)$$

#### 6.5.2. Teoría de Landau-Teller: relajación de la energía traslacional por colisiones

Analícemos el modelo del oscilador armónico, y supongamos que se permiten solo transiciones vecinas  $V \rightarrow V + 1$ . Como el elemento de matriz de estas transiciones es proporcional a  $\sqrt{v + 1}$ , las probabilidades de transición por colisión entre estados  $l + i$  e  $i$  son:

$$P_{01} \quad P_{12} : P_{23} = P_{10} : P_{21} : P_{32} \quad = 1 : 2 : 3 \dots$$

o sea

$$P(V \rightarrow V-1; T) = V P(1 \rightarrow 0; T) \quad (6.19)$$

como se deducirá más adelante.

En un sistema de moléculas excitadas vibracionalmente en un baño de un gas monoatómico se pueden plantear las ecuaciones de velocidad de las poblaciones vibracionales, donde intervienen los coeficientes  $P$ . Se demuestra [6.16] que la energía media vibracional  $\langle E_v \rangle$ , calculada a partir de las poblaciones, decae a su valor de equilibrio exponencialmente con un tiempo de relajación independiente de la distribución inicial:

$$\bar{G} = \left\{ \left( 1 - \exp(-\hbar\omega/kT) \right) \rho P(1 \rightarrow 0; T) \right\}^{-1} \quad (6.20)$$

donde  $\rho$  es la densidad del gas;  $E_v = v\hbar\omega$  es la energía del estado  $E_v$ .

La probabilidad de transición  $n \rightarrow m$  por colisión depende de un factor  $E$ , que es la energía transferida al oscilador clásico que no vibra [6.17].

Landau-Teller proponen el caso en el que el tiempo de colisión es grande respecto del periodo de vibración y demuestran:



$$E = B(\omega) \exp\left(-2\omega \frac{l}{v}\right) \quad (6.21)$$

donde  $l$  es una longitud característica que depende del tipo de potencial,  $v$  es la velocidad de la partícula que colisiona. En el caso límite en que  $\frac{\omega l}{v} \gg 1$ ,  $E$  es pequeño y se deduce:

$$\begin{cases} P_{n,n+1} = P_{n+1,n} = (n+1)E \\ P_{n,n+k} = 0 \quad \text{si } |k| > 1 \end{cases} \quad (6.22)$$

La probabilidad de transición promedio sobre la distribución en velocidad de las moléculas, para un potencial de interacción del tipo:  $W(R) \sim \exp(-\alpha R)$  es:

$$\langle P_{n,n+1} \rangle = \langle P_{n+1,n} \rangle = (n+1) Z_{10,\text{vibr}} Z_{\text{trans}} \quad (6.23)$$

donde  $Z$  es función de partición.

Sabemos que:

$$\frac{\langle P_{n,n+1} \rangle}{\langle P_{n+1,n} \rangle} = \frac{X_{n+1,\text{eq}}}{X_{n,\text{eq}}} \quad (6.24)$$

donde  $X$  son poblaciones en una distribución de

equilibrio.

De (6.23) y (6.24) se deduce:

$$P(1 \rightarrow 0) ; T \propto \exp [ - B T^{-1/3} ] \quad (6.25)$$

donde B depende de  $\omega$  y de la masa protónica.

Esta dependencia indica que la velocidad de relajación crece al aumentar la temperatura, lo cual es típico de un régimen adiabático, donde las probabilidades de transición son pequeñas ( $\Delta v = \pm 1$ ).

En [6.16] presentan valores de B para distintos sistemas de  $O_2 - X$  y  $CO_2 - X$  con X distintos gases atómicos; es notable como en algunos casos los valores experimentales difieren de los calculados.

Las probabilidades de relajación vibracional vs.  $T^{-1/3}$  muestran el comportamiento descrito por (6.25) para HCl-He, DCl-He; esto no se cumple, en cambio, para HCl-DCl. En este último caso tienen importancia las fuerzas de largo alcance en colisiones entre moléculas polares.

### 6.5.3. Relajación de la energía de un oscilador anarmónico

La ecuación (6.17) se deduce estrictamente para el modelo de relajación de moléculas como osciladores

armónicos [6.16].

En el caso de relajación de moléculas como osciladores anarmónicos se puede considerar que la ecuación (6.17) es correcta, en primera aproximación [6.15]; pero se vuelve necesaria la corrección del valor de  $\zeta$  como se demostrará a continuación.

Para el oscilador anarmónico la energía del nivel n es:

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2}\right) - \hbar \omega x_e \left(n + \frac{1}{2}\right)^2, \quad x_e = \frac{\hbar \omega}{4D} \quad (6.26)$$

donde D es la energía de disociación.

Se deduce de la fórmula de Landau-Teller (6.23) que:

$$\langle P_{n+1,n} \rangle = (n+1) P_{10} \gamma^n \quad (6.27)$$

con  $\gamma = \exp[4 \chi (\Theta/4D)]$  donde  $\Theta$  es la temperatura vibracional característica  $\left(\frac{\hbar \omega}{k}\right)$  y

$$\chi = [2 \pi^4 \mu k \Theta^2 / \alpha \hbar^2 T]^{1/3}.$$

Planteando las ecuaciones de balance para la población  $X_K$  de moléculas del nivel K ( $\sum X_K = 1$ ):

$$\frac{dx_k}{dt} = P_{k+1,k} x_{k+1} - P_{k,k-1} x_k - P_{k,k+1} x_k + P_{k-1,k} x_{k-1} \quad (6.28)$$

multiplicando por  $K$  y sumando sobre  $K$ , se llega [6.15] a:

$$\zeta/\zeta_0 = \frac{[1 - (e^{\Theta/T} - 1) \sum k x_k]}{[\sum \gamma^k x_k - (\gamma^{-1} e^{\Theta/T} - 1) \sum k \gamma^k x_k]} \quad (6.29)$$

donde  $\zeta_0$  es el valor de  $\zeta$  para el sistema de osciladores armónicos.

Si las moléculas conservan una distribución de Boltzmann con respecto a los niveles y la temperatura vibracional es  $T_v$ , y  $T_v < \frac{\Theta}{\ln \gamma}$  se deduce:

$$\zeta/\zeta_0 = \left[ \frac{(1 - \gamma \exp(-\Theta/T_v))}{(1 - \exp(-\Theta/T_v))} \right]^2 \quad (6.30)$$

Se puede observar en (6.30) que, si  $T_v = 0$ ,  $\zeta = \zeta_0$  y, a medida que crece  $T_v$ , la relación  $\zeta/\zeta_0$  disminuye.

En equilibrio estadístico  $T_v = T$  y el del oscilador anarmónico es siempre menor que el  $\zeta_0$ .

Como  $\gamma = e^{\delta}$  donde  $\delta = 4 \chi(\Theta/4D)$ , (6.30) puede ser escrita como:

$$\zeta = \zeta_0 \left[ 1 - \frac{\varepsilon}{g \hbar \omega} (e^{\delta} - 1) \right]^2 \quad (6.31)$$

donde  $\zeta_0$  es descripta por (6.30) y (6.25) y depende de la temperatura cinética T; g es la multiplicidad de la degeneración del modo de energía  $\hbar\omega$ ;  $\varepsilon$  es la energía vibracional acumulada en el modo, y  $\delta$  es un parámetro que depende de la anarmonicidad y débilmente de la temperatura cinética.

#### 6.5.4. Dependencia con la energía del $\zeta_{\nu-T}$ experimental

La descripción fenomenológica de  $\zeta(\varepsilon)$  (6.18) puede compararse con la expresión (6.31) y, como  $\varepsilon$  es una función del tiempo (t) como la temperatura (T), entonces:

$$\zeta(t) = \zeta_0(T(t)) \left\{ 1 + \gamma_1 \varepsilon(t) + \gamma_2 \varepsilon^2(t) \right\} \quad (6.32)$$

con

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= -2(e^{\delta} - 1) / g \hbar \omega \\ \gamma_2 &= (\gamma_1 / 2)^2 \end{aligned} \quad (6.33)$$

El método interferométrico, que estudia la

variación del índice de refracción que a su vez depende de la temperatura cinética, permite determinar  $T(t)$  y  $\tau(t)$ . Con esta técnica en [5.7] se observó que el tiempo de relajación V-T del  $\text{SF}_6$  ( $< 100 \mu\text{seg}$ ) no variaba hasta más de  $100 \mu\text{seg}$  después de la excitación. Esto se puede explicar si se toma en cuenta que, poco tiempo después del pulso láser,  $T_y$  difiere mucho de  $T$  y la anarmonicidad juega un rol importante; a medida que se produce la relajación V-T, hay un calentamiento del gas, que influye más hacia el final del proceso. Lo mismo fue observado en  $\text{COF}_2$  a presiones menores que 1 Torr [6.18].

En [5.7] fue aplicado con éxito el modelo de relajación del oscilador anarmónico para desexcitación adiabática en  $\text{SF}_6$ , así como también en [6.19] y [6.10].

Tomando en cuenta estos resultados, proponemos investigar si los tiempos de relajación V-T del  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  en función de la energía de excitación, siguen la relación (6.32).

Consideraremos que el decaimiento de la intensidad de fluorescencia del  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  por relajación V-T debido a colisiones  $\text{CF}_2\text{Cl}_2\text{-CF}_2\text{Cl}_2$  sigue la ley de decaimiento de la energía total de las moléculas que, después del intercambio V-V, quedan todas excitadas

vibracionalmente a una temperatura  $T_v$  determinada por la distribución de Boltzmann de la energía entre todos los modos según (6.8). La energía total pasa a traslación a través del modo de frecuencia más bajo ( $\nu_4$ ). Se supondrá  $\zeta_{v-T}$  constante durante la relajación, como en [6.19], y se calculará en el instante inicial cuando la temperatura vibracional  $T_v$  es la calculada de la expresión (6.8), y la cinética, al no producirse calentamiento durante el intercambio V-V, es la ambiente (300°K).

La energía media de excitación  $\xi_0 + \xi^*$ , las  $T_v$  correspondientes y  $\zeta_{v-T}(\epsilon)$  se muestran en la Tabla 6.1. La aproximación de  $\zeta_{v-T}(\epsilon)$  por una función polinómica cuadrática da los siguientes resultados:

$$\begin{aligned}\zeta_0 &= 57 \text{ } \mu\text{seg. Torr} \\ \gamma_1 &= 1,1 \times 10^{-3} \text{ cm} \\ \gamma_2 &= 0,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\end{aligned}$$

y se muestra en la fig. 6.7 junto con los datos experimentales.

Para  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ :  $g = 1$  (no hay degeneración),  $\frac{h\nu}{k} = 375^\circ\text{K}$ .

En el ajuste de la función se tomó como parámetro la anarmonicidad ( $\Delta E$ ), que aparece en  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$

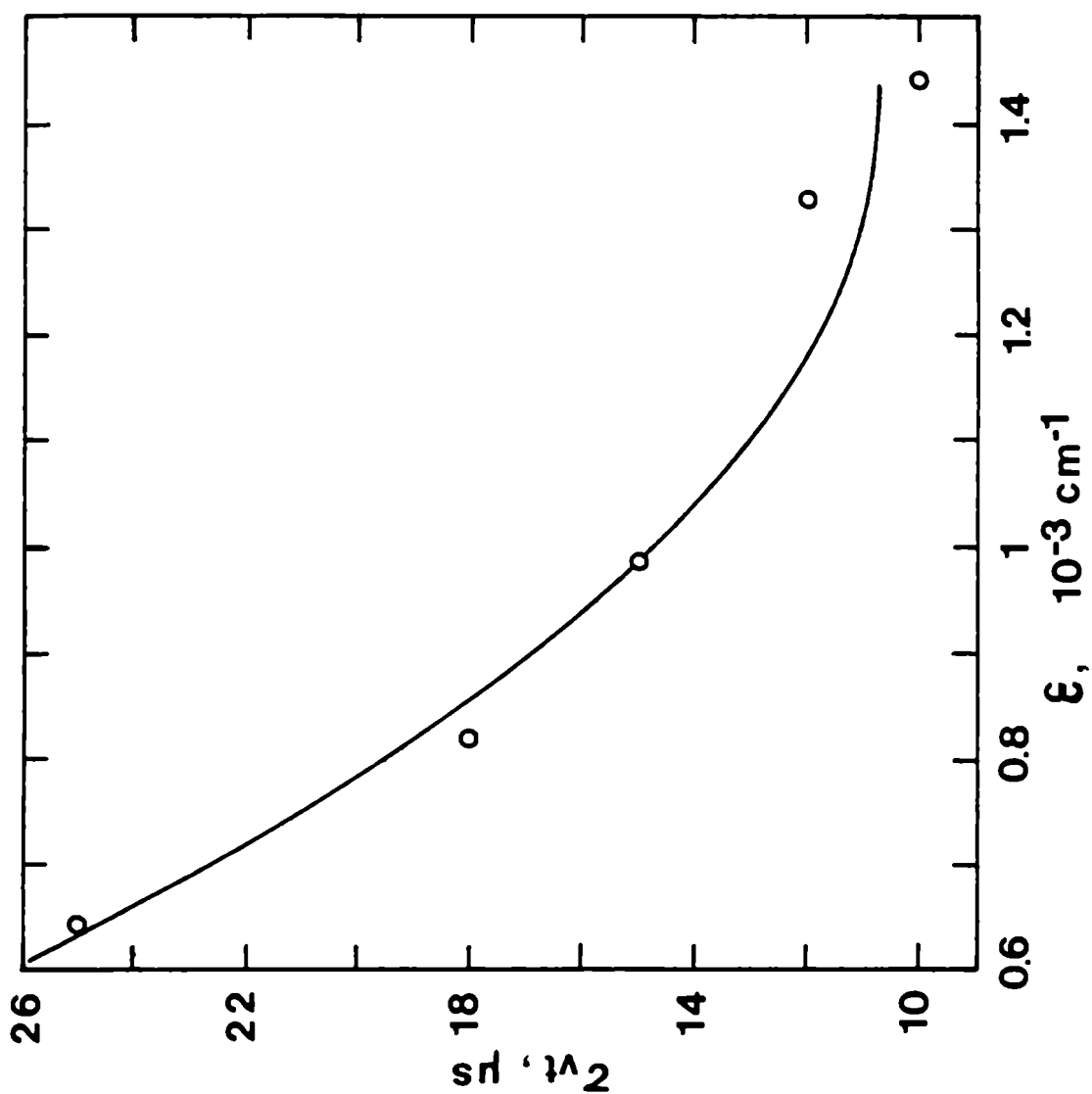


Fig. 6.7.  $\Gamma_{v-T}$  vs. energía de excitación media para  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  excitado con la línea 10P(36) del láser de  $\text{CO}_2$  (filtro de  $\text{SF}_6$ ). La curva es la mejor aproximación por una función cuadrática



a través del factor  $d$  :

$$d = \Delta E \left[ 4 (0,32/x)^{2/3} \left( \mu / T \left( \frac{h\nu}{k} \right) \right)^{1/3} - \frac{1}{T} \right] \quad (6.34)$$

Para el ajuste se consideró la constante  $x$  del  $\text{CH}_4$  [6.12] ya que no se conocía la del  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  y , el mejor ajuste corresponde a  $\Delta E = 2,1 \text{ cm}^{-1}$ , que es del orden de magnitud del determinado con gran error en [2.11].

El  $\tau_0 = 57 \text{ } \mu\text{seg torr}$  está de acuerdo con el valor citado en [6.1], que es  $50 \text{ } \mu\text{seg torr}$  (580 colisiones).

En el caso del filtro gaseoso de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  no se aplica el modelo, ya que la sumatoria que interviene en la expresión de la intensidad de fluorescencia no abarca las transiciones inferiores, que son filtradas en  $\nu_1$  y  $\nu_8$ , y por lo tanto no es válida la expresión (6.12) y sus implicancias.

No obstante, la velocidad de relajación V-T de  $0,053 \text{ useg}^{-1} \text{ Torr}$  es más alta que en el caso de baja excitación ( $0,02 \text{ } \mu\text{seg}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ ), lo cual indica que también en este caso el tiempo de relajación  $\tau_{V-T}$  corresponde a una temperatura  $T_V$  mayor que la de equilibrio a  $t \rightarrow \infty$

**TABLA 6.1: RESUMEN DE DATOS EXPERIMENTALES DE LA  
RELAJACION VIBRACIONAL DEL CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> EXCITADO EN EL MODO  $\nu_8$**

$\phi$ mJ/cm <sup>2</sup>	T [°K]	$\epsilon_0 + \epsilon_1^*$ [cm <sup>-1</sup> ]	T <sub>v(0)</sub> [K]	$\tau_{v-T}$ [μs.Torr]	$\tau_{v-v}$ [μs.Torr]	$\tau_{dif-1}$ [ms.Torr <sup>-1</sup> ]
900	467	1.442	544	10		6
800	449	1.330	521	12		6,8
500	393	987	446	15	0,6	7,7
350	365	820	407	18	0,9	10
200	336	643	363	25	1,5	8,8

#### **6.6. "Corrimiento al rojo": su implicancia en la relajación V-T multifotónica**

Al excitar el  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  con la línea 10P(30) se obtuvo un valor de  $K_{V-T}$   $0,04 \mu\text{seg}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ , constante en el rango de energía entre 500 y 900  $\text{mJ/cm}^2$ , e inferior al obtenido con la 10P(36).

Este resultado es esperable si se toma en cuenta el "corrimiento al rojo" de la EMF y de la disociación, lo cual implica una disminución en la  $T_V$  resultante al excitar con líneas láser de mayor número de onda.

No fue posible en este caso verificar el modelo de relajación del oscilador anarmónico, ya que no fueron posibles medidas de absorción a tan bajos niveles de excitación.

#### **6.7. Fluorescencia del $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ excitado en el modo $\nu_1$**

La experiencia descrita es simétrica a la anterior, en el sentido de que se excita el modo  $\nu_1$  de la molécula, y se observa fluorescencia a través de un filtro que absorbe las primeras transiciones de ese modo. Dado el valor del  $\langle n \rangle$  (Capítulo IV),

análogamente al caso de excitación en  $\nu_8$ , luego del intercambio V-V puede considerarse que se está observando decaimiento de las poblaciones de los niveles vibracionales del otro modo,  $\nu_8$ .

Entonces la discusión de resultados, en lo que respecta a los mecanismos de relajación V-T, es análoga a lo descrito en detalle en la sección 6.5.

Sin embargo la verificación del modelo de relajación del oscilador anarmónico será distinta, ya que no pudo medirse  $\tau_{V-T}$  en función de la energía de excitación, como se ha dicho anteriormente en el Capítulo V.

Si partimos de la hipótesis de que la energía vibracional de la molécula se relaja a traslación a través del modo de energía más bajo, y de que el decaimiento de la fluorescencia representa la relajación de la energía total, el  $K_{V-T}$  obtenido para excitación en  $\nu_1$  y los datos experimentales correspondientes a  $\nu_8$  deberían formar un sistema homogéneo, o sea pertenecer a la misma población.

La velocidad de relajación y la energía media de excitación ( $\bar{\epsilon}$ ) son:

$$K_{V-T} = 0,06 \mu\text{seg}^{-1} \text{ Torr}^{-1}, \quad \bar{\epsilon} = 960 \text{ cm}^{-1}$$

La expresión (6.31) puede linealizarse como:  
 $\sqrt{C_{Y-T}} = a + b\bar{E}$  y se puede aplicar regresión lineal a los puntos experimentales. Para el valor esperado de  $Y = \sqrt{C_{Y-T}}$  correspondiente a un dado  $x$  con  $x = 960 \text{ cm}^{-1}$  la región de confianza es  $Y \pm t_{(n-2)} \hat{S}_Y$  [6.20], donde  $Y$  media de las  $Y_i$ ;  $t_{n-2}$  distribución de Student para  $n-2$  grados de libertad, donde "n" es el número de medidas (6 en nuestro caso).

$$S_{\hat{y}} = S_{y \cdot x} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x - \hat{x})^2}{Q_x}} \quad (6.35)$$

$$\hat{x} : \text{media de las } x_i, Q_x = \sum x^2 - \frac{1}{n} (\sum x)^2$$

$$S_{y \cdot x} = \sqrt{\frac{Q_y - Q_{xy}^2 / Q_x}{n-2}} \quad (6.36)$$

$$Q_y = \sum y^2 - \frac{1}{n} (\sum y)^2$$

$$Q_{xy} = \sum xy - \frac{1}{n} (\sum x)(\sum y)$$

En nuestro caso el cálculo da:

$$S_{yx} = 0,1695$$

Si elegimos  $t_{4; 0,025} = 2,776$  (test unilateral) el intervalo de confianza (I.C.) será:

$$\text{I.C.} = \hat{Y} \pm t_{n-2} S\hat{Y} = 4,25 \pm 0,198$$

Tomando cuadrados de los extremos:

$$16,4 \mu\text{seg} \leq \tau_{V-T} \leq 19,8 \mu\text{seg}$$

Se puede observar que el valor de  $\tau_{V-T}$  obtenido para  $\bar{\epsilon} = 960 \text{ cm}^{-1}$  ( $\tau_{V-T} = 16,6 \mu\text{seg}$ ), excitando  $\nu_1$ , está comprendido dentro de este intervalo con un nivel de significación del 97,5% o sea que todos los datos considerados forman una población homogénea.

De este resultado podemos inferir que la molécula de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  se relaja V-T a través del modo más bajo, aún en el caso de excitación vibracional multifotónica, sea del modo  $\nu_1$  como del  $\nu_8$ .

## 6.8. Conclusiones

Se ha comprobado que la determinación de la energía media absorbida por moléculas en un campo IR intenso por el método calorimétrico es aplicable al  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , bajo ciertas condiciones de energía láser y presión de la muestra. Los resultados obtenidos

permitieron estimar la fracción "q" de moléculas resonantes, cuando la muestra es excitada con el láser sintonizado en los modos  $\nu_1$  y  $\nu_3$  del  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  y, por lo tanto, el número real de fotones absorbidos por molécula. También pudo determinarse el tiempo de llenado del hueco rotacional de una mezcla  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ -Ar.

El método de fluorescencia infrarroja resulta adecuado para la medición de tiempos de relajación de la energía vibracional acumulada por la molécula sometida al campo IR intenso. Los resultados son muy distintos según las propiedades espectroscópicas de cada especie molecular. La señal registrada puede ser aproximada por una suma de dos o tres exponenciales según el caso. Moléculas muy resonantes con el láser y baja anarmonicidad, como el  $\text{SF}_6$ , presentan un "q" alto. El intercambio resonante V-V entre moléculas excitadas compite fuertemente con el intercambio entre moléculas resonantes y no-resonantes y no modifica la distribución de moléculas en los niveles desde los cuales se observa fluorescencia. Por lo tanto, en este caso, no se espera decaimiento de fluorescencia por relajación V-V.

El caso contrario se presenta en el  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , donde el "q" es bajo y el intercambio V-V se realiza con mayor probabilidad entre moléculas calientes y frías,

alterando la distribución de moléculas en los niveles observados por transferencia de energía a otros modos: este fenómeno aparece como decaimiento rápido de la señal de fluorescencia.

La relajación V-T multifotónica parece producirse por el modo de energía más baja, como en el caso de excitación con láser Q-switch, si se toman en cuenta los resultados obtenidos excitando uno u otro modo del  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ . Este fenómeno se manifiesta como una intensidad del modo observado (o población) decreciente en el tiempo.

El acortamiento de los tiempos de relajación V-T multifotónicos respecto de los resultados obtenidos para baja excitación (láser Q-switch u ondas de choque) se puede predecir según el modelo de relajación de la energía de un oscilador anarmónico a una temperatura vibracional  $T_v$ , determinada por la energía media absorbida por la muestra total, que se conserva durante el proceso de intercambio V-V, representado por la exponencial más rápida.

Los tiempos de decaimiento más largos muestran una dependencia con la temperatura cinética propia de los fenómenos de difusión de masa y transporte de calor, como es de esperarse para tiempos del orden del milisegundo.



## BIBLIOGRAFIA

- 1.1. V.S. Letokhov; Non-linear Laser Chemistry, Springer-Verlag, Vol. 22 (1983).
- 1.2. J.G. Black, P. Kolodner, M.J. Shultz, E. Yablonovitch, N. Bloembergen: Phys. Rev. A 19, 704 (1979).
- 1.3. G. Whitten, B.S. Rabinovitch: J. Chem. Phys. 38, 2466 (1963).
- 1.4. R.V. Ambartzumian, N.P. Furzikov, Yu. A. Gorokov, V.S. Letokhov, G.N. Makarov, A.A. Puretzky: Opt. Comm. 18, 517 (1976).
- 1.5. S.S. Alimpiev, V.N. Bagratashvili, N.V. Karlov, V.S. Letokhov, V.V. Lobko, A.A. Makarov, B.G. Sartakov, E.M. Khokhlov, Sov. Phys. JETP Lett 25, 547 (1977).
- 1.6. J.W. Hudgens, J.D. Mc Donald: J. Chem. Phys. 76, 173 (1982).
- 1.7. R.V. Ambartzumian, G.N. Makarov, A.A. Puretzky: Opt. Commun. 34, 81 (1980).
- 1.8. W. Tsay, C. Riley, D.O. Ham: J. Chem. Phys. 70, 3358 (1979).
- 2.1. M.J. Molina, F.S. Rowland: Nature (Londres) 249, 810 (1974).
- 2.2. J.J. Chou, E.R. Grant: J. Chem. Phys. 74, 384 (1981).
- 2.3. V.Yu. Baranov, S.A. Kazakov, V.A. Kuz'menko, S.V. Pigul'skii: Sov. J. Quant. Elect. 14, 1013 (1984).

- 2.4. D.S. King, J.C. Stephenson: Chem. Phys. Lett. 51, 48 (1977).
- 2.5. J.J. Chou, E.R. Grant: J. Chem. Phys. 74, 5679 (1981).
- 2.6. A.S. Sudbo, P.A. Schulz, E.R. Grant, Y.R. Shen, Y.T. Lee: J. Chem. Phys. 70, 912 (1979).
- 2.7. D. Krajnovich, F. Huisken, Z. Zhang, Y.R. Shen, Y.T. Lee: J. Chem. Phys. 77, 5977 (1982).
- 2.8. D.M. Rayner, P.A. Hackett: J. Chem. Phys. 79, 5414 (1983).
- 2.9. V.B. Slezak, J. Caballero, A. Burgos, E. Quel: Chem. Phys. Lett 54, 105 (1978).
- 2.10. E.M. Alonso, A.L. Peuriot, V.B. Slezak: Appl. Phys. B 40, 39 (1986).
- 2.11. S. Giorgianni, A. Gambi, L. Franco, S. Ghersetti: J. of Mol. Spec. 75, 389 (1979).
- 2.12. E.K. Plyler, W.S. Benedict: J. Res. N.B.S. 47, 202 (1951).
- 2.13. G. Baldacchini, S. Marchetti, V. Montelatici: Appl. Phys. B 29, 269 (1982).
- 2.14. O.K. Voitsekhovskaya, Yu.V. Kosichkin, Yu.S. Makushkin, A.I. Nadezhdinskii, E.V. Stepanov, A.Yu. Tischchenko, N.N. Trifonova, V.N. Cherepanov: J. Mol. Spec. 124, 13 (1987).
- 2.15. G. Miller, R.B. Bernstein: J. Am. Chem. Soc. 63, 710

- (1959).
- 2.16. B.D. Green, J.I. Steinfeld: Appl. Opt. 15, 1688 (1976).
- 2.17. L.H. Ngai, R.H. Mann: J. of Mol. Spec. 38, 322 (1971).
- 2.18. O.K. Vitskhovskaya, Yu. V. Kosichkin, Yu.S. Makushkin, A.I. Nadezhdinskii, E.V. Stepanov, A.Yu. Tishchenko, N.N. Trifonova, V.N. Cherepanov: Opt. Spectrosc. (URSS) 60, 717 (1986).
- 2.19. N. Bloembergen, E. Yablonovitch: Phys. Today, Mayo 1978, pág. 23.
- 2.20. V.N. Bagratashvili, V.S. Letokhov, A.A. Makarov, E.A. Ryabov: Multiple Photon Infrared laser photophysics and photochemistry, Harwood Academic Publishers (1985).
- 2.21. G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. II, Van Nostrand Reinhold Company (1966).
- 2.22. C. Bradley Moore: Chemical and Biochemical Applications of Lasers, Vol. III, Academic Press (1977).
- 2.23. T. Shimanouchi: Tables of Molecular vibrational frequencies, Vol. I, NSRDS-NBS (1972).
- 3.1. C.K.N. Patel, W.L. Faust, R.A. McFarlane, Bull. Am. Phys. Soc. 9, 500 (1964).
- 3.2. F. Legay, N. Legay-Sommaire: Comp. Ren. A. Sciences 259, 99 (1964).

- 3.3. G. Moeller, J. Ridgen: Appl. Phys. Lett. 7, 274 (1965).
- 3.4. W. Witteman: Appl. Phys. Lett. 11, 337 (1967).
- 3.5. C. Freed; IEEE J.Q.E., QE-3, 203 (1967).
- 3.6. M. Kovacs, G.Flynn, A. Javan: Appl. Phys. Lett. 8, 62 (1966).
- 3.7. A. Hill: Appl. Phys. Lett. 16, 423 (1970).
- 3.8. A. Beaulieu: Appl. Phys. Lett. 16, 504 (1970).
- 3.9. A.K. La Flamme: Rev. of Sci. Inst. 41, 1578 (1970).
- 3.10. L.A. Newman, R.A. Hart: Laser Focus 23, 80 (Junio 1987).
- 3.11. W. L. Nighan, Phys. Rev. A 2, 1989 (1970).
- 3.12. O. R. Wood, Proc. IEEE 62, 355 (1974).
- 3.13. A.J. Palmer: Appl. Phys. Lett. 25, 133 (1974).
- 3.14. V.M. Borisov, Y.A. Satov, V.V. Sudakov: Sov. J. Quantum Electronics 6, 1343 (1976).
- 3.15. R. Dumanchin, J. Rocca-Serra: C.R.A. Sc. de Paris 269, 916 (1969).
- 3.16. R.V. Babcock, I. Libermann, W.D. Partlow: IEEE J.Q.E., QE-12, 29 (1976).
- 3.17. C.A. Rosito: Comunicación privada sobre diseño y construcción de láseres de CO<sub>2</sub> TEA.
- 3.18. J. Poppi: Trabajo de Seminario para la licenciatura de Ciencias Físicas de la U.B.A. (1977).

- 3.19. T.Y. Chang: Rev. Sc. Instrum. 44, 405 (1973).
- 4.1. V.N. Bagratashvili, I.N. Knyazev, V.S. Letokhov, V.V. Lobko: Opt. Comm. 18, 525 (1976).
- 4.2. D.O. Ham, M. Rothschild: Opt. Lett. 1, 28 (1977).
- 4.3. R. Morrison, E.R. Grant: J. Chem. Phys. 71, 3537 (1979).
- 4.4. V.N. Bagratashvili, I.N. Knyazev, V.S. Letokhov, V.V. Lobko: Opt. Comm. 18, 525 (1976).
- 4.5. E.M. Alonso: Seminario para la Licenciatura en Ciencias Fisicas de la U.B.A. (1984).
- 4.6. Yu.R. Kolomiiskii, V.S. Marchuk, E.A. Ryabov: Sov. J.Q.E. 12, 1139 (1982).
- 4.7. V.N. Bagratashvili, V.S. Dolzhikov, V.S. Letokhov: Sov. Phys. JETP 49 (8) 1979.
- 4.8. R.V. Ambartzumian, Yu. A. Gorokhov, V.S. Letokhov, G.N. Makarov: Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. (Ruso) 17, 91 (1973).
- 4.9. R.V. Ambartzumian, Yu. A. Gorokhov, V.S. Letokhov, G.N. Makarov: Sov. Phys. JETP 42, 993 (1975).
- 4.10. A.V. Nowak, J.L. Lyman: J. Quant. Spec. Rad. Trans. 15, 1945 (1975).
- 4.12. A.R. Slagle, J. Xu, D.W. Setser, J.C. Ferrero: Chem. Phys. Lett. 137, 63 (1987).
- 5.1. I.P. Herman y J.B. Marling: Chem. Phys. Lett. 64, 75 (1979).

- 5.2. R.T. Kung, H.W. Friedman: J. Chem. Phys. 72, 337 (1980).
- 5.3. R. Ambartzumian, V. Letokhov, G. Makarov, A. Poretzky: Zh. Eksp. Teor. Fiz. 74, 2017 (1978).
- 5.4. Yu A. Kudryatsev: Kvantovaya Electron. (Ruso) 7, 1985 (1980).
- 5.5. V.N. Bagratashvili, Yu. G. Vainer, V.S. Doljikov, V.S. Letokhov, A.A. Makarov, L.P. Malyavkin, E.A. Ryabov, E.G. Silkis: Opt. Lett. 6, 148 (1981).
- 5.6. R. Ambartzumian, S. Akhmanov, A. Brodnikovskiy, S. Gladkov, A. Evseev, V. Zadkov, M. Karimov, M. Karoteev y A. Poretzki: Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz (Ruso) 35, 170 (1982).
- 5.7. S. Akhmanov, V. Gordienko, A. Mikheenko, V. Panchenko: JETP Lett 26, 453 (1977).
- 5.8. C. Bradley Moore: Chemical and Biochemical Applications of Lasers, Vol. I pag. 189, Academic Press (1974).
- 5.9. J.F. Bott: Appl. Phys. Lett. 32, 624 (1978).
- 5.10. D.S. Frankel Jr., J.J. Manuccia: Chem. Phys. Lett. 54, 451 (1978).
- 5.11. T. Cottrell y J.C. Mc Coubrey: Molecular Energy Transfer in Gases, Butterworths, (1961).
- 5.12. R.D. Bates, J.T. Knudtson, G.W. Flynn: J. Chem. Phys.

- 57, 4174 (1972).
- 5.13. Calculados a partir de la intensidad de banda absorbida publicada en [5.14].
- 5.14. J. Morcillo, L. Zamorano, J. Heredia: Spectrochimica Acta 22, 1969 (1966).
- 5.15. J.T. Yardley: Introduction to molecular energy transfer, Academic Press (1980).
- 5.16. E.M. Alonso, R.J. D'Angelo, R.J. Diaz, J.M. Garcia, A.L. Peuriot, E.J. Quel, V.B. Slezak: II Encuentro Latinoamericano sobre Láser y Aplicaciones, Rio de Janeiro (1986).
- 5.17. R.J. D'Angelo: Comunicación privada del programa.
- 5.18. P.R. Bevington: Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, Mc Graw Hill (1969).
- 5.19. D.W. Marquardt: J. Soc. Ind. Appl. Math 11, 431 (1963).
- 5.20. E.M. Alonso y R.J. D'Angelo: Comunicación privada del cálculo y programa en Pascal.
- 5.21. H. Taub y D.L. Schilling: Principles of Communication Systems, Mc Graw Hill (1971).
- 5.22. E.M. Alonso, R.J. D'Angelo, A.L. Peuriot, E.J. Quel, V.B. Slezak: Opt. Comm. 68, 265 (1988).
- 5.23. R. Morrison, E. Grant: J. Chem. Phys. 71, 3537 (1979).
- 5.24. D. King, J. Stephenson: J. Am. Chem. Soc. 100, 7151 (1978).

- 6.1. M. Xing-Xiao, X. Zhu-De: Chem. Phys. Lett. 98, 563 (1983).
- 6.2. V.S. Doljikov, Yu. S. Doljikov, V.S. Letokhov, A.A. Makarov, A.L. Malinovsky, E.A. Ryabov: Chem. Phys. 102, 155 (1986).
- 6.3. J.G. Black, P. Kolodner, M.J. Shultz, E. Yablonovitch, N. Bloembergen: Phys. Rev. A 19, 704 (1979).
- 6.4. G. Koren, I. Levin, U.P. Oppenheim: Opt. Comm. 31, 321 (1979).
- 6.5. J. Steinfeld, I. Burak, D. Sutton, A. Nowak: J. Chem. Phys. 52, 5421 (1970).
- 6.6. A. Nowak, J.L. Lyman: J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 15, 945 (1976).
- 6.7. E. Weitz, G. Flynn: J. Chem. Phys. 58, 2781 (1973).
- 6.8. G. Koren, I. Levin, U. Oppenheim: Opt. Comm. 32, 257 (1980).
- 6.9. V.M. Gordienko, A.V. Mikheenko, V. Ya. Panchenko: Sov. J. Quantum Electron. 8, 1013 (1978).
- 6.10. C. D'Ambrosio, R. Bruzzese, A. Ferrigno, S. Solimeno: Opt. Comm. 55, 159 (1985).
- 6.11. G. Koren, I. Levin, M. Dahan, V. Oppenheim: IEEE J. of Q.E. QE-16, 1380 (1980).
- 6.12. J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird: Molecular Theory of gases and liquids, John Wiley (1954).



- 6.13. R.D. Bates, G.W. Flynn, J.T. Knudtson: J. Chem. Phys. 53, 3621 (1970).
- 6.14. A.L. Peuriot: Comunicaci3n Privada.
- 6.15. S.A. Losev, O.P. Shatalov, M.S. Yalovik: Sov. Phys. Doklady 15, 1037 (1971).
- 6.16. A. Ben-Shaul, Y. Haas, K.L. Kompa, R.D. Levine: Lasers and Chemical Change, Serie Springer de Fisico-quimica 10, Springer-Verlag (1981).
- 6.17. E.E. Nikitin: Theory of Elementary Atomic and Molecular Processes in Gases, Oxford University Press (1974).
- 6.18. A. Karbach, C. Sayer, P. Hess: Chem. Phys. 96, 461 (1985).
- 6.19. S.A. Akhmanov, V.M. Gordienko, V.V. Lazarev, A.V. Mikheenko, V. Ya. Panchenko: Sov. Phys. JETP 51, 1087 (1980).
- 6.20. E. Sachs: Estadística Aplicada, Ed. Labor, Barcelona (1978)

*V. Sachs*

*Editor de Quim.*