

Tesis de Posgrado

Excitación multifotónica en el CDF₃ inducida por laser de CO₂

Alonso, Elizabeth Marcela

1990

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

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

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

Cita tipo APA:

Alonso, Elizabeth Marcela. (1990). Excitación multifotónica en el CDF₃ inducida por laser de CO₂. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2295_Alonso.pdf

Cita tipo Chicago:

Alonso, Elizabeth Marcela. "Excitación multifotónica en el CDF₃ inducida por laser de CO₂". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1990.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2295_Alonso.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

EXCITACION MULTIFOTONICA EN EL CDF_3
INDUCIDA POR LASER DE CO_2

Autora

Elizabeth Marcela Alonso

Director de Tesis

Dr. Eduardo J. Quel

Lugar de trabajo:

Centro de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones

Tesis presentada para optar al título de Doctora en Ciencias Físicas

1990

2295
y 2

DIRECTOR DE TESIS: Dr. Eduardo Jaime Quel.

LUGAR DE TRABAJO: CEILAP (Centro de Investigación en Láseres y Aplicaciones), dependiente de CITEFA (Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas de las Fuerzas Armadas) y del CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas).

MESA EXAMINADORA:

INDICE

INTRODUCCION

CAPITULO 1: EXCITACION Y DISOCIACION MULTIFOTONICA DE MOLECULAS POLIATOMICAS POR RADIACION LASER IR

1.1 CONSIDERACIONES GENERALES

1.1.1 REGION DE LOS ESTADOS DISCRETOS

1.1.2 REGION DEL CUASICONTINUO VIBRACIONAL

1.1.3 DISOCIACION DE MOLECULAS ALTAMENTE EXCITADAS

1.2 FORMULACION TEORICA DEL PROBLEMA

1.3 MAGNITUDES FISICAS QUE INTERVIENEN EN LA ABSORCION Y DISOCIACION MULTIFOTONICA

1.4 EFECTO DE LAS COLISIONES

1.4.1 COLISIONES CON UN GAS AGREGADO MONOATOMICO NO ABSORBENTE

1.4.2 COLISIONES ENTRE MOLECULAS

1.5 SELECTIVIDAD ISOTOPICA DE LA DISOCIACION MULTIFOTONICA DE MOLECULAS POLIATOMICAS

CAPITULO 2: LA MOLECULA DE CDF_3

2.1 ELECCION DE LA MOLECULA DE TRABAJO

CAPITULO 3: EL LASER DE CO₂ TEA

3.1	MEDIO ACTIVO	41
3.2	MECANISMOS DE EXCITACION	43
3.3	CONFIGURACION DEL PULSO LASER	45
3.4	CARACTERISTICAS DEL LASER UTILIZADO	47
3.4.1	DISTRIBUCION ESPACIAL DE LA ENERGIA EN EL HAZ	47
3.4.2	PERFIL TEMPORAL DEL HAZ	50

CAPITULO 4: PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

4.1	INTRODUCCION	56
4.2	MEDICIONES DE LA ABSORCION	57
4.2.1	MEDIDAS DE LA ABSORCION POR TRANSMISION	58
4.2.2	MEDIDAS DE LA ABSORCION CON LA TECNICA OPTOACUSTICA	61
4.2.3	OBSERVACIONES ACERCA DE LA REALIZACION DE LA MEDICIONES	68
4.3	MEDICION DE LOS TIEMPOS DE RELAJACION	70
4.3.1	MEDICION DE LA RESPUESTA IMPULSIVA DEL SISTEMA DE DETECCION	74
4.3.2	METODO DE ANALISIS DE LAS SERALES DE FLUORESCENCIA MEDIDAS	75
4.4	MEDICIONES DE DISOCIACION	85
4.4.1	ESPECTROMETRIA INFRARROJA	87
4.4.2	ESPECTROMETRIA DE MASAS	90
4.4.3	MEDICIONES DE LA DISOCIACION UTILIZANDO LA TECNICA DE FLUORESCENCIA INFRARROJA	91

CAPITULO 5: RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.1	MEDICIONES DE ABSORCION	95
5.1.1	MEDICIONES EN CDF_3 PURO	95
5.1.2	MEDICIONES EN MEZCLAS DE CDF_3 CON DISTINTOS GASES AGREGADOS	101
5.2	MEDICIONES DE LOS TIEMPOS DE RELAJACION VIBRACIONAL POR COLISIONES	110
5.2.1	TIEMPOS DE RELAJACION COLISIONAL DEL CDF_3 PURO	110
5.2.2	MEDICIONES EN MEZCLAS CON He, Ne, Ar, Xe y CHF_3	128
5.3	MEDICIONES DE DISOCIACION	136
5.3.1	MEDICIONES EN CDF_3 PURO	136
5.3.2	MEDICIONES DE DISOCIACION EN PRESENCIA DE AR	143
5.3.3	MEDICIONES DE DISOCIACION EN PRESENCIA DE CHF_3	146
5.3.4	SELECTIVIDAD ISOTOPICA	150

CAPITULO 6: FORMULACION TEORICA DEL PROCESO DE INTERACCION RESONANTE ENTRE CAMPOS IR MONOCROMATICOS Y MOLECULAS POLIATOMICAS

6.1	INTRODUCCION	161
6.2	APROXIMACION DIPOLAR ELECTRICA	161

6.3	ECUACION DE SCHROEDINGER EN LA APROXIMACION DIPOLAR ELECTRICA	166
6.4	APROXIMACION DE ONDA ROTANTE: SOLUCION DE RABI	169
6.5	MODELO UTILIZADO PARA EL ANALISIS DE LOS DATOS EXPERIMENTALES	172
6.6	VENTAJAS Y LIMITACIONES DEL MODELO UTILIZADO	178

CAPITULO 7: MODELADO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

7.1	EFFECTOS QUE SE INCLUYEN EN EL SISTEMA DE ECUACIONES DE VELOCIDAD (SEV)	181
7.1.1	FRACCIONAMIENTO ROTACIONAL	181
7.1.2	FRACCIONAMIENTO ANARMONICO	182
7.1.3	RELAJACION ROTACIONAL, TRANSICIONES COLISIONALES Y DESACTIVACION V-T	183
7.2	CALCULO DE LOS PARAMETROS QUE INTERVIENEN EN EL SEV	185
7.2.1	DENSIDAD DE ESTADOS VIBRACIONALES Y CONSTANTES DE VELOCIDAD DE DISOCIACION DEL CDF ₃	185
7.2.2	PROCESOS COLISIONALES	185
7.2.3	MODELO DE LA SECCION EFICAZ DE ABSORCION MICROSCOPICA	186
7.3	RESULTADOS NUMERICOS	187
7.3.1	MODELADO DE LA ABSORCION MULTIFOTONICA IR DEL CDF ₃	190
7.3.2	MODELADO DE LA DISOCIACION MULTIFOTONICA DEL CDF ₃	195

7.3.3	MODELADO DE LOS PROCESOS DE RELAJACION COLISIONAL DEL CDF_3 ALTAMENTE EXCITADO	198
7.3.4	MODELADO DE LA ABSORCION Y DE LA DISOCIACION MULTIFOTONICA DEL CDF_3 EN PRESENCIA DE GASES NO REACTIVOS	203
	CAPITULO 8: CONCLUSIONES	210
	BIBLIOGRAFIA	217
	AGRADECIMIENTOS	226

INTRODUCCION

La física molecular ha experimentado un renacimiento en las últimas dos décadas debido a la invención del láser que ha permitido alcanzar regímenes de dinámica molecular hasta ese momento inaccesibles. La importancia de estos estudios radica en la potencialidad de sus aplicaciones desde el punto de vista económico.

Antes del desarrollo de los láseres infrarrojos los estudios efectuados estaban vinculados principalmente con la excitación de estados electrónicos atómicos o moleculares. La posibilidad de conjugar alta intensidad en el infrarrojo y monocromaticidad permitió lograr excitar selectivamente moléculas a niveles vibracionales altos en el estado electrónico fundamental. Una de las aplicaciones más promisorias es la separación de isótopos por láser, técnica que está actualmente siendo utilizada, en los E.E.U.U., Canadá, U.R.S.S., Suiza y Japón entre otros países.

Los estudios vinculados a esta técnica comenzaron en 1964, simultáneamente con el desarrollo de los primeros láseres. G.A. Askarian et al. [1] y F.V. Bunkin et al. [2] estudiaron teóricamente la posibilidad de excitar una molécula diatómica a niveles vibracionales altos mediante la absorción de un gran número de fotones IR, teniendo en cuenta la anarmonicidad vibracional. De acuerdo a sus cálculos, para disociar una molécula diatómica, la intensidad de la radiación debía ser del orden de 10^{11} w/cm². Sin embargo, aún ahora que estas intensidades son posibles focalizando láseres de alta

potencia, es imposible obtener la disociación multifotónica de moléculas diatómicas.

A partir del desarrollo de los láseres de CO₂, cuya banda de emisión se encuentra entre 9 y 11 μm, comenzaron a efectuarse estudios experimentales sobre la acción de la radiación infrarroja (IR) sobre diferentes sistemas moleculares. En 1966, C. Bordé et al [3] observaron la luminiscencia visible de gases de amoníaco y de sus productos de disociación. En estas experiencias se irradiaron muestras gaseosas de NH₃ con un láser de CO₂ sintonizado en una de las líneas vibro-rotacionales de absorción de la molécula. Al utilizarse una fuente de excitación continua, las colisiones tuvieron un papel preponderante en las experiencias dado que producían el calentamiento térmico molecular, enmascarando muchos aspectos del proceso a estudiar.

El desarrollo de láseres pulsados de CO₂ de alta potencia a presión atmosférica usando descargas eléctricas transversales (láseres de CO₂ TEA) hizo factible el estudio del efecto de la radiación IR pulsada muy intensa (10^6 a 10^9 W/cm²) sobre los sistemas moleculares.

En 1971 N.R. Isenor y M.C. Richardson [4,5] observaron la luminiscencia visible de algunos gases moleculares (NH₃, SiF₄, CF₂Cl₂), al irradiarlos con un láser de CO₂ TEA focalizado. El estudio del espectro de fluorescencia reveló que ésta provenía de los productos de disociación molecular que quedaban

electrónicamente excitados. A partir de 1972, V.S. Letokhov et al. [6,7] efectuaron un estudio detallado de la fluorescencia visible emitida por muestras de NH_3 y de $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$, al ser irradiadas con un láser de CO_2 TEA. En todos los casos se observó que la luminiscencia aparecía sin ningún retardo apreciable con respecto al pulso láser. De esta forma se demostró que la disociación molecular ocurría a una velocidad mucho mayor que la de relajación de la energía absorbida a energía traslacional, indicando la naturaleza no térmica del proceso. Además, como algunas experiencias fueron realizadas a baja presión, evitando de esta forma las colisiones moleculares durante el pulso láser, se concluyó que éstas no eran las responsables del fenómeno observado.

La conclusión de estos trabajos fue que la disociación ocurría por la múltiple absorción de fotones infrarrojos por parte de moléculas poliatómicas aisladas. En forma inmediata se vislumbró la factibilidad de separar isótopos utilizando este fenómeno. Fue así como, a partir de 1975, comenzaron a publicarse los primeros trabajos experimentales de separación de isótopos con láseres IR [8-10].

Los resultados altamente satisfactorios obtenidos en la disociación isotópicamente selectiva del BCl_3 [10] y del SF_6 [8], generaron el interés de muchos investigadores, tanto teóricos como experimentales, en esta nueva disciplina: la fotofísica del estado electrónico fundamental, no sólo con el objeto de optimizar el proceso de separación isotópica, sino

también para comprender algunos aspectos no triviales del mismo.

En la actualidad, el interés de los investigadores se centra en el estudio del mecanismo por el cual una molécula poliatómica aislada puede absorber muchos fotones de la misma frecuencia venciendo la anarmonicidad vibracional, tanto desde el punto de vista teórico como del experimental. El estudio de este proceso es importante desde el punto de vista de la separación isotópica, pero también resulta interesante para elucidar aspectos, hasta el momento desconocidos, sobre los procesos de transferencia de energía entre moléculas vibracionalmente excitadas.

En este trabajo se presenta un estudio de los procesos de absorción y de disociación multifotónica del trifluorometano deuterado (CDF_3) en base a datos obtenidos experimentalmente, ya sea en muestras puras o en mezclas con distintos gases, variando las condiciones experimentales de forma tal de optimizar los parámetros del proceso de excitación y disociación multifotónica (frecuencia y fluencia del láser, presión de la muestra, etc.). Dado que esta molécula es susceptible de ser utilizada para la obtención de agua pesada se ha estudiado el efecto de las colisiones, con la molécula hidrogenada y con diferentes gases inertes, con el objeto de evaluar los procesos de transferencia de energía. Los resultados experimentales de absorción y de disociación se compararon con los obtenidos mediante un modelo teórico de

ecuaciones de velocidad, encontrándose una buena concordancia entre ambos.

Un modelo semicuantitativo del proceso de excitación multifotónica se expone brevemente en el Capítulo 1; algunos datos y características de la molécula de CDF_3 se resumen en el Capítulo 2, mientras que el láser de CO_2 TEA, fuente de excitación molecular, es objeto de una breve discusión en el Capítulo 3.

En los Capítulos 4 y 5 se presentan, respectivamente, los métodos y resultados experimentales, desarrollándose un resumen de la formulación teórica del proceso de excitación y de disociación multifotónica IR en el Capítulo 6. Los resultados obtenidos del modelado teórico y su comparación con los datos experimentales se discuten en el Capítulo 7.

El resumen de las conclusiones se presenta finalmente en el Capítulo 8.

CAPITULO 1

EXCITACION Y DISOCIACION MULTIFOTONICA DE MOLECULAS

POLIATOMICAS POR RADIACION LASER IR

1.1 CONSIDERACIONES GENERALES

La descripción teórica de los procesos de absorción y de disociación multifotónica de moléculas poliatómicas en un campo IR intenso no puede realizarse en forma rigurosa ya que no se cuenta con información espectroscópica suficiente de los niveles excitados y de las transiciones entre ellos.

Existe, sin embargo, un modelo semi-cuantitativo simple, desarrollado gradualmente como resultado del aporte de numerosos investigadores [11-13], que ayuda a comprender las características básicas de un proceso complicado como es la interacción de un campo electromagnético con un sistema cuántico de muchos grados de libertad. En este modelo, el esquema de niveles vibracionales de una molécula poliatómica (Figura 1.1) puede dividirse en cuatro regiones.

La primera región, llamada de los estados discretos, está caracterizada por una baja densidad de niveles vibracionales. La absorción en esta región ocurre sólo cuando se cumple la condición de resonancia entre la energía de los fotones IR y la separación de los niveles de energía de la molécula. La excitación molecular a través de esta zona se efectúa, a pesar de la anarmonicidad de las vibraciones, debido a la existencia de diversos mecanismos de compensación (detallados en 1.1.1).

Cuando la molécula es excitada a niveles vibracionales más altos (en general por encima del 3° o 4° nivel) el número

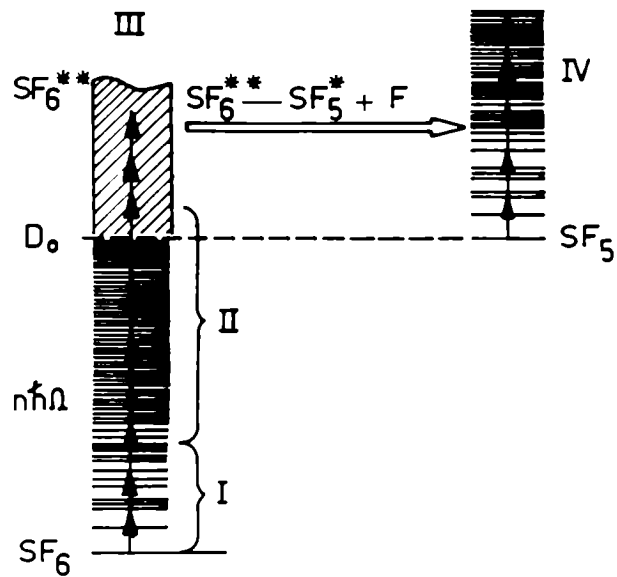


Figura 1.1

Modelo para el proceso de disociación de una molécula poliatómica típica (SF_6) en un campo IR intenso.

Etapa I: Excitación resonante de los primeros niveles vibracionales

Etapa II: Cuasicontínuo vibracional

Etapa III: Decaimiento unimolecular de las moléculas excitadas arriba del límite de disociación

Etapa IV: Excitación subsiguiente y disociación de los productos primarios de disociación

de transiciones entre niveles vibracionales crece rápidamente por la alta densidad de niveles que tiene una molécula poliatómica. En esta zona, denominada cuasicontínuo vibracional, una molécula puede llegar a acumular una energía comparable a la energía de disociación. Esta, estará distribuida entre muchos grados de libertad, y, numerosas combinaciones de sobretonos pueden participar en la absorción en el cuasicontínuo. Por lo tanto, el espectro de transiciones vibracionales entre estados altamente excitados no tiene las características resonantes de la absorción en los estados discretos, sino que sus características espectrales son de banda más ancha y comparativamente más débil. Si la intensidad del pulso IR es suficientemente alta, una molécula poliatómica podrá subir por esta "escalera vibracional" aún cuando la sección eficaz de absorción de las transiciones sea pequeña.

La tercera etapa del proceso es la descomposición de la molécula excitada en sus niveles vibracionales por encima del nivel de disociación. Al disociarse, la molécula altamente excitada transfiere parte de su energía vibracional a sus fragmentos. Si uno de ellos es poliatómico puede participar a su vez en la absorción multifotónica y disociarse produciendo fragmentos más simples. Ello es posible si la resonancia entre alguna ligadura del mismo y el campo IR se conserva o si la energía transferida al fragmento poliatómico es suficiente para dejarlo excitado en su cuasicontínuo vibracional.

La disociación de los fragmentos constituye la cuarta

etapa posible en la excitación de una molécula poliatómica en un campo IR intenso.

1.1.1 REGION DE LOS ESTADOS DISCRETOS

Su nombre proviene de la baja densidad de estados que en ella se encuentran y está caracterizada por la absorción selectiva y resonante.

Cuando se excita un modo vibracional de una molécula, en principio ésta podría acumular suficiente energía como para disociarse sólo si se conserva la condición de resonancia entre las transiciones vibracionales y el campo eléctrico IR. Si bien la absorción del primer fotón está garantizada debido a la sintonización del láser con la transición $|V=1\rangle \leftarrow |V=0\rangle$ del modo vibracional excitado, la condición de resonancia ya no es válida para la segunda transición debido a la anarmonicidad vibracional, que provoca que los niveles se encuentren más próximos a medida que aumenta el número cuántico vibracional del modo excitado. Sin embargo, en campos de intensidad moderada (10^6 a 10^8 W/cm²), una molécula poliatómica puede ser excitada a niveles vibracionales altos y disociarse a pesar de la anarmonicidad de las vibraciones [14,15].

Aún cuando no exista una verdadera compensación del corrimiento anarmónico para ninguna de las transiciones más

bajas, puede ocurrir la absorción simultánea de dos o más fotones a través de niveles intermedios cerca de resonancia, con lo que tiene lugar una verdadera transición multifotónica [16,17].

Se han propuesto distintos mecanismos que permiten explicar cómo una molécula poliatómica puede, a pesar de la anarmonicidad vibracional, absorber suficientes fotones IR para llegar al nivel de disociación:

Compensación de la anarmonicidad por cambios en la energía rotacional

El espectro de absorción IR de una molécula poliatómica en fase gaseosa presenta una subestructura en las bandas de absorción vibracional debida a los cambios de energía rotacional que acompañan las transiciones vibracionales. Es factible, por lo tanto, compensar la anarmonicidad vibracional mediante la coincidencia de la frecuencia del láser con la frecuencia de sucesivas transiciones vibro-rotacionales, cumpliéndose las reglas de selección para el momento angular rotacional ($\Delta J = 0, \pm 1$) [18].

- *Ensanchamiento y corrimiento por potencia de los niveles de energía molecular debido a la interacción con el campo electromagnético del láser*

En un campo resonante, el ensanchamiento por potencia de

las transiciones está dado por:

$$\Delta\omega_{en} = \vec{\mu} \cdot \vec{E} / \hbar \quad [1.1]$$

donde $\vec{\mu}$ es el elemento de matriz de la transición dipolar eléctrica, \vec{E} es la amplitud del campo eléctrico y \hbar está relacionado con la constante de Planck a través de $\hbar = h / 2\pi$.

El corrimiento anarmónico de la transición $|v\rangle \leftarrow |v-1\rangle$ referido a la frecuencia de la transición $|1\rangle \leftarrow |0\rangle$ del modo vibracional i es:

$$\Delta\omega_{an} = 2 X_{ij} \cdot \omega_j (v - 1) \quad [1.2]$$

donde X_{ij} , ω_j y v son las constantes de acoplamiento anarmónico, la frecuencia y el número cuántico vibracional del modo i respectivamente.

La intensidad de campo requerida para que haya compensación de la anarmonicidad es entonces:

$$I = \frac{c}{8\pi} \left[\frac{\hbar \Delta\omega_{an}}{|\vec{\mu}|} \right]^2 \quad [1.3]$$

donde c es la velocidad de la luz.

De acuerdo con [1.3], la intensidad de campo necesaria para compensar la anarmonicidad, para todas las transiciones

hasta el límite de disociación, es del orden de 10^{11} W/cm², obteniéndose sin embargo, disociación en la mayoría de las moléculas poliatómicas a intensidades no mayores que 10^8 W/cm² [19,20]. Esto significa que el ensanchamiento por potencia sólo podría compensar la anarmonicidad de los niveles vibracionales más bajos.

- Desdoblamiento anarmónico de los niveles vibracionales degenerados excitados

C.D. Cantrell y H.W. Galbraith [21,22] observaron la existencia de desdoblamientos anarmónicos en estados vibracionales degenerados excitados que podrían compensar la anarmonicidad de las transiciones vibracionales más bajas.

- Interacción de Coriolis

La inclusión en el Hamiltoniano molecular de la interacción vibración-rotación produce el desdoblamiento de los modos vibracionales degenerados. Este efecto podría compensar la anarmonicidad, dado que la excitación de niveles vibracionales degenerados siempre provee algún momento angular [23].

1.1.2 REGION DEL CUASICONTINUO VIBRACIONAL

El cuasicontínuo vibracional es el resultado de una gran

densidad de niveles en las moléculas de más de tres átomos, situación típica en sistemas cuánticos de muchos grados de libertad [24]. La interacción anarmónica entre los distintos modos vibracionales tiene un papel preponderante en esta región pues acopla el modo excitado con el resto de los modos vibracionales. Esto implica la imposibilidad de localizar la energía depositada en la molécula dentro de un modo vibracional específico.

Es en esta etapa de la excitación multifotónica donde se pierde la selectividad intramolecular ya que, al distribuirse la energía entre los distintos modos normales de vibración, la excitación no seguirá por el modo elegido. Sólo puede conservarse la selectividad por modo si la velocidad de la excitación es mayor que la de relajación interna de la energía (del orden de los picosegundos).

Si bien la frontera entre la región de los niveles discretos y el cuasicontínuo vibracional no puede definirse en forma rigurosa, una estimación del comienzo del cuasicontínuo está dada por la condición [13]:

$$\omega_L > \rho(E)^{-1} \quad [1.4]$$

donde ω_L es el ancho de línea del láser y $\rho(E)$ es la densidad de niveles vibracionales.

Es decir que, cuando el ancho de línea del láser supera

el espaciamiento entre niveles vibracionales, desaparecen las restricciones para la absorción de energía dado que siempre existirá un nivel resonante con la frecuencia del láser debido a la alta densidad de niveles vibracionales.

La primera prueba experimental directa de la existencia del cuasicontínuo vibracional de moléculas poliatómicas se obtuvo por experiencias de disociación en campos IR de dos frecuencias [26,27]. En estos trabajos, un campo relativamente débil de frecuencia resonante con los niveles discretos del modo ν_3 del SF_6 excita las moléculas desde el estado fundamental al cuasicontínuo. Su intensidad fue elegida de forma tal que no produjera disociación. El otro campo, de intensidad mayor y frecuencia no resonante con las moléculas no excitadas, se utilizó para la disociación. La observación directa de disociación permitió concluir que la condición de resonancia, una vez superados los niveles más bajos, dejaba de ser crítica y que la disociación no ocurría por excitación directa del modo resonante con la frecuencia del primer láser, sino que intervenían combinaciones de distintos modos normales de vibración.

1.1.3 DISOCIACION DE MOLECULAS ALTAMENTE EXCITADAS

Una molécula, después de absorber múltiples fotones IR, tiene suficiente energía vibracional como para participar en diferentes conversiones fotoquímicas sin colisionar. Entre los

distintos procesos unimoleculares, uno de los más estudiados es la disociación multifotónica de moléculas poliatómicas [28].

La energía absorbida por las moléculas en los primeros niveles discretos se redistribuye entre todos los modos vibracionales a través del intercambio vibración-vibración (V-V) en el cuasicontínuo vibracional. Es decir que la energía absorbida por una molécula puede exceder considerablemente la energía de disociación del modo excitado antes de producirse la ruptura de la ligadura, pudiendo requerirse una energía bastante mayor para la fragmentación de la molécula que la que se necesitaría si la excitación se mantuviera dentro del modo elegido [29].

En la zona de disociación las velocidades de bombeo óptico y de disociación compiten; esta competencia determina el contenido energético de las moléculas y sus productos de disociación.

1.2 FORMULACION TEORICA DEL PROBLEMA

El problema de la interacción radiación-materia se reduce a resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$\hbar \dot{|\Psi\rangle} = H |\Psi\rangle \quad [1.5]$$

donde H es el Hamiltoniano del sistema onda electromagnética-materia. Puede considerarse que el campo electromagnético perturba el sistema molecular de forma tal que:

$$H = H_0 + H_1 \quad [1.6]$$

donde H_0 es el Hamiltoniano molecular y H_1 es el de perturbación. Para H_1 puede utilizarse la aproximación dipolar eléctrica si la longitud de onda de la radiación es mucho mayor que el tamaño de las moléculas (en los problemas de excitación multifotónica IR esta condición se cumple dado que $\lambda = 10 \mu\text{m}$).

Si bien el problema del Hamiltoniano dependiente del tiempo puede llevarse a uno independiente del tiempo mediante la aproximación de onda rotante, la solución analítica del problema continúa siendo muy complicada, quedando restringida a un número muy limitado de niveles. Por ejemplo, la resolución de la ecuación de Schrödinger para una molécula pequeña de tres átomos, sobrepasaría la capacidad de cálculo de muchas computadoras debido al gran número de niveles vibracionales a considerar y a los tamaños de las matrices de transición involucradas. Por este motivo se han desarrollado distintos modelos para simplificar el problema.

Uno de ellos, el modelo de las dos escaleras vibracionales [30,32], considera, por un lado, el modo vibracional bombeado ópticamente por el láser y, por otro

lado, los demás modos que actúan como un baño térmico. En este modelo se considera que la absorción en los estados discretos es coherente, pudiendo de esta forma reproducirse los comportamientos no lineales observados (que se reflejan en dependencias de tipo I^n , para $n > 2$, en los procesos de absorción y disociación), mientras que en la zona del cuasicontínuo vibracional se supone que hay absorción incoherente, aplicándose la Regla de Oro de Fermi. Las velocidades de reacción se calculan aplicando la teoría estadística RRKM.

El modelo mecánico-estadístico desarrollado por Quack [33-34], considera una absorción secuencial de fotones y establece que cada nivel de excitación, de ancho de banda finito, contiene muchos autoestados vibracionales, reduciéndose el problema a la resolución de un sistema de ecuaciones que describen la evolución de las poblaciones de estos niveles en función del tiempo. En este modelo se resuelve, además, la transición entre los niveles discretos y el cuasicontínuo vibracional.

Un tercer modelo, de naturaleza estadística [35-37], se basa en la división del espacio de energía vibracional en niveles equiespaciados, con una degeneración proporcional a la densidad de estados a esa energía. El problema se reduce a la resolución de un conjunto de ecuaciones de velocidad que describen la evolución de las poblaciones de estos niveles, teniendo en cuenta la absorción y emisión estimulada, la

relajación rotacional y las desactivaciones vibracionales. Como este modelo está basado en la validez de la Regla de Oro de Fermi, sólo es adecuado para describir las transiciones en el cuasicontínuo vibracional, donde la energía se halla distribuida entre todos los modos vibracionales. A priori, esto implicaría que solamente es aplicable para moléculas grandes excitadas con radiación muy intensa, pero se ha probado que, para moléculas pequeñas como el CDF_3 , puede utilizarse si se considera la fracción real de moléculas que interactúa con la radiación infrarroja [36-37].

1.3 MAGNITUDES FÍSICAS QUE INTERVIENEN EN LA ABSORCIÓN Y DISOCIACIÓN MULTIFOTÓNICA

El proceso de excitación y disociación multifotónica puede caracterizarse por la energía media absorbida por molécula (o el número medio de fotones absorbidos por molécula) y el rendimiento de la disociación.

La energía depositada en la molécula por el pulso láser será, en general, diferente para cada molécula del ensemble. Por este motivo es conveniente referirse a una función de distribución de la energía producida por la radiación. La energía media absorbida será la media de esta función, mientras que sólo las moléculas que estén en la cola de la función, con energía mayor que la de activación, tienen una probabilidad finita de disociarse. Es decir, las mediciones

del rendimiento de la disociación permiten estimar la fracción de moléculas excitadas por encima del umbral de disociación.

En realidad no todas las moléculas participan en el proceso de absorción multifotónica. Las moléculas en el estado vibracional fundamental se encuentran distribuidas en los distintos niveles rotacionales de acuerdo a una distribución de Boltzmann a temperatura ambiente. Sólo una cierta fracción de moléculas están en los niveles rotacionales J para los cuales la transición $|V=1\rangle \leftarrow |V=0\rangle$ es resonante. Si se aumenta la intensidad del campo de radiación es posible aumentar la fracción de moléculas involucradas en el proceso de absorción debido al ensanchamiento por potencia de las transiciones. Este proceso se encuentra limitado dado que, si la velocidad de excitación es mayor que la de relajación rotacional, el nivel superior de la transición se llena y el inferior se vacía y sólo es posible una excitación posterior si por relajación rotacional el nivel inferior vuelve a poblarse y el superior se vacía (Figura 1.2).

Por lo tanto, la energía absorbida por las moléculas (E_{vib}) debe cumplir con la condición:

$$\frac{d}{dt}E_{vib} = \frac{\hbar\omega}{2} \frac{q}{\tau_{rot}} \quad [1.7]$$

siendo q la fracción de moléculas que interactúan con la radiación y τ_{rot} el tiempo de relajación rotacional.

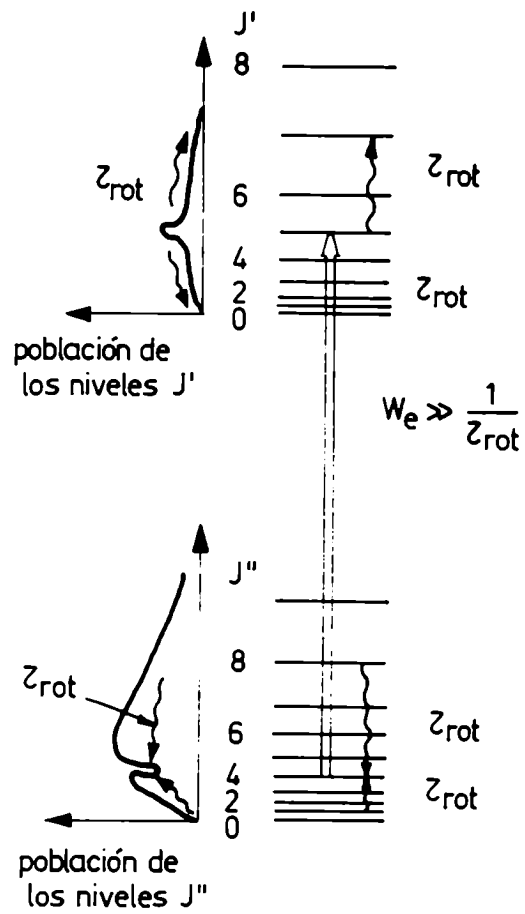


Figura 1.2

Relajación del cuello de botella rotacional (rotational bottleneck) en la excitación de un modo vibracional.

Esta limitación de la velocidad de excitación vibracional debido a la velocidad finita de relajación rotacional fue llamada por Letokhov [38] "cuello de botella rotacional" (rotational bottleneck).

Un modo de aumentar la velocidad de relajación rotacional es aumentar la presión del gas absorbente o agregar un gas no reactivo que aumente el número de colisiones durante el pulso láser.

1.4 EFECTO DE LAS COLISIONES

La optimización del proceso de separación de isótopos por láser requiere un conocimiento profundo de los efectos de las colisiones, dado que, para que sea económicamente viable es deseable trabajar en un régimen de alta presión en el cual, aún cuando se utilicen láseres de pulsos cortos, no siempre pueden desprejarse las colisiones. Estas producen efectos positivos y negativos en el proceso de excitación y disociación multifotónica.

Las colisiones pueden clasificarse, de acuerdo a las condiciones experimentales de trabajo, en dos tipos:

-Colisiones con un gas agregado no absorbente, pudiendo éste ser monoatómico o poliatómico

-Colisiones entre las moléculas del gas absorbente

1.4.1 COLISIONES CON UN GAS AGREGADO MONOATOMICO NO ABSORBENTE

En las colisiones con un gas monoatómico no absorbente pueden ocurrir distintos procesos de relajación. Por un lado, el estado rotacional de las moléculas en el nivel vibracional fundamental o excitado puede ser alterado por las colisiones. Esto hace que no varíe en forma significativa la energía molecular, pero ocasiona que más moléculas intervengan en el proceso de excitación porque aumenta la velocidad de relajación rotacional (ver Figura 1.2).

Por otra parte, el estado vibracional de las moléculas puede cambiar en las colisiones y la energía puede transferirse a otros grados de libertad de la molécula o del gas agregado. En contraste con la relajación rotacional, la desactivación vibración-rototraslación (V-R/T) disminuye la energía vibracional de la molécula excitada ocasionando un efecto negativo en el proceso de excitación multifotónica.

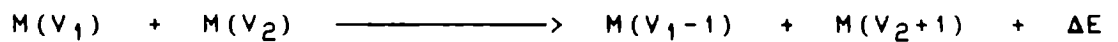
Si inicialmente la fracción de moléculas que interactúa con la radiación IR es muy grande ($qx1$), el agregado de un gas no reactivo sólo ocasionará que se acelere la desactivación vibracional de las moléculas.

La contribución de cada proceso de relajación depende de varios factores: de las condiciones de la excitación, de la

molécula excitada y del tipo y presión del gas agregado.

1.4.2 COLISIONES ENTRE MOLECULAS

En las colisiones entre moléculas tienen lugar los mismos procesos descritos en el párrafo anterior (relajación rotacional y desactivación de la energía vibracional), pero además puede ocurrir un intercambio V-V intermolecular del tipo:



Si las colisiones se realizan entre las moléculas del gas absorbente el intercambio V-V no reduce la energía media absorbida por molécula, pero puede influir sustancialmente en el rendimiento de la disociación ya que modifica la función de distribución, pudiendo las moléculas que no interactúan directamente con el campo eléctrico del láser penetrar en el cuasicontínuo vibracional por las colisiones y ser efectivamente excitadas como puede observarse en la Figura 1.2.

En el caso de colisiones con gases agregados moleculares no absorbentes puede ocurrir que los niveles de energía de las moléculas de gas absorbente y del gas agregado se encuentren muy próximos y, al ser cuasi-resonantes, la probabilidad de

intercambio energético sea muy grande, disminuyendo de esta forma la energía vibracional acumulada por la molécula excitada. Es decir que los gases moleculares ocasionan, en principio, mayor desactivación que los monoatómicos, ya que pueden existir procesos de intercambio V-V intermolecular que transfieren la energía a los grados de libertad vibracionales del gas agregado.

Además, el intercambio V-V intermolecular disminuye la selectividad isotópica de la disociación multifotónica dado que las moléculas excitadas de un dado isótopo en el ensemble "caliente" pueden intercambiar energía con las moléculas de diferente composición isotópica en el ensemble "frío", pudiendo estas últimas entrar en el cuasicontínuo vibracional y disociarse [39,40].

1.5 SELECTIVIDAD ISOTOPICA DE LA DISOCIACION MULTIFOTONICA DE MOLECULAS POLIATOMICAS

En los procesos de excitación y de disociación multifotónica el concepto de selectividad puede interpretarse de dos formas diferentes. Por un lado, puede referirse a la excitación selectiva de un modo vibracional específico y a la ruptura de la ligadura correspondiente; las experiencias realizadas hasta el momento [41] muestran que las perspectivas en este campo son bastante limitadas debido a la rápida estocastización de la energía depositada en la molécula, como

ya fue explicado en 1.1.2.

Por otro lado, el término selectivo puede referirse a la excitación de una dada especie de moléculas dentro de una mezcla molecular, siendo de particular interés las mezclas de diferente composición isotópica.

Existen métodos bien conocidos de separación isotópica [12] basados en la diferencia de velocidades de las reacciones químicas para moléculas de diferente composición isotópica. Si bien la magnitud de los efectos isotópicos se incrementa notablemente con la disminución de la temperatura, no es factible la realización de experiencias a muy baja temperatura porque esto va en detrimento de la velocidad de las reacciones químicas. Sin embargo, con el uso de láseres es posible crear distribuciones altamente energéticas a temperatura traslacional relativamente baja produciendo un mayor rendimiento isotópico. Este hecho tiene importantes consecuencias económicas porque abre nuevas aplicaciones en diagnóstico médico, estudios ambientales y fundamentalmente en materia de producción de energía nuclear donde, por citar un ejemplo, una reducción en el precio del agua pesada repercutiría notablemente en los costos de generación de energía nuclear en los reactores moderados con D_2O dado que los requerimientos son de 700 Tons de D_2O / 1000 MW de potencia del reactor [12].

Para realizar la separación isotópica atómica o molecular

por láser es necesario que se cumplan las siguientes condiciones:

-Debe existir al menos una línea de absorción de la molécula que se desea separar que no se superponga con las de las demás moléculas de la muestra.

-Debe existir una fuente de radiación monocromática de la misma frecuencia, con las características de potencia, duración y monocromaticidad necesarias para el fotoproceso.

-Debe existir un proceso fotoquímico o fotofísico primario que transforme las partículas excitadas de forma tal que puedan ser fácilmente separadas.

-La selectividad obtenida debe mantenerse frente a los procesos competitivos (excitación térmica no selectiva y transferencia de energía entre otros).

De lo detallado en el último punto se deduce que resulta sumamente importante la optimización de los parámetros que intervienen en el proceso de excitación y de disociación multifotónica para no perder la selectividad obtenida en la excitación de los primeros pasos.

CAPITULO 2

LA MOLECULA DE CDF_3

2.1 ELECCION DE LA MOLECULA DE TRABAJO

El trifluorometano deuterado (CDF_3) es una molécula de estructura tetrahédrica perteneciente al grupo C_{3v} , es decir que cuenta con un eje de simetría C_3 y tres planos de simetría σ_v que contienen a dicho eje [42].

En la Tabla II-1 se muestran las frecuencias normales de vibración del CDF_3 y del CHF_3 en estado gaseoso.

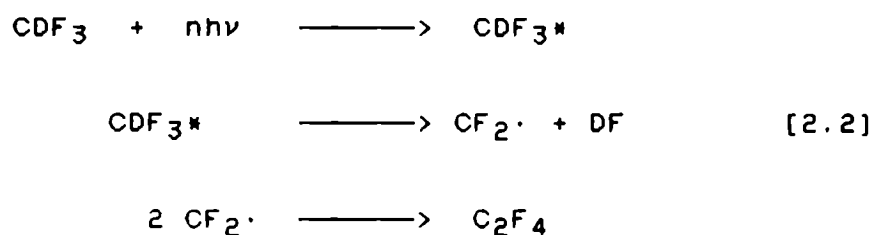
Esta molécula posee ciertas características que la presentan como una candidata potencial para la obtención de agua pesada. Por un lado el coeficiente de absorción IR del trifluorometano deuterado, σ_d , en la región de $10,6 \mu\text{m}$ es mucho mayor que el de la especie hidrogenada, σ_h , obteniéndose una selectividad óptica:

$$\sigma_d / \sigma_h > 2000 \quad [2.1]$$

en la zona de $10,2 - 10,3 \mu\text{m}$ [43]. En la Figura 2.1 se muestran los espectros de absorción del CDF_3 y del CHF_3 , obtenidos con un espectrómetro infrarrojo Perkin Elmer 225 donde puede verse claramente que en la zona de 970 cm^{-1} la absorción del CHF_3 es despreciable frente a la del CDF_3 .

Por otra parte, los procesos químicos involucrados en la disociación multifotónica IR del trifluorometano son conocidos

y simples, ya que por analogía con la descomposición térmica del CHF₃ se tiene [44]:



Si se trabaja en una celda de vidrio se obtiene:



Al no haber reacción posterior de ninguno de los productos con la molécula padre [44], es esperable que las pérdidas de selectividad solamente se produzcan antes de la disociación, es decir, en la etapa de absorción.

Debido a estas características, el CDF₃ ha sido objeto de particular interés en los últimos años [35,37,43-54], realizándose experiencias tendientes a determinar si esta molécula es viable o no para la separación de Deuterio en gran escala. Si bien existen trabajos sobre la disociación multifotónica del CDF₃, aún quedan muchos aspectos sin evaluar. En particular, no se ha reportado ningún trabajo donde se estudien en forma sistemática los procesos de absorción y de disociación, su dependencia de la energía incidente y de la presión, tanto de la muestra como de gases

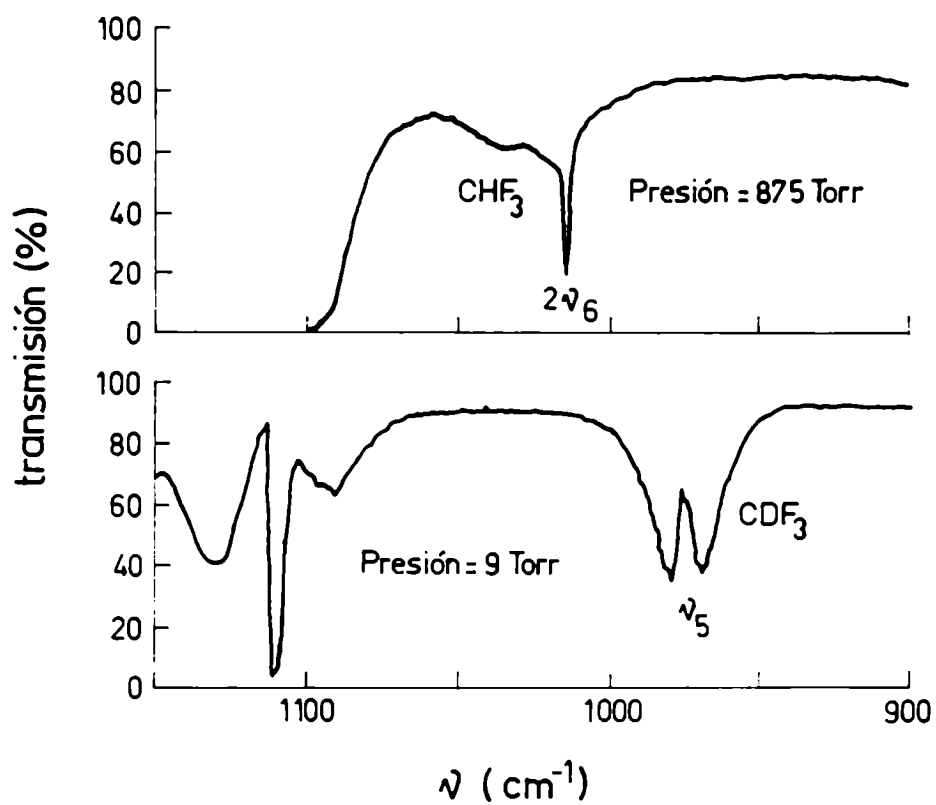


Figura 2.1

Espectro de absorción IR del CDF_3 y del CHF_3 en fase gaseosa.
 Longitud de la celda: 10 cm.

agregados, con el objeto de evaluar las condiciones óptimas de irradiación.

Los datos espectroscópicos del CDF_3 utilizados en este trabajo se detallan en la Tabla II-1.

TABLA 11-1: DATOS ESPECTROSCOPICOS Y MOLECULARES DEL CDF_3

Frecuencias normales de vibración (en cm^{-1}) [55]:

	deg	CDF_3	CHF_3
ν_1	1	2261,0	3062,0
ν_2	1	1110,6	1117,0
ν_3	1	694,2	700,0
ν_4	2	1202,2	1372,0
ν_5	2	975,1	1152,0
ν_6	2	502,4	507,0

Momentos de inercia (en $\text{amu} \cdot \text{Å}^2$) [56]

$$I_a = 89,140$$

$$I_b = 50,939$$

Constantes rotacionales (en cm^{-1}) [56]

$$A_0 = 0,18911$$

$$B_0 = 0,33093$$

Anarmonicidad del modo ν_5 (en cm^{-1}) [57]

$$X_{55} = -0,7$$

Momento dipolar eléctrico (en Debye) [58]

$$\mu = 0,14$$

Energía de disociación (KCal/mol) [59]

$$E_0 = 72$$

CAPITULO 3

EL LASER DE CO₂ TEA

3.1 MEDIO ACTIVO

La molécula de CO_2 es una molécula simétrica con un eje de simetría C_∞ y un plano de simetría perpendicular a dicho eje que pasa por el centro de la molécula. Cualquier vibración molecular puede expresarse como combinación de sus cuatro modos normales de vibración. La vibración de frecuencia ν_1 (1337 cm^{-1}) es una vibración longitudinal y simétrica en la que el átomo de carbono permanece en equilibrio; la de frecuencia ν_2 (667 cm^{-1}), doblemente degenerada, describe el movimiento del átomo de carbono en un plano perpendicular al eje de simetría y la vibración de frecuencia ν_3 (2349 cm^{-1}), longitudinal y asimétrica, describe el movimiento del átomo de carbono en contrafase al movimiento de los átomos de oxígeno [60].

El estado vibracional de esta molécula queda completamente determinado si se indica el número de cuantos de vibración en cada modo normal, la nomenclatura corriente es especificarlo como:

$$(n_1, n_2^l, n_3) \quad [3.1]$$

donde n_i es el número de cuantos de vibración en el modo ν_i ($i = 1, 2, 3$) y l es el número de cuantos de momento angular en la vibración n_2 .

En la Figura 3.1 se muestra un diagrama de los niveles

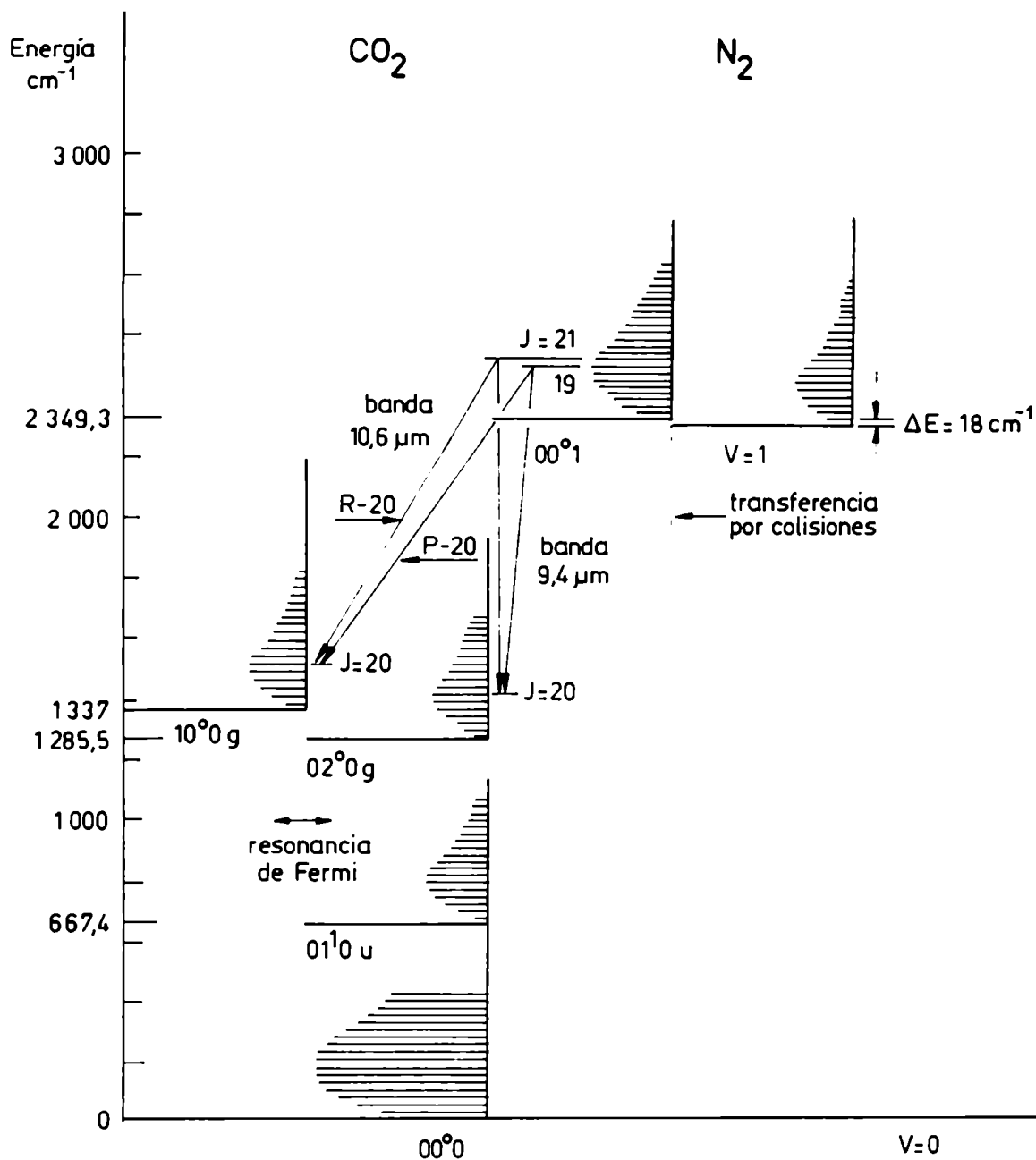


Figura 3.1

Primeros niveles vibracionales de las moléculas de CO₂ y N₂ (excluido el (0,2²,0) y sus niveles rotacionales. La población de éstos está representada en escala. Se supuso inversión de población en los niveles láser.

vibracionales más bajos de la molécula de CO_2 . Las transiciones láser se producen entre el nivel $(0,0^0,1)$ y el nivel $(1,0^0,0)$ o el $(0,2^0,0)$, lo que da lugar a dos bandas principales de emisión en las zonas de $10,6 \mu\text{m}$ y $9,4 \mu\text{m}$ respectivamente. Además existe una transición mucho más débil entre el $(0,1^1,1)$ y el $(1,1^1,0)$ en $11 \mu\text{m}$ [61].

En la transición, además de cambiar el estado vibracional, puede cambiar el estado rotacional de la molécula de acuerdo a las reglas de selección $\Delta J = \pm 1$. Esto origina una serie de transiciones vibro-rotacionales. Un esquema de ellas y de sus ganancias relativas se muestra en la Figura 3.2.

Las transiciones con $\Delta J = -1$ son llamadas de la rama R y las correspondientes a $\Delta J = +1$ de la rama P. La nomenclatura utilizada para la identificación de cada línea es aquella que corresponde al estado final. Por ejemplo, la transición:



se denota como la línea P(20) de la banda de $10,6\mu\text{m}$.

3.2 MECANISMOS DE EXCITACION

La excitación del nivel láser superior se produce por impacto electrónico directo de la molécula de CO_2 mediante una descarga eléctrica. Los electrones excitan el CO_2 a distintos

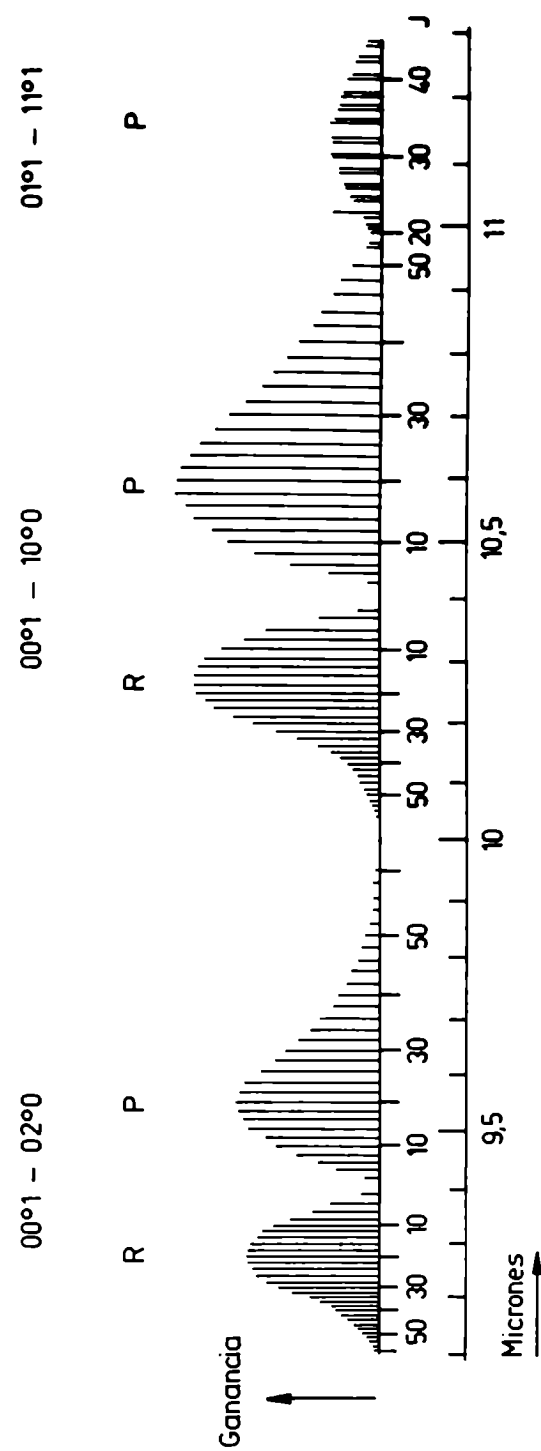


Figura 3.2

Curva de ganancia del láser de CO₂.

niveles vibracionales del estado electrónico fundamental, especialmente el (0,0⁰,1) [62].

Para efectuar la inversión de población en forma más eficiente, se utiliza N₂ como canal adicional de transferencia de energía al modo ν_3 del CO₂ porque el N₂, una vez excitado electrónicamente, sólo puede desexcitarse por colisiones [61]. Como los niveles vibracionales del modo ν_3 del CO₂ se encuentran muy próximos a los del N₂ la transferencia de energía es muy eficiente.

El agregado de He a la mezcla gaseosa enfría en forma efectiva el gas y disminuye el tiempo de relajación del nivel láser inferior, posibilitando de esta forma que las moléculas de CO₂ vuelvan a tomar parte en el proceso de excitación.

3.3 CONFIGURACION DEL PULSO LASER

El pulso láser presenta una configuración del tipo de la Figura 3.3. Consta de un pico muy angosto producido por el CO₂ excitado por impacto electrónico directo seguido de una "cola" que se produce por la transferencia colisional entre el N₂ y el nivel láser superior. El retardo de la cola con respecto al pico se debe a que para restablecer la inversión de población es necesario que se vacíe el nivel láser inferior, que se encuentra poblado por la desexcitación de las moléculas excitadas directamente; acelerándose este proceso mediante el

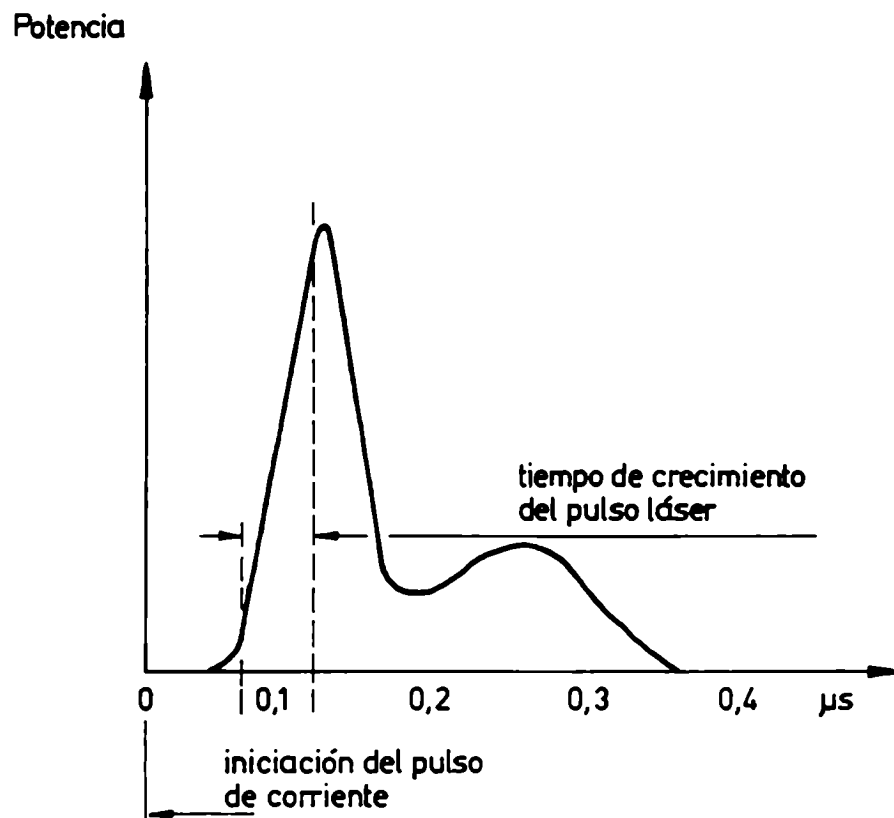


Figura 3.3

Configuración del pulso láser.

agregado de He a la mezcla gaseosa. Además, debe transcurrir el tiempo de transferencia de energía entre el N_2 y el CO_2 . Por lo tanto, la configuración temporal del pulso puede alterarse modificando las proporciones de gases presentes en la mezcla.

3.4 CARACTERÍSTICAS DEL LASER UTILIZADO

El láser de CO_2 TEA utilizado en este trabajo fue diseñado y construido en el laboratorio [63]. La cavidad láser está formada por un espejo de Ge plano-cóncavo de 10 m de radio de curvatura con un recubrimiento antirreflectante y una red de difracción de 150 líneas/mm con un recubrimiento en oro en montaje Littrow (PTR Optics, ML 303).

Las características principales del láser se resumen en la Tabla III-1.

3.4.1 DISTRIBUCION ESPACIAL DE LA ENERGIA EN EL HAZ

Como primera etapa de trabajo se determinó la distribución espacial de la energía en el haz para evaluar la factibilidad de aproximar el haz a uno gaussiano. Para ello se montó el dispositivo experimental que se muestra en la Figura 3.4.

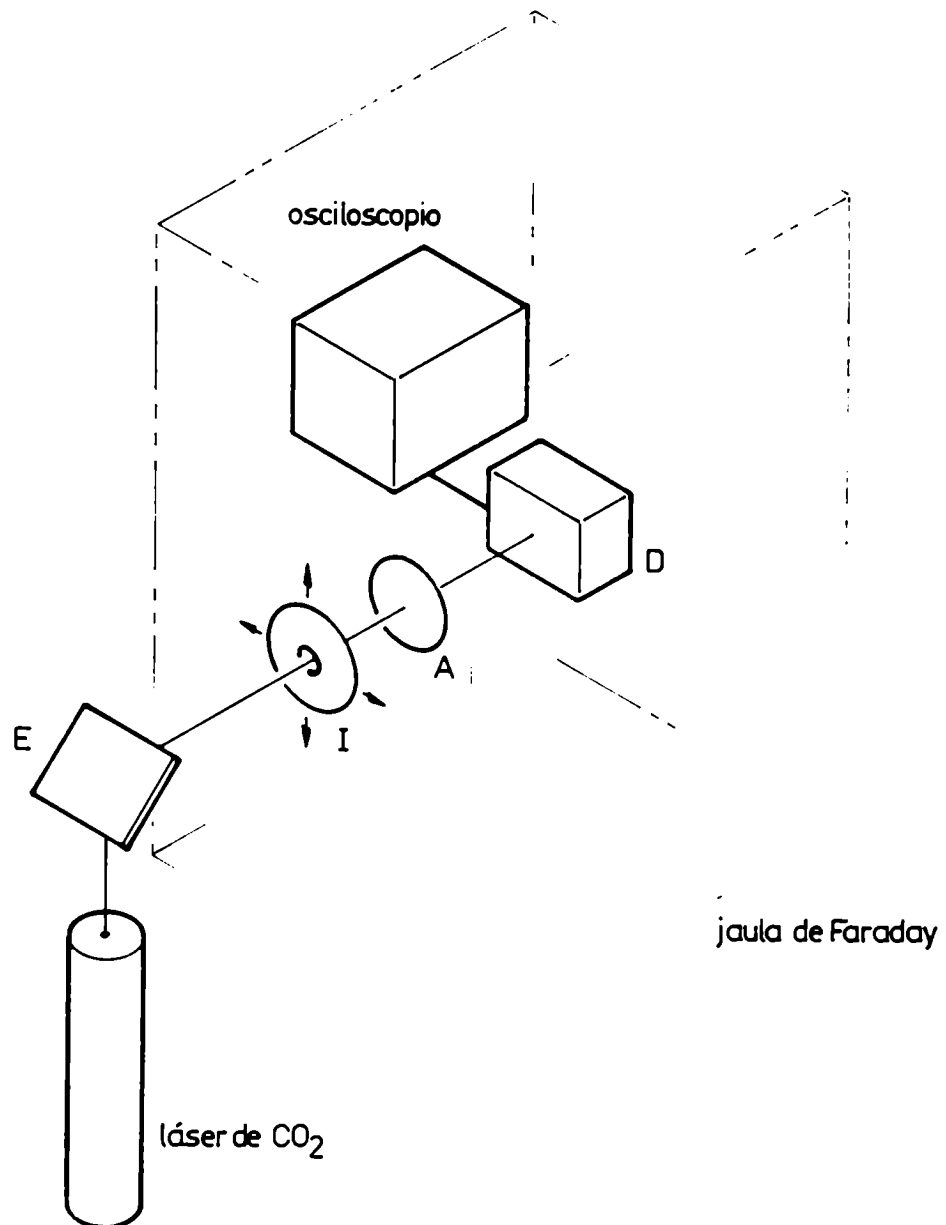


Figura 3.4

Dispositivo experimental utilizado para la determinación de la distribución espacial de la energía en el haz. E: espejo de Cu (R.C.: 10m), I: iris ($\phi = 2$ mm), A: atenuador, D: detector piroeléctrico.

El láser se sintonizó, mediante un analizador de espectro de láser de CO₂ (Optical Engineering 16-A), en la línea R(12) de la banda de emisión de 10,6 μm, en la que posteriormente se realizaron todas las mediciones. El diafragma se colocó en un montaje óptico que permitía movimientos horizontales y verticales micrométricos, fijándose su abertura en 2 mm; este valor se determinó como valor de compromiso entre trabajar con la menor abertura posible y captar un nivel de señal razonable. Las medidas de energía transmitida se efectuaron desplazando el diafragma a intervalos de 2 mm hasta cubrir todo el haz.

Una parte de la energía incidente se extrajo por medio de un divisor de haz de NaCl para normalizar los resultados, independizándolos de las fluctuaciones de los pulsos.

Para medir la energía incidente y la transmitida se utilizaron detectores piroeléctricos calibrados (Gen Tec ED 500 y ED 200), registrándose las señales en un osciloscopio de memoria (Tektronix 7633).

En la Figura 3.5a se muestra la distribución obtenida. La curva se obtuvo uniendo los valores experimentales. Estos se aproximaron mediante un método de regresión no lineal a una función gaussiana bidimensional, encontrándose que los parámetros de ajuste son:

$$Z = A_1 e^{-((x - A_2)/A_3)^2} e^{-((y - A_4)/A_5)^2} \quad [3.2]$$

con: $A_1 = 93,55$

$A_2 = 3,65$

$A_3 = 1,48$

$A_4 = 4,34$

$A_5 = 1,56$

En la Figura 3.5b se muestra la curva aproximada. Comparando ésta con la obtenida experimentalmente se infiere que la distribución de energía en el haz puede aproximarse a una distribución gaussiana con simetría de revolución.

3.4.2 PERFIL TEMPORAL DEL HAZ

Para obtener el perfil temporal del haz se montó el dispositivo experimental que se muestra en la Figura 3.6. El detector utilizado es del tipo "photon drag", registrándose la señal en un osciloscopio de memoria Tektronix 7633. El ancho de banda del sistema de detección está limitado por el del osciloscopio (100 MHz), pudiendo detectarse tiempos de crecimiento mayores que 3.5 nseg.

En la Figura 3.7 se muestra un pulso típico, consistente en un pico de 100 nseg de ancho a altura mitad y una cola que se prolonga aproximadamente 2 μ seg.

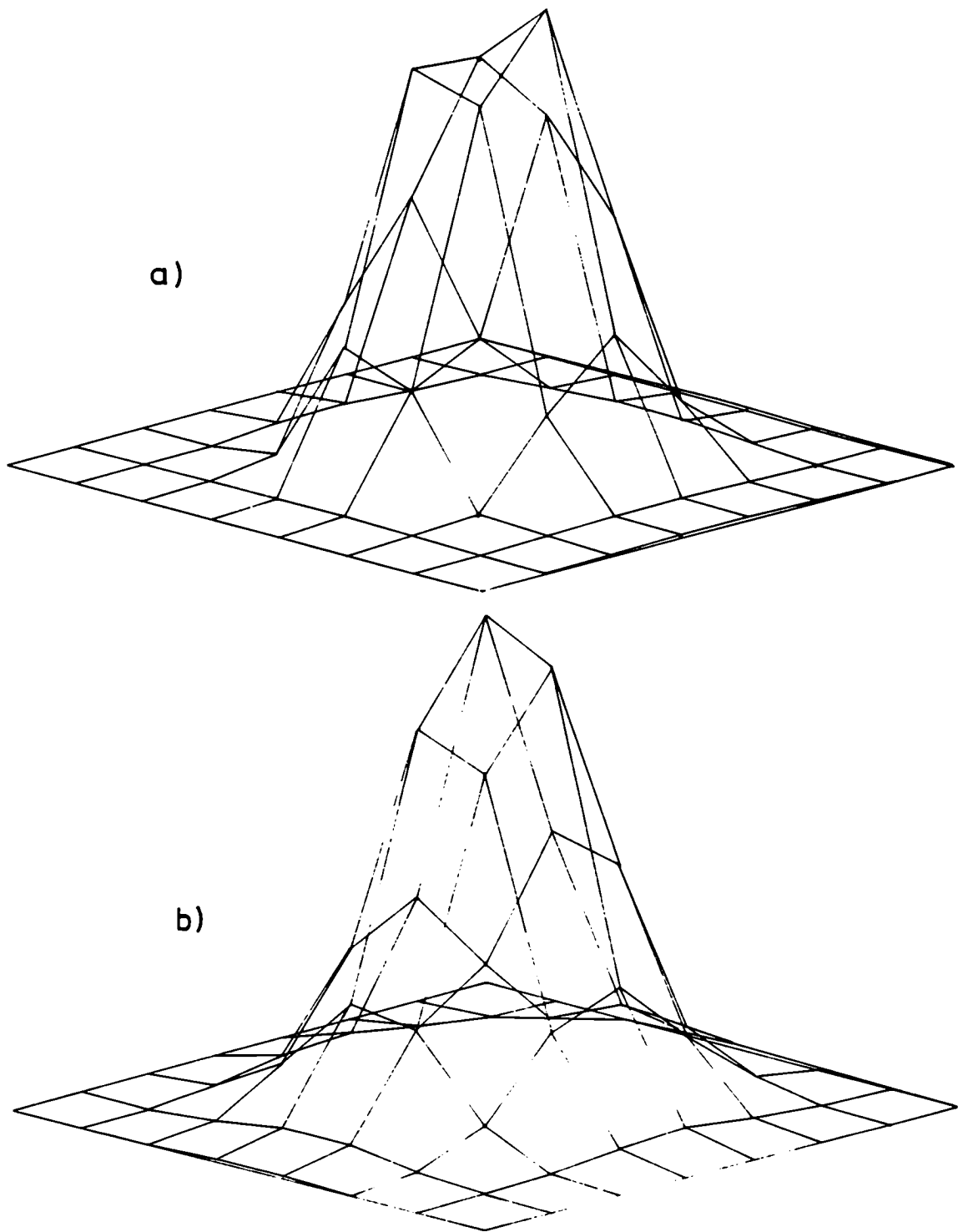


Figura 3.5

Distribución espacial de la energía en el haz: experimental (a) y calculada (b).

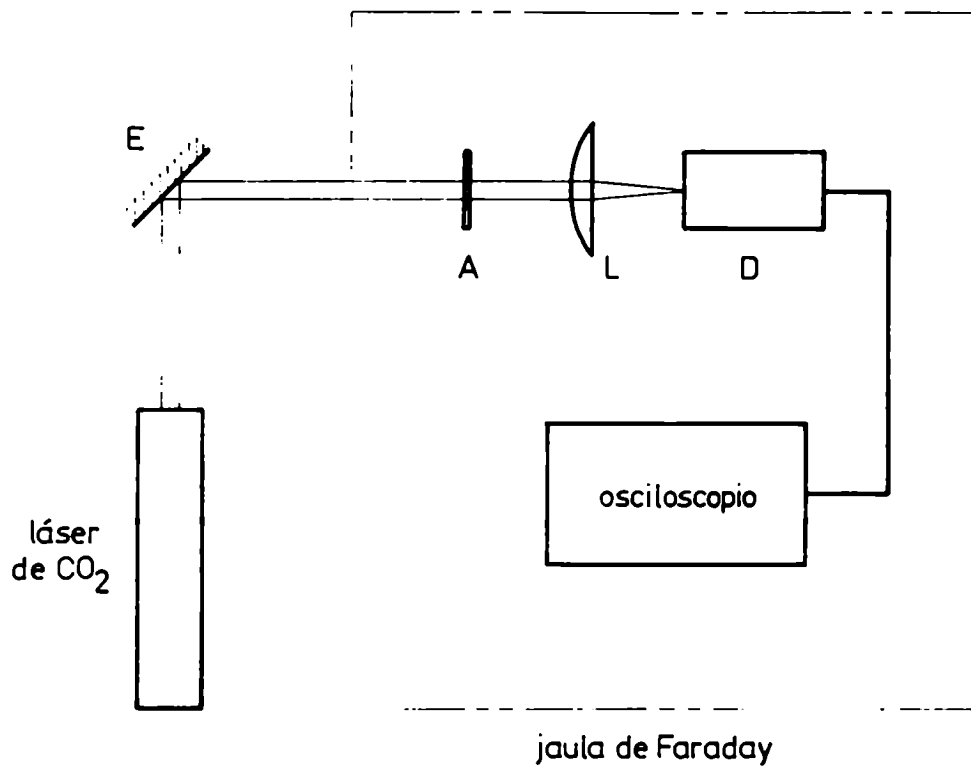


Figura 3.6

Dispositivo experimental utilizado para la obtención del perfil temporal del haz láser. E: espejo de Cu (R.C.:10 m), A: atenuador, L: lente de SeZn ($f = 30$ cm), D: detector "photon drag".

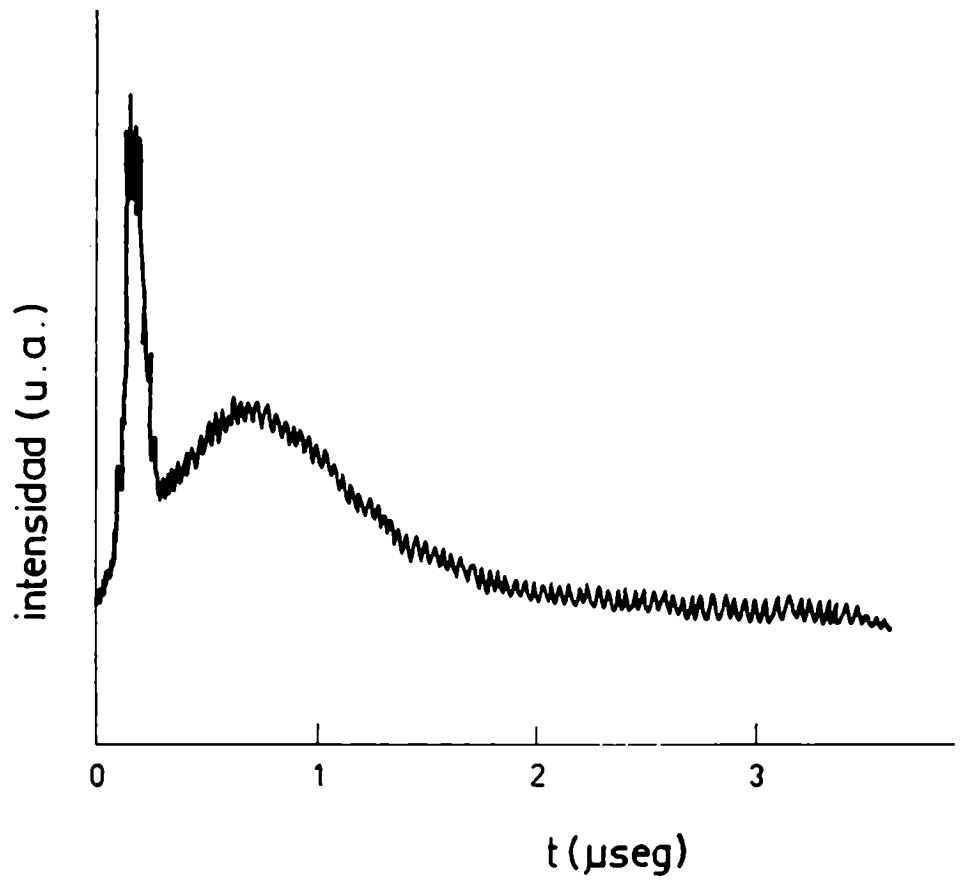


Figura 3.7

Perfil temporal del pulso láser, detectado con un detector "photon drag".

TABLA III-1: CARACTERISTICAS DEL LASER DE CO₂ TEA UTILIZADO

Energía típica por pulso	2,3 J P(20) 10,6 μ m
	1 J R(12) 10,6 μ m
Ancho del pulso a altura mitad	100 nseg
Presión de trabajo	540 Torr
	CO ₂ : 270 Torr
	N ₂ : 200 Torr
	He: 70 Torr
Ancho de línea estimado	0,1 cm ⁻¹
Repetición máxima	0,5 Hz
Funcionamiento	sintonizable
	multimodo
	linealmente polarizado

CAPITULO 4

PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

4.1 INTRODUCCION

Para la realización de las experiencias se construyeron celdas de distintas longitudes (entre 5 cm y 2,20 m), cilíndricas, de vidrio Pyrex ($\phi = 32$ mm) con un dedo frío. En sus extremos se sellaron ventanas de NaCl con cera Apiezon W. Las cargas se efectuaron con una línea de vacío de vidrio que permitía evacuar las celdas a 10^{-5} Torr aproximadamente. Esta fue diseñada de forma tal de evitar el uso de volúmenes de gran tamaño que pueden producir gradientes de presiones tales que ocasionen errores en el llenado de las celdas.

Las muestras de CDF_3 (Merck, Sharp & Dohme, 99% de átomos de Deuterio) fueron utilizadas sin previa purificación salvo la extracción de componentes volátiles a 77 K, mediante la congelación en N_2 líquido de la muestra. Los demás gases: He (L'Air Liquide, pureza > 99.99%), Ne (Matheson, pureza > 99.999%), Ar (Matheson, pureza > 99.998%), Xe (Matheson, pureza > 99.995%) y CHF_3 (Matheson, pureza > 98%) no fueron sometidos a ningún tipo de proceso previo a su uso. Las presiones se midieron con un manómetro de capacitancia (MKS Baratron).

El procedimiento empleado para las cargas fue el siguiente: el CDF_3 era introducido en la celda previamente evacuada a 10^{-5} Torr, se congelaba luego en el dedo frío y posteriormente se efectuaba la expansión al volumen total de la celda. Con este método se tenía la certeza de que toda la

muestra entraba en la celda. Para las mezclas, el CDF_3 era introducido como se detalló, y, una vez aislado éste en el dedo frío, se evacuaba la celda, procediéndose luego al agregado del otro gas. Finalmente se congelaba la mezcla en el dedo frío (en algunos casos no toda ella podía congelarse) y, ya cerrada la llave de la celda, se expandía y se dejaba alcanzar la temperatura ambiente y se esperaba un cierto tiempo antes de comenzar las mediciones para asegurar la homogeneidad de la mezcla y por lo tanto la repetibilidad de las mediciones.

Para evitar el ruido electromagnético producido por la descarga del láser todas las mediciones se efectuaron dentro de una jaula de Faraday. El haz del láser fue introducido en la misma por medio de un espejo de Cu de 10 m de radio de curvatura, obteniéndose una distancia de colimación tres metros aproximadamente.

Todas las experiencias se efectuaron irradiando las muestras con el láser de CO_2 TEA sintonizado en la línea R(12) de 10,6 μm , que es resonante con la rama R del modo ν_5 (970,55 cm^{-1}) del CDF_3 (C-D wag.), salvo para el estudio de la dependencia de la absorción de la longitud de onda del láser.

4.2 MEDICIONES DE LA ABSORCION

Se midió la energía absorbida por el CDF_3 como función de

la fluencia incidente, de la presión del gas absorbente y de la presión de los distintos gases agregados no absorbentes.

Las medidas de absorción se efectuaron utilizando dos técnicas diferentes: transmisión y optoacústica.

4.2.1 MEDIDAS DE LA ABSORCION POR TRANSMISION

El montaje experimental utilizado se muestra en la Figura 4.1. Con el objeto de diafragmar el haz, utilizando sólo su parte homogénea, se colocó un iris.

Una parte del haz, separada con un divisor de haz de NaCl, se utilizó como valor de referencia de la energía incidente para normalizar los resultados, independizándolos de las fluctuaciones de amplitud de la energía del láser.

Las energías del haz reflejado y del transmitido se midieron con detectores piroeléctricos calibrados (Gen Tec ED 200 y ED 500), registrándose las señales con un osciloscopio de memoria Tektronix 7633. La densidad de energía incidente se varió mediante atenuadores de F_2Ca , previamente calibrados para conocer su porcentaje de atenuación en la longitud de onda utilizada.

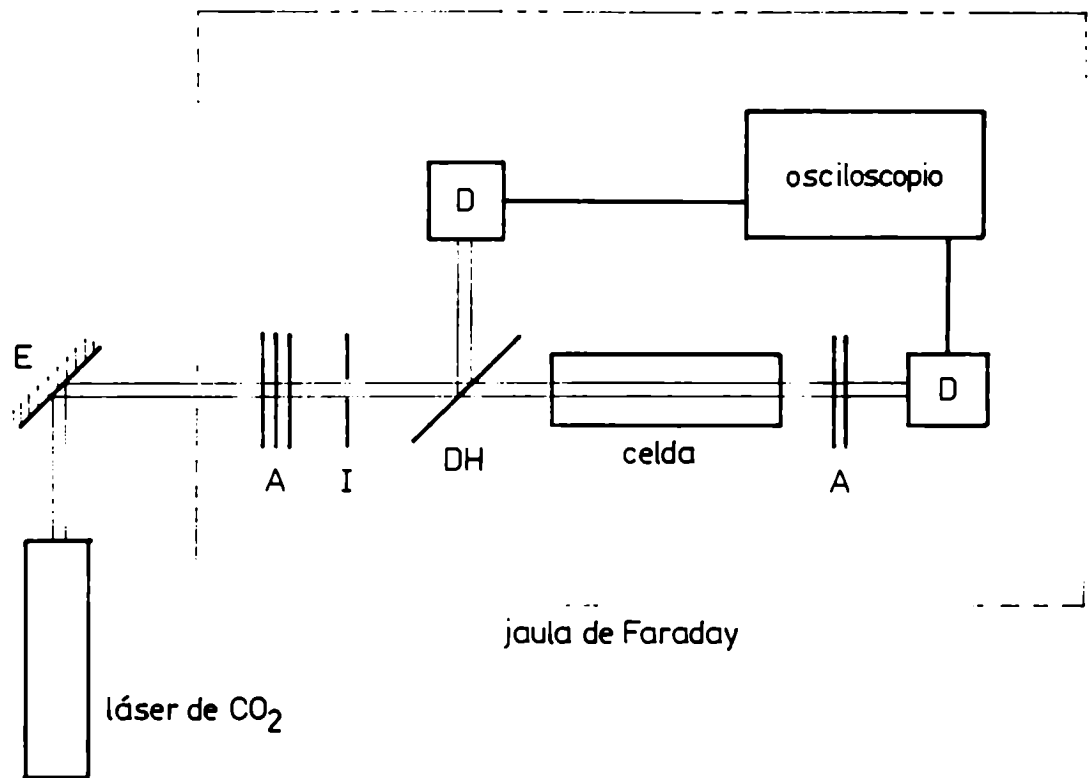


Figura 4.1

Dispositivo experimental utilizado para las experiencias de absorción multifotónica por transmisión. E: espejo de Cu (R.C.: 10 m), A: atenuadores, I: iris, DH: divisor de haz (NaCl), D: detectores piroeléctricos.

Se utilizaron celdas de distintas longitudes, entre 2,20 m y 5 cm de forma tal que la absorción no fuera mayor que el 10%. De esta manera puede considerarse que las moléculas en todo el recorrido del haz están sometidas a las mismas condiciones de irradiación.

Para corregir el error producido por la absorción de las ventanas de la celda se efectuaron mediciones de la transmisión con la celda evacuada a 10^{-5} Torr.

Para cada fluencia del láser se midió la energía reflejada y transmitida, con la celda con muestra y vacía. Cada medición se repitió 10 veces, promediándose los resultados.

La energía absorbida por la muestra se calculó de la siguiente forma:

$$E_{\text{abs}} = (t_{\text{cv}} - t_{\text{cl}}) \cdot E_{\text{inc}} \quad [4.1]$$

donde t_{cv} y t_{cl} son respectivamente los valores normalizados de transmisión con la celda evacuada y con muestra y E_{inc} es el valor medio de la energía incidente (obtenido en las mediciones de la celda con muestra).

Una vez calculada la energía absorbida, se obtuvo el número medio de fotones absorbidos por molécula como:

$$\langle n \rangle = \frac{E_{abs}}{N \cdot h\nu} \quad [4.2]$$

donde N es el número de moléculas de CF_3 en el volumen irradiado y $h\nu$ es la energía del fotón IR.

La fluencia incidente se determinó usando:

$$\phi = \frac{E_{inc}}{\pi \cdot r_0^2} \quad J/cm^2 \quad [4.3]$$

siendo E_{inc} la energía incidente sobre la celda y r_0 el radio del haz. Para determinar r_0 se midió la mancha que producía el haz en una cartulina pintada con grafito. También se ensayaron mediciones con otros elementos (papel carbónico y papel térmico) obteniéndose, dentro del error experimental, los mismos resultados.

4.2.2 MEDIDAS DE LA ABSORCION CON LA TECNICA OPTOACUSTICA

Se empleó la técnica optoacústica para las mediciones de energía absorbida a fluencias mayores que 700 mJ/cm^2 , debido a la imposibilidad experimental de montar un sistema óptico que permitiera obtener flujos de energía incidente por pulso mayores y una longitud colimada suficientemente larga como para efectuar mediciones con la técnica de transmisión.

El método optoacústico se basa en la medición de la intensidad de una onda de presión que se origina de la siguiente manera: el pulso láser, al propagarse a través del gas absorbente, excita vibracionalmente a las moléculas. Posteriormente éstas se relajan por colisiones, produciendo la transferencia de la energía vibracional a traslacional. Este calentamiento térmico del gas origina una onda de presión que es detectada por un micrófono situado en la celda. La característica esencial de este método es la sensibilidad ya que permite la realización de mediciones de absorción en volúmenes muy pequeños. Si bien requiere una calibración previa, ésta depende sólo de la naturaleza y presión del gas absorbente, siendo independiente del flujo de energía incidente [64].

La Figura 4.2 muestra una señal típica. El primer pico es proporcional a la energía absorbida en el volumen ubicado frente al micrófono (volumen focal) [64,65], mientras que los subsiguientes se deben a las reflexiones en las paredes y ventanas de la celda y a la absorción en las regiones situadas afuera del volumen focal.

La celda optoacústica, de 15 cm de longitud y 4 cm de diámetro, fue construida en vidrio Pyrex con ventanas de NaCl pegadas con Apiezon W para el cierre de vacío. En su interior se colocó un aro de teflón sobre el cual se montó un micrófono de tipo electrete de 0,5 cm de diámetro efectivo (Knowles

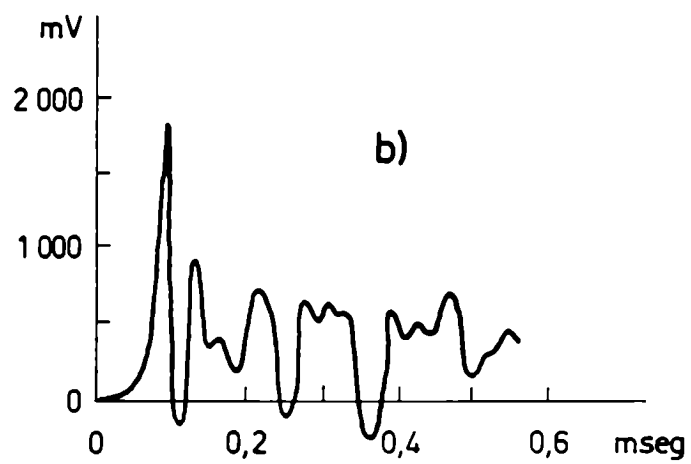
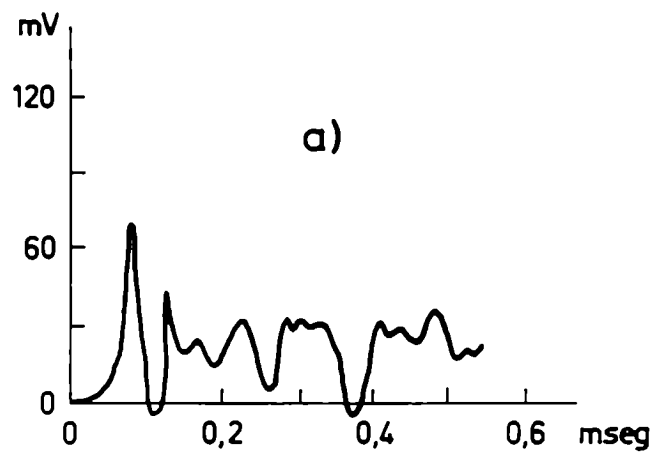


Figura 4.2

Señales optoacústicas típicas:

a) $\text{PCDF}_3 = 0,8 \text{ Torr}$, $\Phi = 8,17 \text{ J/cm}^2$

b) $\text{PCDF}_3 = 4,0 \text{ Torr}$, $\Phi = 8,17 \text{ J/cm}^2$

Electronics Inc, BT 1759) con una etapa amplificadora interna. Mediante conexiones pasantes se alimentó el amplificador con una pila de 9 V, registrándose la señal en un osciloscopio de memoria Tektronix 7633.

El montaje experimental utilizado se muestra en la Figura 4.3. El haz, previamente diafragmado para utilizar la parte homogénea solamente, se focalizó dentro de la celda optoacústica de forma tal que el volumen focal quedase situado frente al micrófono.

Se colocó un detector piroeléctrico detrás de la celda (GenTec ED 500) con el objeto de monitorear la energía incidente.

La calibración se realizó a una densidad de energía para la cual la técnica de transmisión también era aplicable. Las medidas por la técnica de transmisión permitieron obtener la energía absorbida en un volumen del tamaño del volumen focal (E_{abs}^f) como:

$$E_{abs}^f = E_{abs} \frac{V_f}{V_c} \quad [4.4]$$

donde E_{abs} es la energía absorbida medida por la técnica de transmisión en una celda de volumen V_c y V_f es el volumen focal, que se obtiene como el área en el foco por la longitud

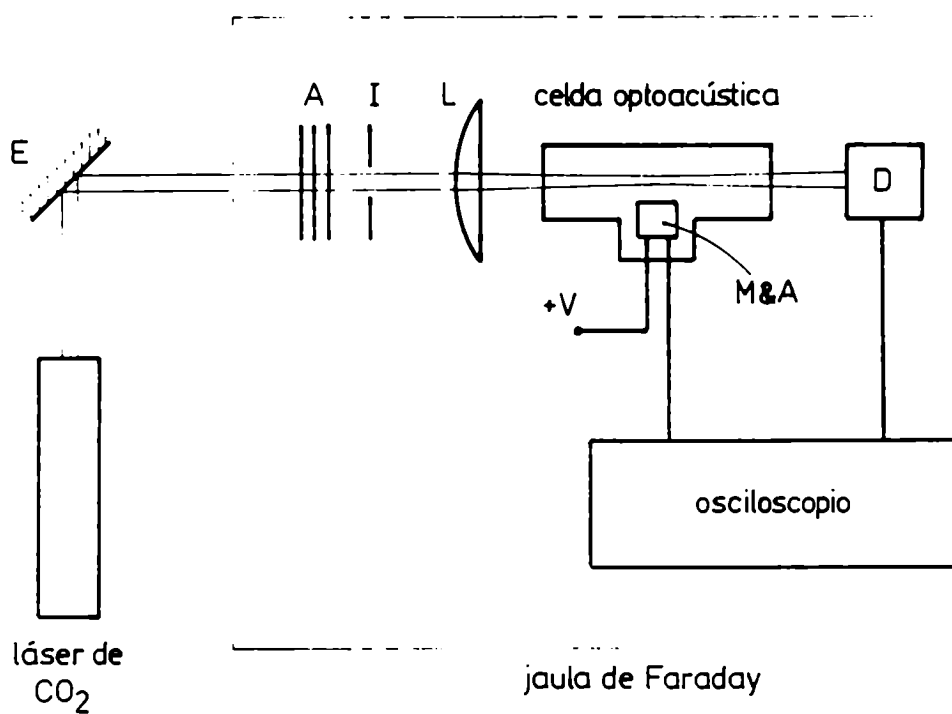


Figura 4.3

Dispositivo experimental utilizado para las experiencias de absorción multifotónica utilizando la técnica optoacústica. E: espejo de Cu (R.C.: 10 m), A: atenuadores, I: iris, L: lente SeZn ($f = 30$ cm), M&A: micrófono y amplificador, D: detector piroeléctrico.

efectiva del micrófono.

Posteriormente, utilizando la celda optoacústica con la misma presión de la muestra, se registró la señal proveniente del micrófono (O^a_c). El factor de calibración S , para cada presión, se obtuvo entonces como:

$$S(p) = \frac{E^f_{abs}}{O^a_c} \quad [4.5]$$

Por lo tanto $S(p)$ es el factor de proporcionalidad entre la energía absorbida y la señal optoacústica detectada, calculándose la energía absorbida a las distintas fluencias como:

$$E_{abs} = O^a \quad [4.6]$$

donde O^a : es la señal del micrófono a la fluencia de interés.

Cada medición se efectuó 10 veces, promediándose los resultados obtenidos.

La correspondencia entre ambas técnicas se corroboró efectuando mediciones a una fluencia de 150 mJ/cm^2 . Los resultados obtenidos (Figura 4.4) permiten concluir que las mediciones efectuadas por ambas técnicas coinciden dentro del error experimental.

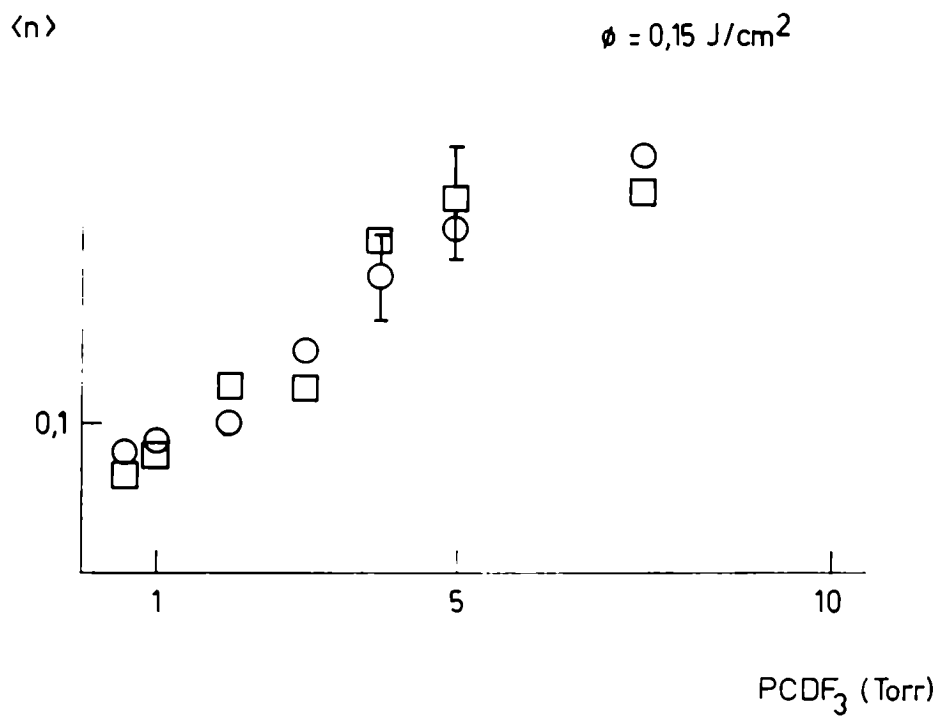


Figura 4.4

Comparación entre los resultados obtenidos utilizando las técnicas optoacústica (O) y de transmisión (□) para la absorción multifotónica del CDF₃.

4.2.3 OBSERVACIONES ACERCA DE LA REALIZACION DE LA MEDICIONES

En las mediciones efectuadas con la técnica de transmisión el número medio de fotones absorbidos por molécula se calculó como:

$$\langle n \rangle = (t_{cv} - t_{cl}) \frac{E_{inc}}{N h\nu} \quad [4.7]$$

Para asegurar la validez de esta fórmula deben cumplirse las siguientes condiciones:

1. La abertura del iris debe elegirse de forma tal que sólo pase la porción homogénea del haz.
2. El haz debe estar colimado, para tener bien determinado el volumen irradiado.
3. La absorción debe mantenerse dentro del 10%, como compromiso entre tener un nivel de absorción razonable y poca atenuación del haz en su camino dentro de la celda.

Es importante destacar, que para el cálculo de $\langle n \rangle$ según [4.7] se considera que la energía absorbida se reparte en forma uniforme entre todas las moléculas del volumen irradiado. Esto es una simplificación dado que, en realidad, sólo la fracción de moléculas que se encuentra en los niveles rotacionales del estado vibracional fundamental resonantes con

la radiación IR participa efectivamente en el proceso de absorción multifotónica.

En las mediciones efectuadas con la técnica optoacústica no se normalizaron los valores medidos porque los tiempos de las señales provenientes del detector piroeléctrico y del micrófono (10 msec frente a 100 μ seg) hacían imposible detectar simultáneamente ambos valores con el osciloscopio de una sola base de tiempo.

Las mediciones con la técnica optoacústica sólo fueron efectuadas en el CDF_3 puro, dado que, al agregar gases inertes o CHF_3 , se producía un aumento notable en la absorción en las zonas anterior y posterior al volumen focal. Esta señal llegaba al micrófono simultáneamente con la proveniente del volumen focal conduciendo a resultados erróneos y perdiendo validez el método.

El número de moléculas dentro del volumen irradiado se calculó mediante la aproximación de gas ideal como:

$$N = \frac{P \cdot V}{k \cdot T} \quad [4.8]$$

El volumen irradiado es $V = A \cdot l$, siendo l la longitud de la celda y A el área media del haz. Esta, determinada como se mencionó anteriormente mediante la mancha en un papel ennegrecido con grafito, se midió cada 10 cm a lo largo de la

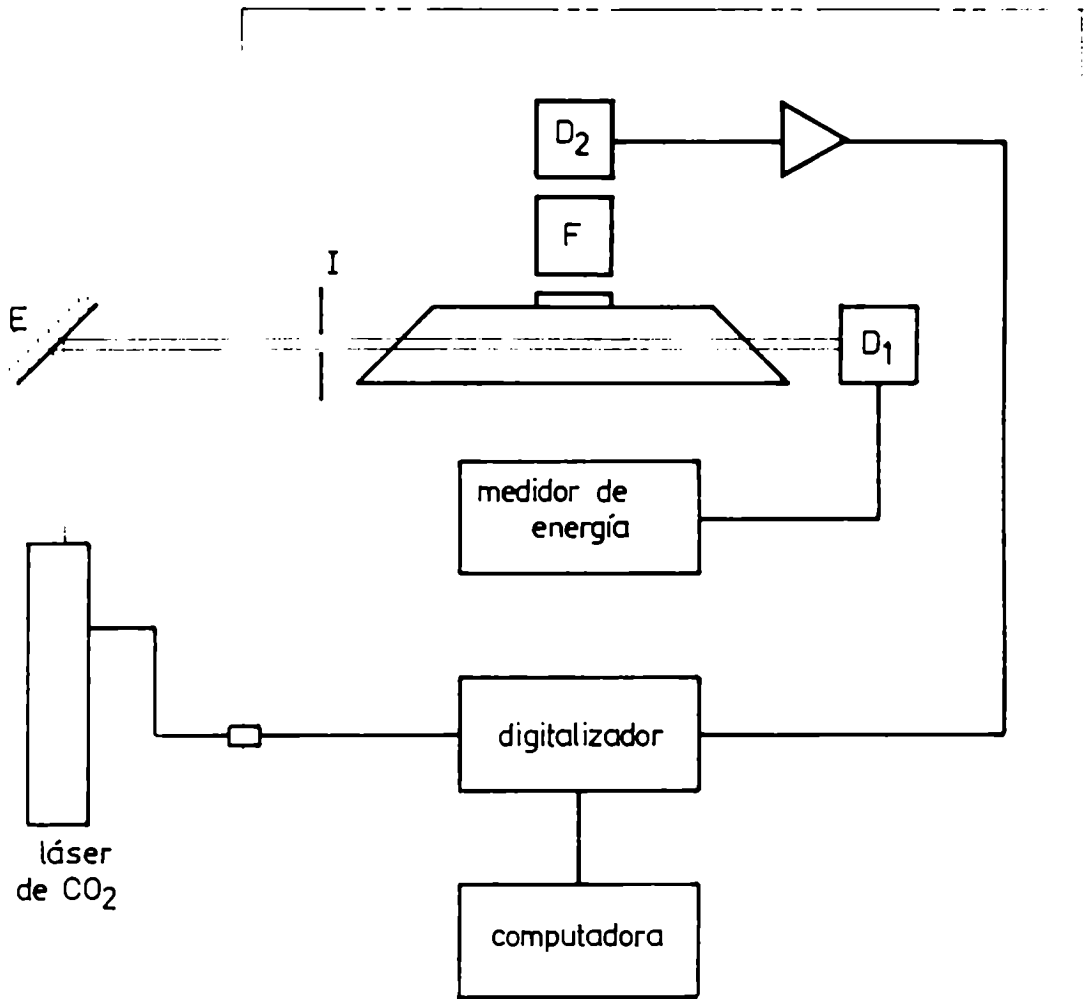
longitud ocupada por las celdas, tomándose como área de irradiación el promedio de los valores medidos (que oscilaban entre 1,94 y 2,30 cm² para la celda de 2,20 m).

4.3 MEDICION DE LOS TIEMPOS DE RELAJACION

La determinación de los tiempos de relajación vibracional del CDF₃, en condiciones de excitación multifotónica, se efectuó mediante el análisis del comportamiento temporal de la señal de fluorescencia IR emitida por las moléculas excitadas.

El dispositivo experimental utilizado se muestra en la Figura 4.5. El haz del láser, previamente colimado, atravesaba una celda que contenía la muestra. Esta fue construida en vidrio Pyrex de 32 mm de diámetro con las ventanas de NaCl de los extremos ubicadas en ángulo de Brewster, de forma tal de disminuir la dispersión de la radiación láser que saturaba el preamplificador del sistema de detección.

La señal de fluorescencia se captó lateralmente a la dirección de propagación del haz a través de una ventana de NaCl, detectándose sin resolución espectral, en el rango 1100-700 cm⁻¹, con un detector fotoconductor de TeCdHg de 1 mm² de área enfriado a 77 K (Santa Barbara Research Center H-PC-77).



jaula de Faraday

Figura 4.5

Dispositivo experimental utilizado para la medición de los tiempos de relajación colisionales. E: espejo de Cu (R.C.:10 m), I: iris, F: filtro activo (140 Torr CH₂CDF), D₁: detector piroeléctrico, D₂: detector de TeCdHg.

La señal detectada fue preamplificada con un amplificador de 20 dB de ganancia, con una banda pasante de 18 MHz a 1 KHz (Santa Barbara Research Center A230), y amplificada y filtrada con un amplificador de ganancia y frecuencias de corte ajustables (Tektronix 7A22). Las constantes de tiempo características de las señales medidas se encontraban en el rango de 3 μ seg a 2 msec. Teniendo en cuenta esto, para reducir el ruido de la señal, se restringió la banda pasante al intervalo comprendido entre 1 MHz y 0,1 KHz. La señal filtrada y amplificada, se digitalizó con un digitalizador de transitorios Bromation 8100 interconectado a una microcomputadora Apple II+ utilizada para promediar las mediciones con el objeto de mejorar la relación señal/ruido.

Se intentó, mediante la colocación de un monocromador (Oriel 7240) entre la celda y el detector, obtener la resolución espectral de la señal de fluorescencia, pero la emisión del CDF_3 en las condiciones experimentales usadas era demasiado débil para ser detectada con el mismo. De manera que no pudo realizarse un espectro de la señal de fluorescencia que permitiera efectuar la discriminación de la contribución de los distintos niveles vibracionales.

Aún cuando la celda fue diseñada con los extremos en ángulo de Brewster, la dispersión de la radiación en las ventanas saturaba el preamplificador del detector, distorsionando la señal de fluorescencia. Por este motivo se colocó entre el detector y la ventana lateral de la celda un

filtro activo con el fin de minimizar la señal que llegaba al detector proveniente de la dispersión del pulso láser. Se utilizó como filtro una celda de vidrio de 5 cm de longitud cargada con 140 Torr de cloruro de vinilo deuterado que, en estas condiciones absorbe prácticamente el 100% en la línea de emisión del láser, evitando de esta forma, la saturación del preamplificador. La utilización de filtros activos no siempre es viable en la práctica dado que se necesita una sustancia que además de ser un absorbente "perfecto" en la longitud de onda del láser, tenga muy poca absorción en la frecuencia a estudiar y pueda considerarse que no emite fluorescencia en el rango detectado. En este tipo de experiencias el corrimiento entre la frecuencia de emisión del láser y la de observación está dado por la anarmonicidad vibracional, que en el caso del CDF_3 es de unos pocos cm^{-1} . En la búsqueda de este filtro se efectuaron espectros de diversas sustancias existentes en el laboratorio (CDBr_3 , SF_6 , CF_2Cl_2 , entre otras) encontrándose que la más apta para este fin era el cloruro de vinilo deuterado.

La señal detectada, una vez amplificada y digitalizada se promediaba (típicamente del orden de los 1000 pulsos), transfiriéndose los datos a una microcomputadora IBM PC XT compatible para su procesamiento.

Para verificar que el sistema de detección no introducía distorsiones en las señales medidas, se deconvolucionaron los datos con la respuesta impulsiva del sistema.

4.3.1 MEDICION DE LA RESPUESTA IMPULSIVA DEL SISTEMA DE DETECCION

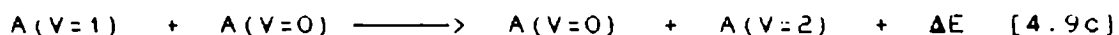
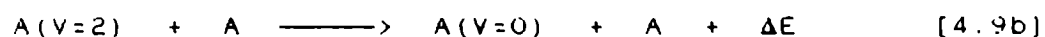
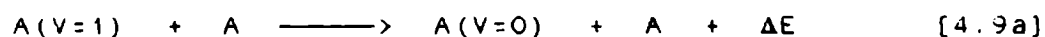
La respuesta impulsiva del sistema de detección puede determinarse utilizando los pulsos del láser de CO₂ de 2 μ seg de duración total, efectuando posteriormente la deconvolución para obtener la respuesta del sistema a una función del tipo "delta". Puede lograrse mayor precisión si se utiliza como fuente de excitación una señal cuya duración sea muy corta, en la que pueda desprejarse su perfil, considerándola directamente un impulso. Por tal motivo como primera etapa se procedió al acortamiento del pulso del láser. Para ello se focalizó el haz mediante una lente de SeZn de 5 cm de distancia focal dentro de una celda de vidrio conteniendo 400 Torr de Ar. En el foco, debido a la gran densidad de energía del pulso láser, se produce la ruptura dieléctrica del gas, de modo que, después del pico del pulso láser el medio actúa como un "conductor perfecto" impidiendo el paso del resto del mismo. De esta forma se obtuvieron pulsos de 40 nseg de ancho total, que fueron detectados montando detrás de la celda de acortamiento de pulso un detector de tipo "photon drag" cuya señal se amplificó con un amplificador de 20 MHz. de ancho de banda. Posteriormente se obtuvo la respuesta a este impulso utilizando el mismo sistema de detección y amplificación que se usó para las mediciones. Las señales se digitalizaron y

promediaron de acuerdo al procedimiento descrito en el párrafo anterior.

4.3.2 METODO DE ANALISIS DE LAS SEÑALES DE FLUORESCENCIA MEDIDAS

La consideración de un sistema molecular simplificado permite visualizar algunas características del proceso de relajación de la energía vibracional por colisiones. En particular, este análisis determina la dependencia funcional de las señales de fluorescencia medidas.

Sea un sistema molecular con tres niveles vibracionales, el fundamental y dos excitados, en el que ocurren los siguientes procesos colisionales [66]:



Las ecuaciones 4.9a y 4.9b representan los procesos de relajación V-T y activación térmica, con velocidades K_{10} y K_{01} , de una molécula $A(V=i)$, en un nivel vibracional específico con una molécula A del ensemble molecular cuyo estado vibracional permanece inalterado. La ecuación 4.9c

indica los procesos de intercambio V-V intermolecular, de velocidades k_{12} y k_{21} .

Las ecuaciones de velocidad que describen este sistema

$$\frac{d}{dt} N_1 = k_{01} \cdot N_0 \cdot N_A - k_{10} \cdot N_1 \cdot N_A + k_{21} \cdot N_0 \cdot N_2 - k_{12} \cdot N_0 \cdot N_1 \quad [4.10]$$

$$\frac{d}{dt} N_2 = k_{02} \cdot N_0 \cdot N_A - k_{20} \cdot N_2 \cdot N_A + k_{12} \cdot N_0 \cdot N_1 - k_{21} \cdot N_0 \cdot N_2$$

donde N_i es la densidad de moléculas en el nivel i -ésimo y N_A es la densidad total de moléculas.

Escribiendo $N_i = N_i^0 + n_i$, donde N_i^0 representa la densidad de moléculas del nivel i -ésimo en condiciones de equilibrio térmico y n_i la desviación a este valor, se tiene:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (N_1^0 + n_1) = & k_{01} \cdot (N_0^0 + n_0) \cdot N_A - k_{10} \cdot (N_1^0 + n_1) \cdot N_A + \\ & + k_{21} \cdot (N_0^0 + n_0) \cdot (N_2^0 + n_2) - k_{12} \cdot (N_0^0 + n_0) \cdot (N_1^0 + n_1) \end{aligned} \quad [4.11]$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (N_2^0 + n_2) = & k_{02} \cdot (N_0^0 + n_0) \cdot N_A - k_{20} \cdot (N_2^0 + n_2) \cdot N_A + \\ & + k_{12} \cdot (N_0^0 + n_0) \cdot (N_1^0 + n_1) - k_{21} \cdot (N_0^0 + n_0) \cdot (N_2^0 + n_2) \end{aligned}$$

Si se aplica la condición de equilibrio y se desprecian los términos de segundo orden en n_i se llega a un sistema de ecuaciones lineales:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} n_1 &= k_{01} \cdot n_0 \cdot N_A - k_{10} \cdot n_1 \cdot N_A + k_{21} \cdot N^0_0 \cdot n_2 + k_{21} \cdot N^0_2 \cdot n_0 - \\ &- k_{12} \cdot N^0_1 \cdot n_0 - k_{12} \cdot N^0_0 \cdot n_1 \end{aligned} \quad [4.12]$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} n_2 &= k_{02} \cdot n_0 \cdot N_A - k_{20} \cdot n_2 \cdot N_A + k_{12} \cdot N^0_0 \cdot n_1 + k_{12} \cdot N^0_1 \cdot n_0 - \\ &- k_{21} \cdot N^0_2 \cdot n_0 - k_{21} \cdot N^0_0 \cdot n_2 \end{aligned}$$

Como $n_0 = (n_1 + n_2)$, se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} n_1 &= n_1 \cdot (-k_{01} N_A - k_{10} N_A - k_{21} N^0_2 - k_{12} N^0_1) + \\ &+ n_2 \cdot (-k_{01} N_A - k_{21} N^0_2 + k_{21} N^0_0 + k_{12} N^0_1) \end{aligned} \quad [4.13]$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} n_2 &= n_2 \cdot (-k_{02} N_A - k_{20} N_A - k_{12} N^0_1 - k_{21} N^0_2) + \\ &+ n_1 \cdot (-k_{02} N_A - k_{12} N^0_1 + k_{12} N^0_0 + k_{21} N^0_2) \end{aligned}$$

O sea:

$$\frac{d}{dt} n_1 = K_{11} \cdot n_1 + K_{12} \cdot n_2 \quad [4.14]$$

$$\frac{d}{dt} n_2 = K_{21} \cdot n_1 + K_{22} \cdot n_2$$

donde:

$$\begin{aligned} K_{11} &= - (K_{12} \cdot N^0_0 + K_{10} \cdot N_A + K_{01} \cdot N_A) \\ K_{12} &= K_{21} \cdot N^0_0 - K_{01} \cdot N_A \\ K_{21} &= K_{12} \cdot N^0_0 - K_{02} \cdot N_A \\ K_{22} &= - (K_{21} \cdot N^0_0 + K_{20} \cdot N_A + K_{02} \cdot N_A) \end{aligned}$$

Proponiendo como solución: $n_i = A_i \cdot \exp(\gamma t)$, y resolviendo la ecuación característica, se obtiene:

$$\gamma_{\pm} = 0.5 \{ (K_{11} + K_{22}) \pm [(K_{11} + K_{22})^2 - 4(K_{11}K_{22} - K_{12}K_{21})]^{0.5} \} \quad [4.15]$$

Esta expresión puede simplificarse considerablemente si se tiene en cuenta que: i) las velocidades de activación K_{0i} son mucho menores que las velocidades de relajación $V-T$ (K_{10}) debido al balance detallado y ii) las velocidades de transferencia $V-V$ entre niveles excitados son generalmente mucho mayores que la velocidad de relajación $V-T/R$, o sea que puede usarse la aproximación: $K_{12}, K_{21} \gg K_{10}, K_{20}$. Finalmente se llega a:

$$\gamma_+ = - (K_{12} + K_{21}) \cdot N^0_0 \quad [4.16]$$

$$\gamma_- = - \{ [K_{21}/(K_{12} + K_{21})] \cdot K_{10} + [K_{12}/(K_{21} + K_{12})] \cdot K_{20} \} \cdot N_A$$

La constante de decaimiento γ_+ está relacionada con los intercambios V-V entre estados excitados, mientras que γ_- representa una suma "ponderada" de constantes de relajación V-T/R elementales.

Si se considera que la transición $|V=1\rangle \leftarrow |V=0\rangle$ es excitada ópticamente, aplicando las condiciones de equilibrio se obtiene:

$$n_2 = c \cdot [\exp(\gamma_- t) - \exp(\gamma_+ t)]$$

Es decir que la población del nivel 2 crece exponencialmente con una constante de tiempo característica que está relacionada con la transferencia de energía V-V entre el modo 1 y el 2 (K_{12} y K_{21}), y luego decae al valor de equilibrio con una velocidad vinculada con los procesos de relajación V-T/R (K_{10} y K_{20}).

Este modelo de tres niveles no es aplicable directamente a procesos más complicados como la excitación multifotónica de moléculas poliatómicas a niveles vibracionales altos, donde deben considerarse muchos niveles vibracionales y el decaimiento de cada uno de ellos. No obstante ello, permite inferir que las señales de fluorescencia en procesos multifotónicos estarán vinculadas con decaimientos de tipo

multiexponencial.

Para el estudio del comportamiento temporal de las señales se desarrolló en el laboratorio un programa de ajuste de las señales medidas, por un método de regresión no lineal basado en el algoritmo de Marquardt [67] que efectúa la deconvolución con la respuesta impulsiva del sistema de detección [68].

El método, que supone conocida la dependencia funcional de la señal a ajustar, se basa en la minimización del error cuadrático medio de la diferencia entre la señal de fluorescencia $f_f(t)$ y la señal de ajuste $f_a(t)$ variando los parámetros de esta última. Es decir que se debe encontrar el mínimo del error cuadrático medio de la diferencia ECM:

$$ECM = \sum_{i=0}^{N-1} [f_m(t_i) - f_a(t_i)]^2 \quad [4.17]$$

donde t_i es el instante en el cual se ha adquirido la muestra i de la señal y N es el número total de muestras.

La señal medida $f_m(t)$ es la convolución entre la señal real de fluorescencia $f_f(t)$ y la respuesta impulsiva del sistema de detección $h(t)$, es decir:

$$f_m(t) = f_f(t) * h(t) \quad [4.18]$$

Existen dos formas de encarar el ajuste de la señal teniendo en cuenta la respuesta impulsiva del sistema: i) trabajar con la señal real haciendo previamente la deconvolución de ésta con la respuesta impulsiva, o ii) hacer "pasar la señal de ajuste por el sistema", efectuando la convolución de $f_a(t)$ con la respuesta impulsiva. La primera opción no es realizable en estas mediciones ya que, para aplicarla es necesario conocer la señal $f_m(t)$ desde $t=0$, lo cual no es posible dado que durante los primeros 6 μ seg. el detector capta, además de la señal de fluorescencia, la dispersión de la radiación láser remanente que no ha podido filtrarse. Por lo tanto se optó por usar la segunda forma.

Para realizar el ajuste es necesario conocer el valor de la función de ajuste $f_a(t)$ convolucionado con $h(t)$, y de sus derivadas respecto de los parámetros (amplitudes y constantes de tiempo) punto a punto. Como la función teórica puede aproximarse a una suma de exponenciales, el cálculo se simplifica porque puede emplearse una fórmula recursiva que reduce sustancialmente el tiempo de procesamiento de las señales.

Sea la función de ajuste una suma de exponenciales de la forma:

$$f_a(t) = \sum_{i=1}^L A_i e^{b_i \cdot t} u(t) \quad [4.19]$$

con $u(t)$: función escalón y A_i y b_i los parámetros a ser ajustados con la señal experimental. La salida del sistema, $g(t)$, si $h(t)$ es la respuesta impulsiva, estará dada por:

$$g(t) = h(t) * f_a(t) \quad [4.20]$$

$$g(t) = \int_0^{\infty} h(x) f_a(t-x) dx$$

expresión que, teniendo en cuenta la forma funcional de $f_a(t)$ y que $h(t)$ es de duración finita Δh , puede escribirse:

$$g(t) = \sum_{i=1}^L A_i e^{b_i \cdot t} \int_0^{\infty} h(x) e^{-b_i \cdot x} u(t-x) dx \quad [4.21]$$

Las señales de fluorescencia se adquirieron en forma discreta con un tiempo entre muestras T_M , mientras que la respuesta impulsiva, al ser mucho más corta, requirió un tiempo de adquisición entre muestras, ϵ , mucho menor. Si se definen:

$$t = n T_M \quad \text{y} \quad T_M \ll \epsilon \quad [4.22]$$

donde n es el número de muestra, se puede escribir [4.20] en forma discreta:

$$g^{TM}(n) = \sum_{i=1}^L A_i e^{b_i \cdot n \cdot TM} K_i \quad [4.23]$$

$$\text{con } K_i = \sum_{j=0}^{NH-1} \epsilon \cdot h^{\epsilon(j+1)} e^{-b_i \cdot j \cdot \epsilon} u^{\epsilon}(n \cdot TMH - j)$$

donde NH es el número total de muestras de la respuesta impulsiva, es decir $\Delta h = NH \cdot \epsilon$; $h^{\epsilon}(j)$ representa el elemento j-ésimo de la secuencia de muestras de $h(t)$ para $t = (j-1) \cdot \epsilon$ y $g^{TM}(n)$ representa el elemento n-ésimo de la secuencia de muestreo de $g(t)$.

Si se define: $n \cdot TM - j \cdot \epsilon = k \cdot \epsilon$, [4.23] puede expresarse como:

$$g^{TM}(n) = \sum_{i=1}^L A_i e^{b_i \cdot n \cdot TM} \Psi_i \quad [4.24]$$

$$\Psi_i = \sum_{k=n \cdot TMH - (NH-1)}^{n \cdot TMH} h^{\epsilon}(n \cdot TMH - k + 1) \cdot e^{-b_i (n \cdot TM - k \cdot \epsilon)} u^{\epsilon}(k)$$

Es decir:

$$g^{TM}(n) = \sum_{i=1}^L A_i \cdot \epsilon \sum_{k=n \cdot TMH - (NH-1)}^{n \cdot TMH} h^{\epsilon}(n \cdot TMH - k + 1) \cdot e^{b_i \cdot k \cdot \epsilon} u^{\epsilon}(k) \quad [4.25]$$

que, redefiniendo $j = n \cdot TMH - k$, da:

$$\begin{aligned}
 n \cdot TMH < 0 & \quad g^{TM}(n) = 0 \\
 0 < n \cdot TMH < NH-1 & \quad g^{TM}(n) = \sum_{i=1}^L A_i \cdot e \cdot e^{b_i \cdot n \cdot M} \cdot \theta_i(n \cdot TMH)
 \end{aligned}$$

[4.26]

$$NH-1 < n \cdot TMH \quad g^{TM}(n) = \sum_{i=1}^L A_i \cdot e \cdot e^{b_i \cdot n \cdot TM} \cdot \theta_i(NH-1)$$

$$\text{con } \theta_i(m) = \sum_{j=0}^m h^{\epsilon(j+1)} e^{-b_i \cdot e \cdot j}$$

A partir de [4.26] y expresando $g^{TM}(n+1)$ en función de $g^{TM}(n)$, se pueden obtener las siguientes fórmulas de recurrencia:

$$\begin{aligned}
 n \cdot TMH < 0 & \quad g^{TM}(n) = 0 \\
 0 < n \cdot TMH < NH - 1 & \quad g^{TM}(n) = \sum_{i=1}^L e^{b_i \cdot TM} \{g^{TM}(n-1) + K_i\}
 \end{aligned}$$

[4.27]

$$NH - 1 < n \cdot TMH \quad g^{TM}(n) = \sum_{i=1}^L e^{b_i \cdot TM} g^{TM}(n-1)$$

con:

$$K_j = A_j \cdot e^{-b_j \cdot TMH} \sum_{k=1}^{TMH} h^e(k + (n-1) \cdot TMH + 1) \cdot e^{-b_j \cdot e \cdot k} \quad [4.28]$$

Debe destacarse que las fórmulas recursivas obtenidas en [4.27] permiten el procesamiento de la señal, teniendo en cuenta la respuesta impulsiva del sistema de detección, sin modificar sustancialmente los tiempos de cálculo involucrados con respecto al procesamiento de señales sin tenerla en cuenta, ya que el término $\exp(b_j \cdot TM)$ sólo debe ser calculado cuando se modifica b_j en el proceso de minimización de ECM, y los K_j se calculan solamente para las primeras muestras de $g(t)$.

El criterio de bondad del ajuste será, entonces,

$$ECM = \sum_{n=0}^{N-1} [f_m(n) - g(n)]^2 < 10^{-6} \quad [4.29]$$

4.4 MEDICIONES DE DISOCIACION

La disociación multifotónica infrarroja de moléculas pequeñas como el CDF_3 requiere altas densidades de energía de excitación. Estas se obtienen generalmente utilizando haces focalizados, dado que las geometrías colimadas que permiten obtener los valores de fluencia necesarios para la disociación, exceden el umbral de daño de las ventanas de NaCl

que sellan las celdas de irradiación.

Existen distintas técnicas para efectuar mediciones del rendimiento de la disociación: espectrometría infrarroja, espectrometría de masas y fluorescencia IR de los productos de la disociación que quedan excitados vibracionalmente.

Las técnicas convencionales (espectrometría IR y de masas) requieren una deconvolución de los resultados obtenidos cuando se trabaja con geometrías focalizadas a fin de obtener las probabilidades de disociación por pulso. La técnica de la fluorescencia IR para el estudio de los procesos de disociación multifotónica tiene diversas ventajas con respecto a las antes mencionadas debido a su gran sensibilidad y a que permite la detección en tiempo real de los productos de la disociación.

Como primera etapa de trabajo se realizaron mediciones de disociación del CDF_3 puro utilizando como detección las técnicas de espectrometría de masas e infrarroja. Los volúmenes de reacción medidos experimentalmente con ambas técnicas se deconvolucionaron para independizarlos de los parámetros geométricos (tamaño de la celda y geometría de irradiación) mediante un modelo ampliamente aceptado [69]. Las probabilidades de disociación por pulso calculadas de esta forma se compararon con los resultados obtenidos por la técnica de fluorescencia IR, concluyéndose, debido a la coincidencia observada entre ambos resultados, que la técnica

de fluorescencia IR permite obtener directamente las probabilidades de disociación por pulso en tiempo real. Una vez probado esto, las mediciones de disociación en presencia de distintos gases agregados se efectuaron directamente registrando la señal de fluorescencia IR emitida por los productos de la disociación.

4.4.1 ESPECTROMETRIA INFRARROJA

Para efectuar las mediciones de disociación por esta técnica se montó el dispositivo experimental que se muestra en la Figura 4.6.

La abertura del diafragma se fijó de forma tal de tomar solamente la parte homogénea del haz. La radiación del láser se focalizó dentro de la celda de irradiación mediante una lente de SeZn de 10 cm de distancia focal.

El diámetro del haz en el foco se determinó como el tamaño del haz para el cual la energía transmitida a través de una diafragma regulable disminuía a $1/e^2$ del valor incidente.

El detector piroeléctrico (GenTec ED 500) se ubicó detrás de la celda para controlar las variaciones de la energía incidente durante la irradiación.

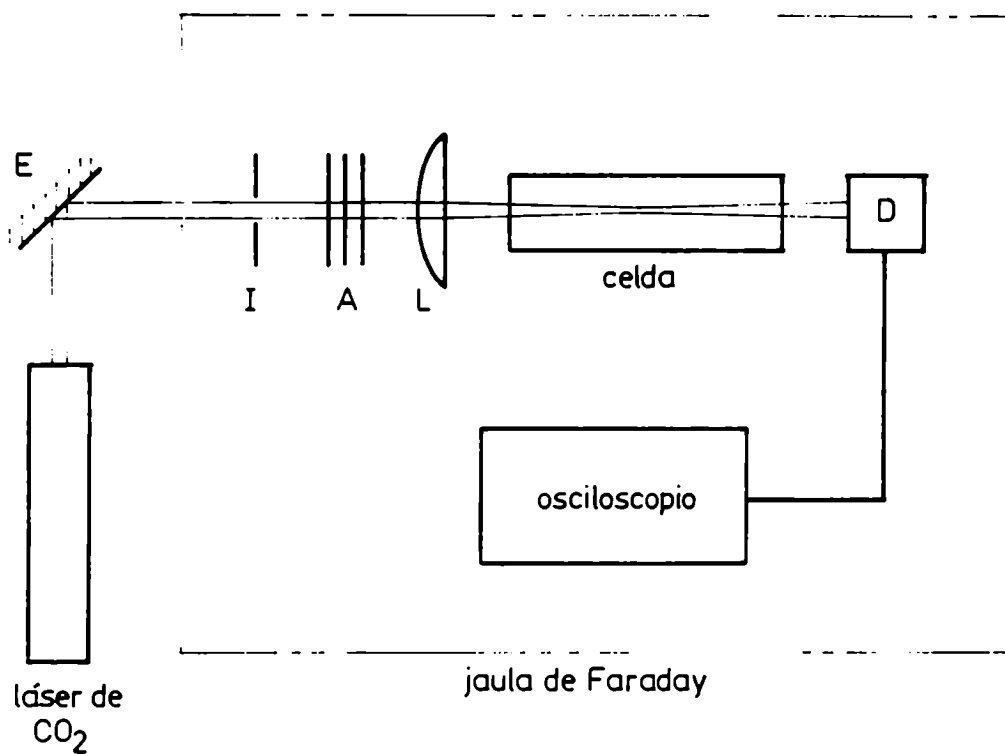


Figura 4.6

Dispositivo experimental utilizado para las experiencias de disociación multifotónica IR. E: espejo de Cu (R.C.: 10m), I: iris, A: atenuadores, L: lente de SeZn ($f = 10$ cm), D: detector piroeléctrico.

El volumen de la reacción por pulso se determinó como:

$$V_R = \frac{V_C}{n} \ln \frac{[CDF_3]_0}{[CDF_3]_f} \quad [4.30]$$

donde $[CDF_3]_0$ y $[CDF_3]_f$ son las concentraciones inicial y final de CDF_3 respectivamente, V_C es el volumen de la celda y n es el número de pulsos. En la deducción de [4.30] se ha supuesto que la fracción disociada por pulso es constante. Para asegurar la validez de esta aproximación se mantuvo la fracción de reacción menor que el 15%.

Para determinar las concentraciones inicial y final de CDF_3 se obtuvo un espectro IR de la celda con muestra antes y después de la irradiación con un espectrofotómetro IR de doble haz (Perkin Elmer 225). Como el pico de absorción correspondiente al modo irradiado (ν_5 , 975 cm^{-1}) es muy débil, también se efectuaron determinaciones en 1202 cm^{-1} , que corresponde al modo ν_4 del CDF_3 , que presenta mayor absorción. Asimismo, la aparición de uno de los productos de la disociación (SiF_4) fue registrada, observándose la aparición del pico de absorción correspondiente al modo ν_3 del SiF_4 (1031.8 cm^{-1}). Los resultados obtenidos de estas tres formas coinciden dentro del error experimental (15%).

La medición de la amplitud del pico de absorción permite calcular la concentración de muestra presente ya que, de

acuerdo a la ley de Beer, se tiene:

$$T = \exp(-\sigma c l) \quad [4.31]$$

donde T es la transmitancia de la muestra, σ es el coeficiente de absorción del CDF_3 ($\text{cm}^2 / \text{mol}\cdot\text{c}$), l es la longitud de la celda (cm) y c es la concentración de CDF_3 ($\text{mol}\cdot\text{c} / \text{cm}^3$).

4.4.2 ESPECTROMETRIA DE MASAS

En las mediciones efectuadas a las presiones más bajas de CDF_3 , el método de espectrometría IR no es preciso ya que la absorción es muy baja. Por lo tanto se optó por utilizar la técnica de espectrometría de masas.

El dispositivo experimental es el mismo que el descrito en 4.4.1. En estas mediciones se cargaron en forma simultánea dos celdas, procediéndose a la irradiación de una de ellas mientras que la otra se utilizó como muestra inicial de referencia.

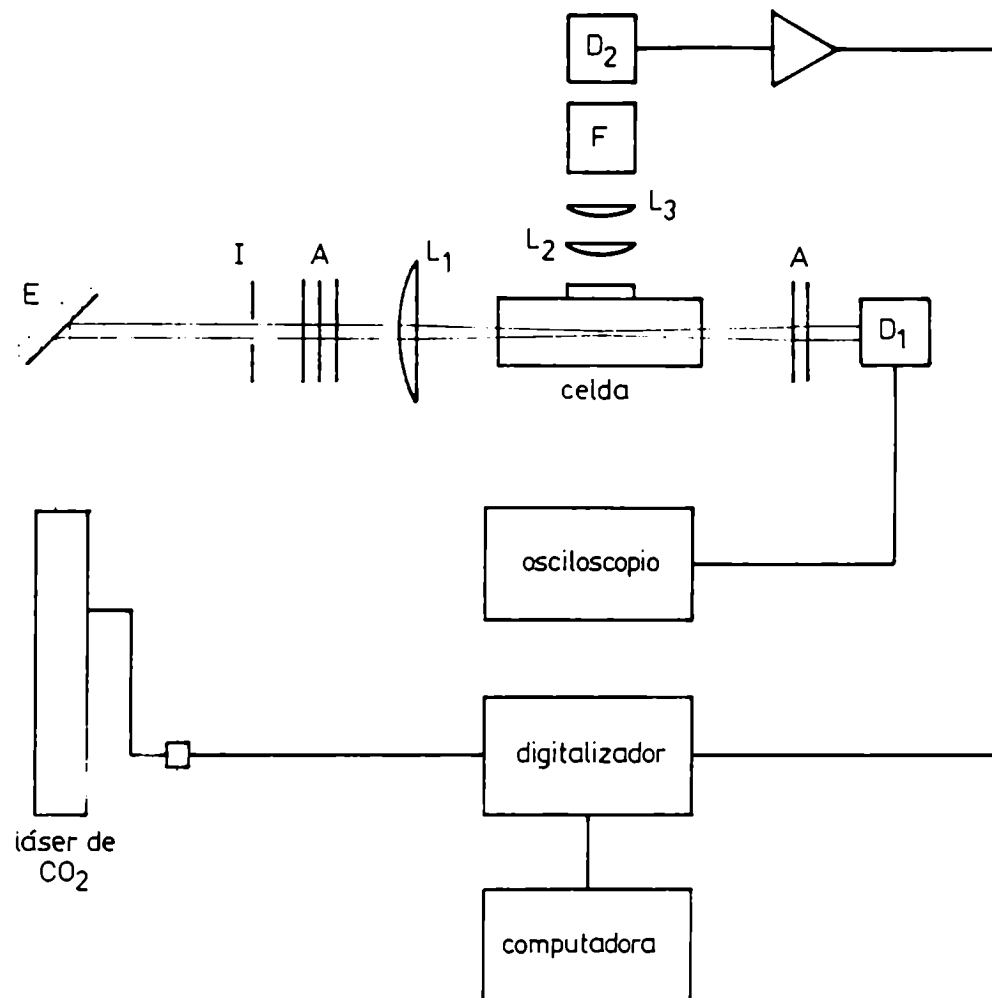
La desaparición de CDF_3 se determinó con un espectrómetro de masas cuadrupolar (Extranuclear Laboratories, EMBA II). Dado que los valores absolutos medidos en la celda de referencia y en la irradiada pueden alterarse debido a la variación de flujos y de las condiciones eléctricas iniciales

de una experiencia a otra, se contrastaron contra un valor de referencia. Para ello, antes de efectuar la carga de CDF_3 , se cargó en las celdas una presión conocida de CHF_3 , congelándose esta muestra en el dedo frío. Una vez hecho esto se cerró la llave del mismo y se procedió a la carga de CDF_3 . Finalmente, antes de conectar las celdas al espectrómetro de masas, se abrió la llave del dedo frío y se dejaba homogeneizar la mezcla, midiéndose la relación de picos correspondiente a los iones CDF_2^+ y CHF_2^+ , de masas 52 y 51 respectivamente, en la celda de referencia y en la irradiada.

Las señales se promediaron con un promediador multicanal (EG&G Parc 4001) para obtener mayor precisión en las determinaciones.

4.4.3 MEDICIONES DE LA DISOCIACION UTILIZANDO LA TECNICA DE FLUORESCENCIA INFRARROJA

El dispositivo experimental utilizado se muestra en la Figura 4.7. El haz, después de pasar por el diafragma, se focalizó dentro de la celda de irradiación mediante una lente de SeZn de 10 cm de distancia focal. La celda, de 10 cm de longitud, se construyó en vidrio Pyrex de 32 mm de diámetro. La señal de fluorescencia del DF vibracionalmente excitado (DF^*) se captó, lateralmente a la dirección de propagación del haz a través de una ventana de NaCl , con un detector



jaula de Faraday

Figura 4.7

Dispositivo experimental utilizado para las experiencias de disociación multifotónica por la técnica de fluorescencia IR. E: espejo de Cu (R.C.: 10 m), I: iris, A: atenuadores, L₁: lente de SeZn (f = 10 cm), D₁: detector piroeléctrico, L₂ y L₃: lentes de cuarzo, D₂: detector de InSb, F: filtro.

fotovoltaico de InSb de 1 mm^2 de área enfriado a 77 K (Santa Barbara Research Center I-PV-77).

Se colocó un sistema de lentes entre la ventana lateral de la celda y el detector para concentrar la señal proveniente del volumen focal sobre el área del detector. Para captar selectivamente las emisiones de las transiciones $|V=0\rangle \leftarrow |V=1\rangle$ del DF^* y del HF^* respectivamente se utilizaron filtros pasabandas (Optical Coating Laboratory N 3.443 y N 2.262 respectivamente) cuyos espectros de transmisión se obtuvieron con un espectrofotómetro IR Perkin Elmer.

La señal detectada era preamplificada con un amplificador de 60 dB de ganancia, con una banda pasante de 10 MHz a 50 Hz (Santa Barbara Research Center A120), y amplificada y filtrada con un amplificador de ganancia y frecuencias de corte ajustables (Tektronix 7A22). La señal se digitalizó y promedió en la forma descrita en 4.3.

La energía del láser se midió con un detector piroeléctrico (GenTec ED 500) y la densidad de energía incidente se varió utilizando atenuadores de F_2Ca .

CAPITULO 5

RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.1 MEDICIONES DE ABSORCION

Se estudió la dependencia del número medio de fotones absorbidos por molécula de la fluencia incidente, de la frecuencia de emisión del láser, y de la presión de CDF_3 . Además, para una presión fija de CDF_3 se estudió el efecto de distintos gases agregados.

5.1.1 MEDICIONES EN CDF_3 PURO

En las Figuras 5.1a y 5.1b se muestran la dependencia del número medio de fotones absorbidos por molécula de la presión de CDF_3 a distintas fluencias. Como puede verse, el número medio de fotones absorbidos por molécula, $\langle n \rangle$, se mantiene prácticamente constante a bajas presiones de CDF_3 (hasta 1 Torr aproximadamente) pudiéndose atribuir este hecho a que las colisiones durante el pulso láser no son muy importantes en las presentes condiciones, al menos dentro del error experimental. A medida que la presión aumenta el $\langle n \rangle$ también crece. Este comportamiento puede deberse a distintas causas, por un lado el llenado del hueco rotacional por colisiones incorpora al proceso de absorción moléculas que inicialmente no se encontraban en resonancia con la radiación IR. Por otro lado, el intercambio V-V intermolecular permite involucrar más moléculas en el proceso de absorción y, además, puede cambiar el nivel medio de excitación. Este proceso satura a altas presiones de CDF_3 (≈ 10 Torr) cuando todas las

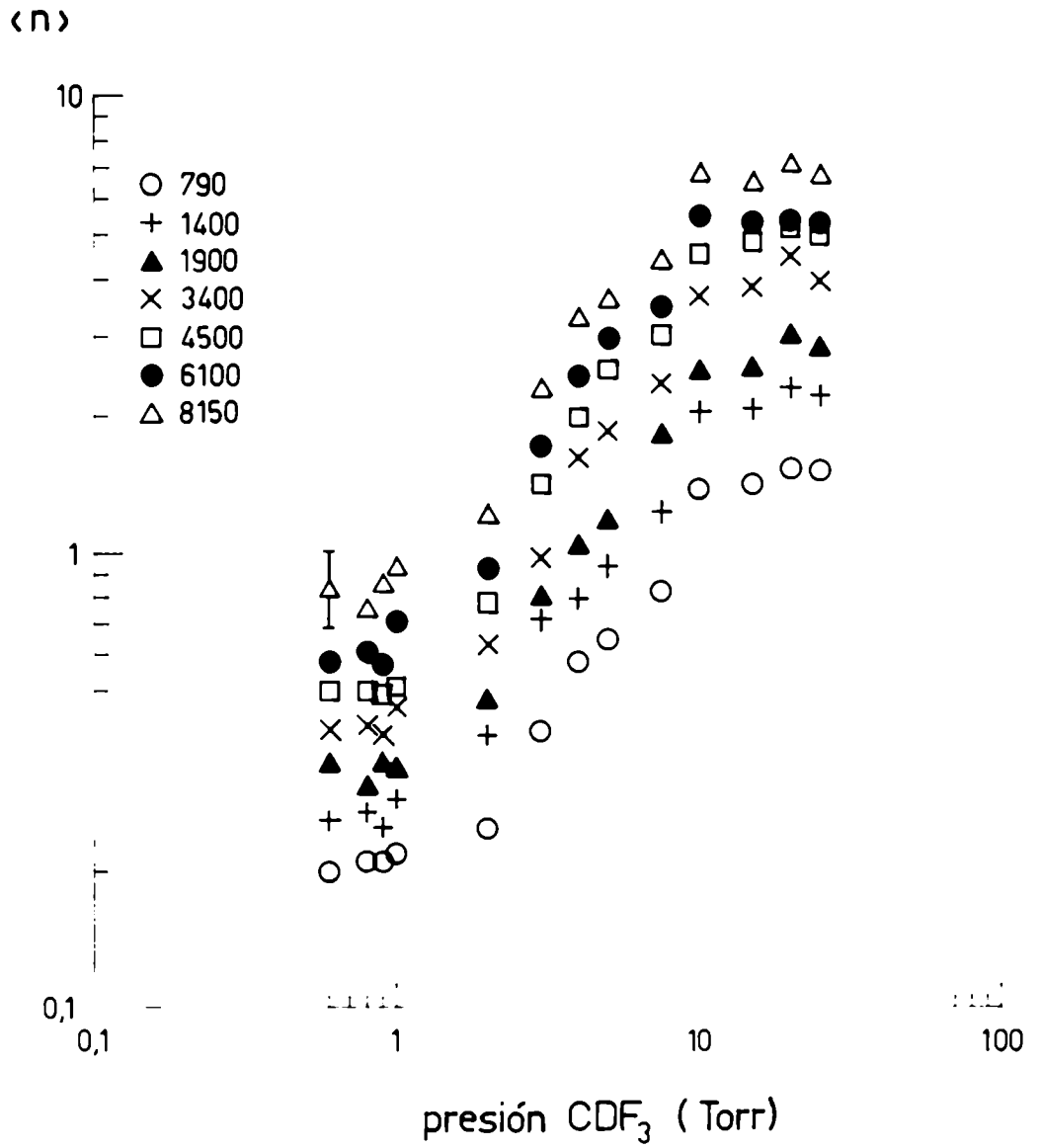


Figura 5.1a

Número medio de fotones absorbidos por molécula, $\langle n \rangle$, en función de la presión de CDF_3 , para distintas fluencias incidentes (mJ/cm^2).

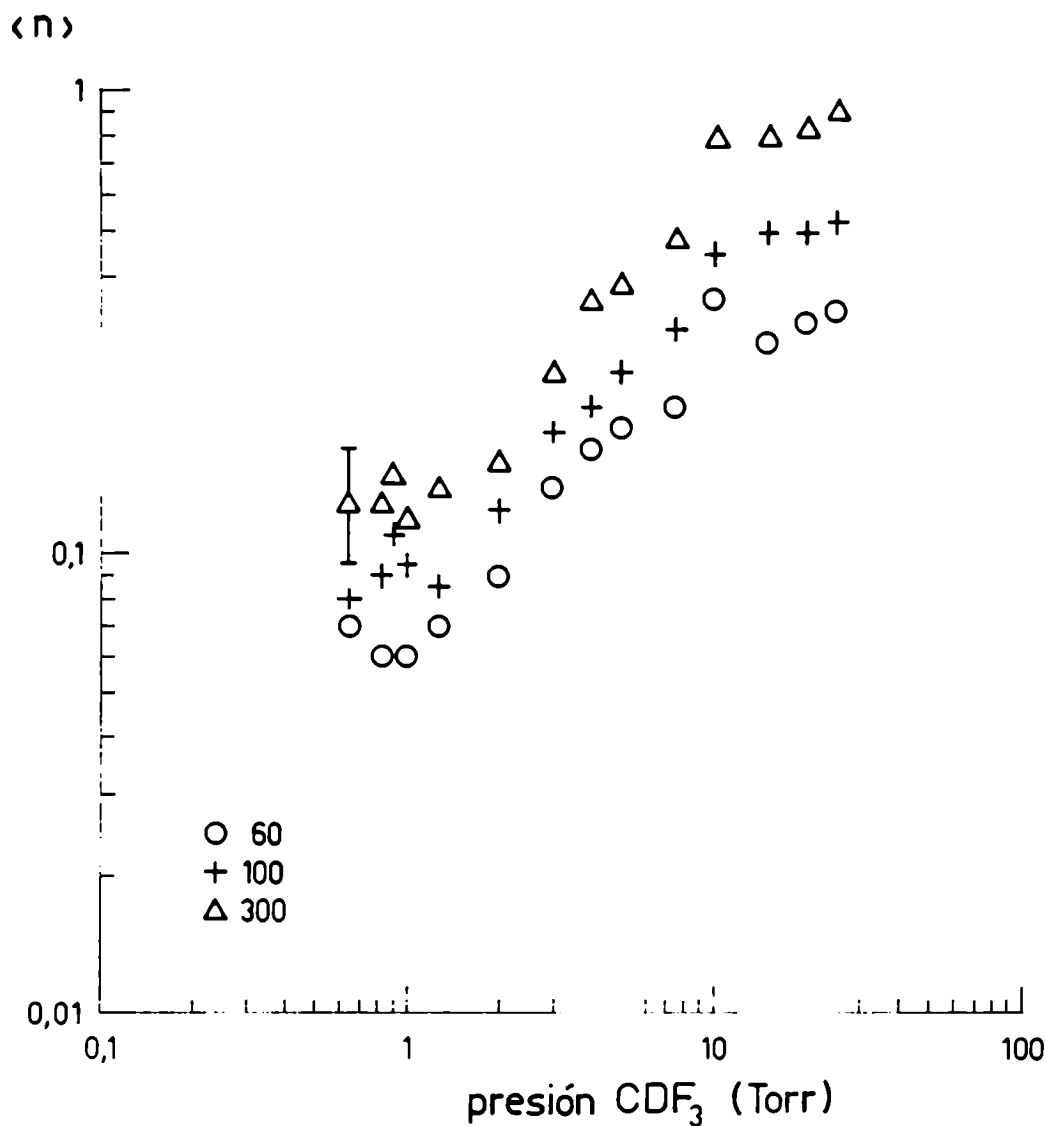


Figura 5.1b

Número medio de fotones absorbidos por molécula, $\langle n \rangle$, en función de la presión de CDF_3 , para distintas fluencias incidentes (mJ/cm^2).

moléculas en el camino del haz se hallan interactuando con el pulso.

Este tipo de comportamiento concuerda con el observado para otras moléculas: CF_2Cl_2 [70], CH_3F [71], CH_3OH [72], $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ [73], CF_2HCl [74], siendo típico en la absorción de moléculas poliatómicas pequeñas o medianas donde inicialmente sólo una pequeña fracción de ellas interviene en el proceso de excitación multifotónica.

La sección eficaz de absorción fenomenológica, σ , puede definirse [65]:

$$\sigma = \frac{\langle n \rangle h\nu}{\Phi} \quad [5.1]$$

donde $h\nu$ es la energía de los fotones IR y Φ es la fluencia del láser. Es importante destacar que ésta es una sección eficaz promediada ya que tiene en cuenta el proceso global de excitación molecular y no debe confundirse con la sección eficaz de absorción microscópica para la transición entre distintos niveles vibracionales.

En la Figura 5.2 se muestra la dependencia de la sección eficaz de absorción de la fluencia incidente para distintas presiones de CDF_3 . Para cada presión los datos experimentales ajustan bien a una función del tipo:

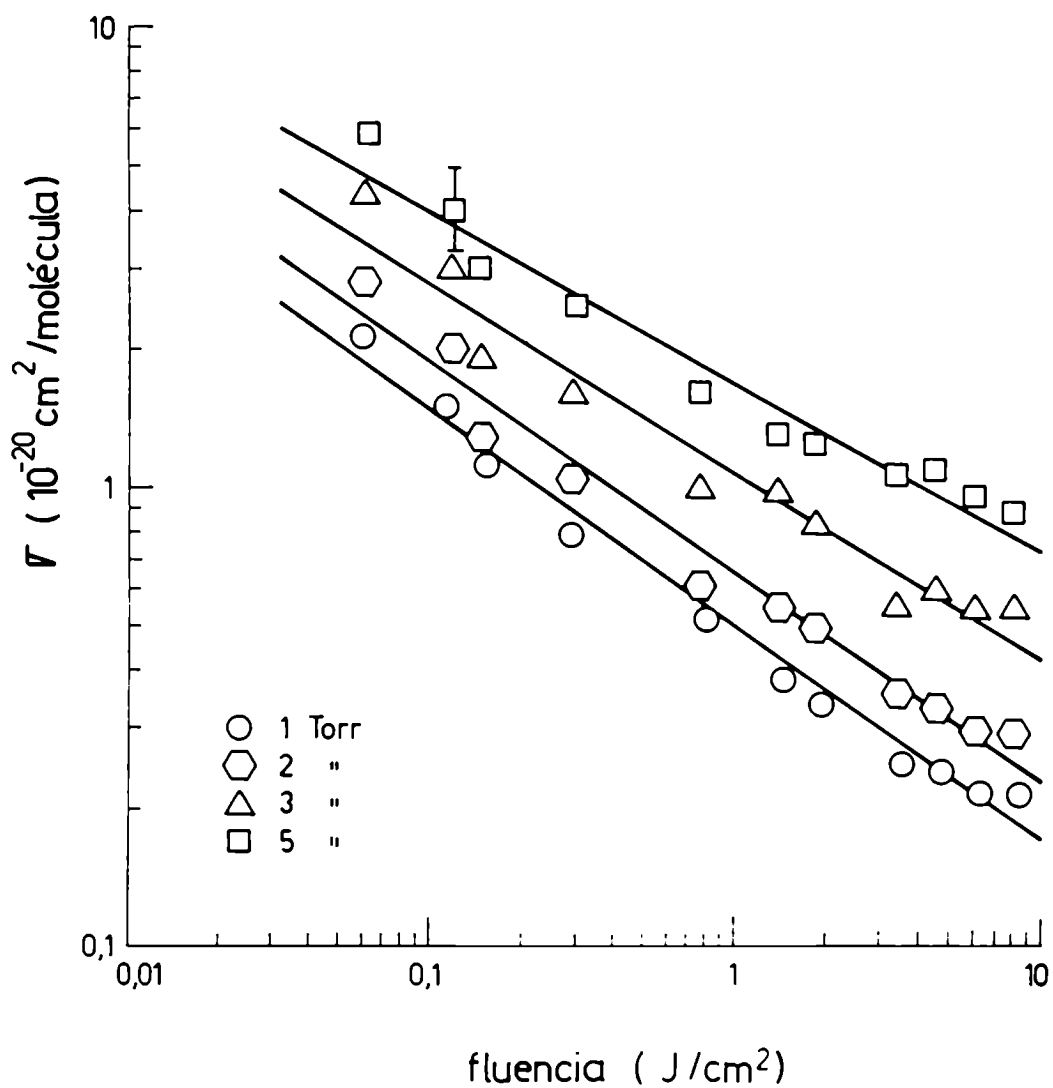


Figura 5.2

Dependencia de la sección eficaz de absorción multifotónica, σ , de la fluencia incidente, para distintas presiones de CDF_3 .

$$\sigma = K \phi^b \quad [5.2]$$

obteniéndose que el valor absoluto de b crece a medida que la presión de CDF_3 disminuye ($b = -0,47, -0,46, -0,41$ y $-0,37$ para presiones de CDF_3 de 1, 2, 3 y 5 Torr respectivamente). Dependencias similares han sido observadas para el CDF_3 [47,54], CF_2Cl_2 [70], CDCl_3 [75]. Este comportamiento puede atribuirse a distintas causas. Por un lado, la competencia entre la absorción y la emisión estimulada y su variación con respecto a la energía interna molecular podría determinar el comportamiento observado [56]. Por otro lado, la saturación de los procesos de absorción coherente o los embotellamientos anarmónicos en la zona de los primeros niveles vibracionales pueden explicar la disminución de $\sigma(\phi)$ con ϕ [76].

En las mediciones de la absorción multifotónica del CDF_3 realizadas en diferentes condiciones experimentales, D.K. Evans et al. [47] obtuvieron que σ comenzaba a crecer con ϕ (valores de b positivos) para densidades de energía mayores que 1 J/cm^2 . Esta diferencia puede deberse a que los pulsos de 2 nseg de duración utilizados por Evans et al. son considerablemente más cortos que los de 200 nseg utilizados en este trabajo. Evans et al. también efectuaron una serie de mediciones con pulsos de 6 nseg de duración observando que, en este caso, el cambio de comportamiento se producía a densidades de energía más altas, lo que estaría de acuerdo con

el hecho de que en nuestro caso hasta $8,2 \text{ J/cm}^2$ no se observe este efecto.

En la Figura 5.3 se observa la dependencia de la sección eficaz de absorción de la frecuencia de emisión del láser. Estas mediciones fueron realizadas irradiando 1 Torr de CDF_3 a una fluencia constante de 3.4 J/cm^2 . Además, se muestra el espectro de absorción lineal del CDF_3 como comparación. De los resultados obtenidos puede concluirse que la absorción multifotónica del CDF_3 reproduce las características del espectro de baja señal, al menos hasta el valor de fluencia utilizado. En los espectros de absorción multifotónica de otras moléculas, como el SF_6 [13], se encontró un desplazamiento del máximo de la absorción hacia frecuencias menores (corrimiento al rojo) a medida que se aumentaba la fluencia incidente, atribuyéndose este hecho a la anarmonicidad del modo excitado. En el caso del CDF_3 , el comportamiento observado es una consecuencia de la baja anarmonicidad del modo ν_5 , que tiene una constante de anarmonicidad de $0,7 \text{ cm}^{-1}$ aproximadamente, mucho menor que la del SF_6 .

5.1.2 MEDICIONES EN MEZCLAS DE CDF_3 CON DISTINTOS GASES AGREGADOS

El efecto del agregado de distintos gases no absorbentes

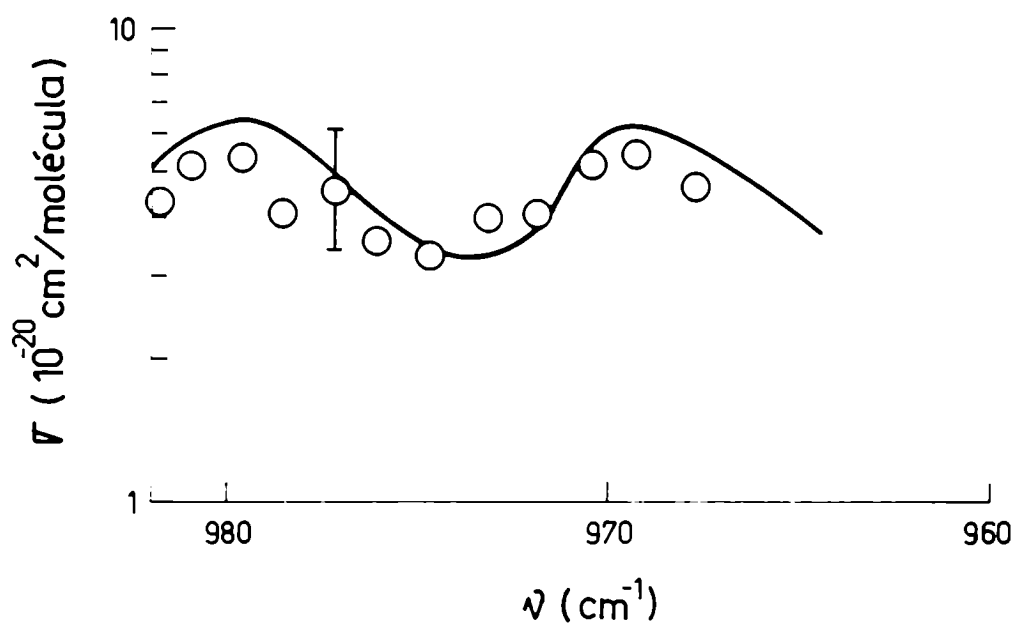


Figura 5.3

Dependencia de la sección eficaz de absorción de la frecuencia de emisión del láser, para una fluencia incidente de 3,4 J/cm². La sección eficaz de absorción IR convencional se muestra superpuesta como comparación (línea), en unidades arbitrarias. Presión de CDF₃: 1 Torr.

se muestra en las Figuras 5.4a-e. En estas experiencias la presión de CDF_3 se mantuvo en un valor constante de 1 Torr, de forma tal que las colisiones entre moléculas de CDF_3 no alteraran significativamente el proceso de absorción (dentro del error experimental). En todos los casos se observa un aumento en el $\langle n \rangle$ con la presión del gas agregado, que puede vincularse al llenado del hueco rotacional. En el caso de mezclas de fluoroforno deuterado y gases inertes, se obtuvo que el proceso de absorción depende primordialmente de la frecuencia de colisiones y no del gas agregado, ya que el número medio de fotones absorbidos por molécula es aproximadamente el mismo para un dado número de colisiones durante el pulso láser (Figuras 5.4a-d). El aumento de $\langle n \rangle$ con la presión parece saturar sólo en presencia de He, pudiendo deberse este hecho a que la velocidad de relajación V-T del CDF_3 en presencia de He es mayor que en presencia de otros gases (ver parágrafo 5.2).

En las mezclas de fluoroforno deuterado e hidrogenado, el incremento observado en $\langle n \rangle$ es más pronunciado que en los otros gases, debiéndose tener en cuenta que en el caso de colisiones entre gases moleculares hay transferencia V-V que posiblemente incorpora moléculas de CHF_3 al proceso de absorción aunque éstas no se encuentren en condiciones de resonancia con el láser.

Como ocurre en el CDF_3 puro, si se analiza la dependencia

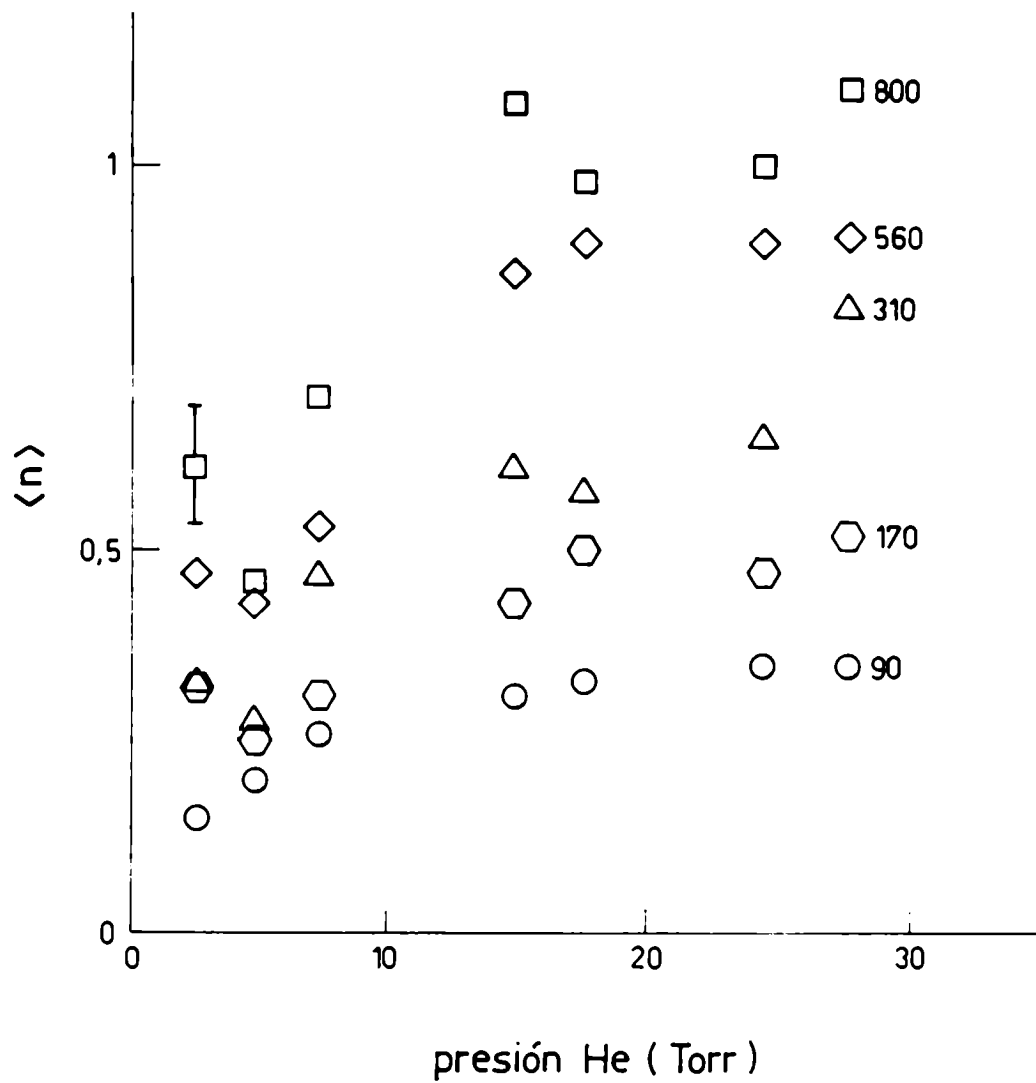


Figura 5.4a

Número medio de fotones absorbidos por molécula, $\langle n \rangle$, en función de la presión de He, para distintas fluencias incidentes (mJ/cm²). Presión de CDF₃: 1 Torr.

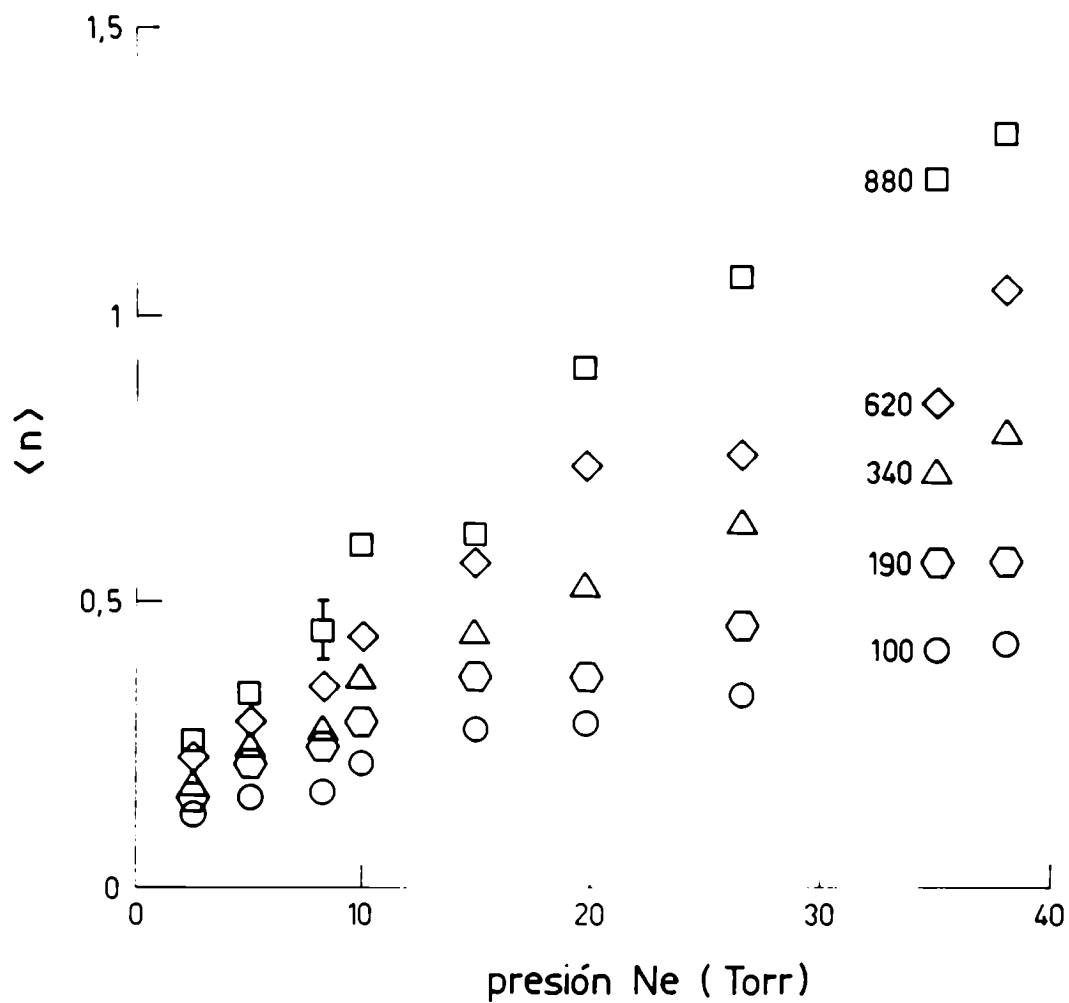


Figura 5.4b

Número medio de fotones absorbidos por molécula, $\langle n \rangle$, en función de la presión de Ne, para distintas fluencias incidentes (mJ/cm²). Presión de CDF₃: 1 Torr.

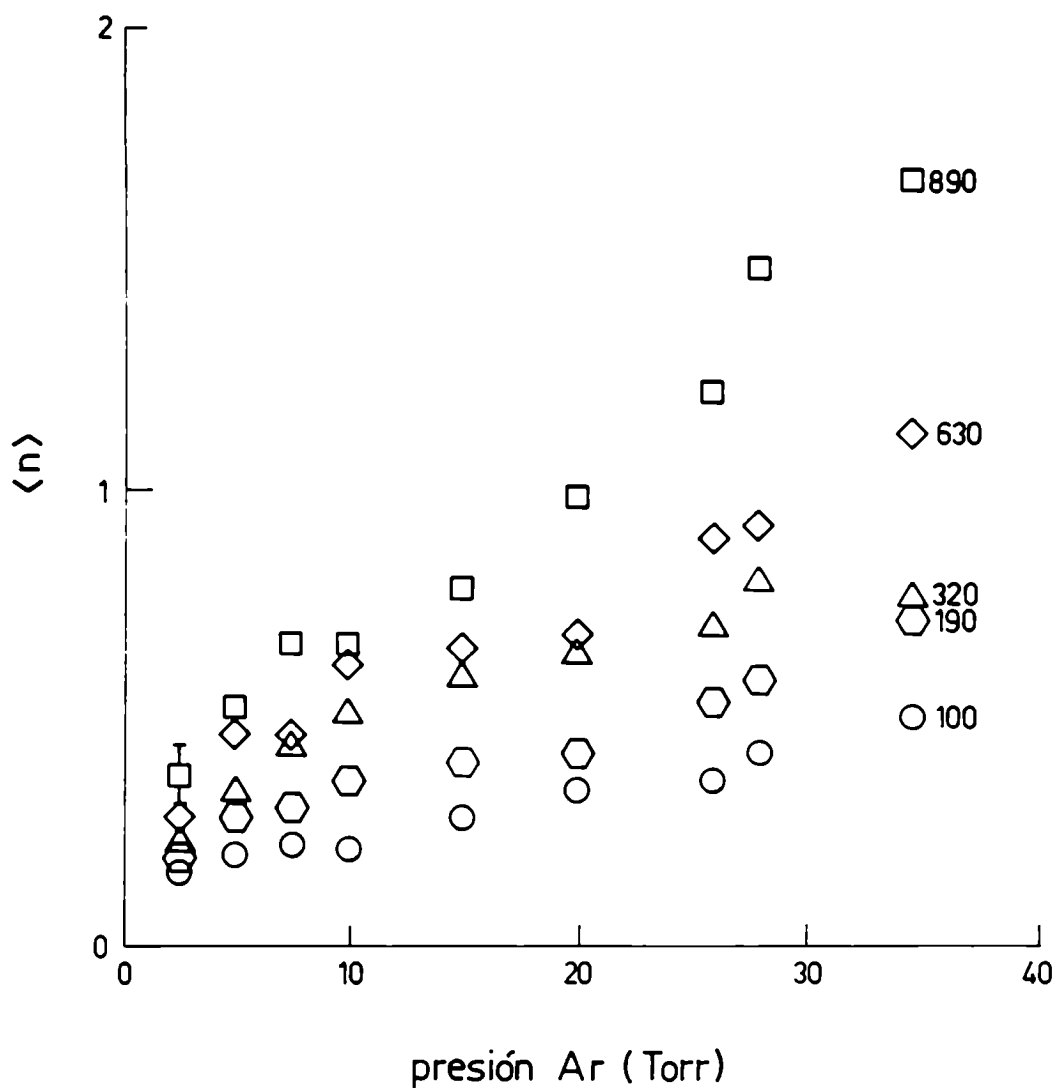


Figura 5.4c

Número medio de fotones absorbidos por molécula, $\langle n \rangle$, en función de la presión de Ar, para distintas fluencias incidentes (mJ/cm^2). Presión de CDF_3 : 1 Torr.

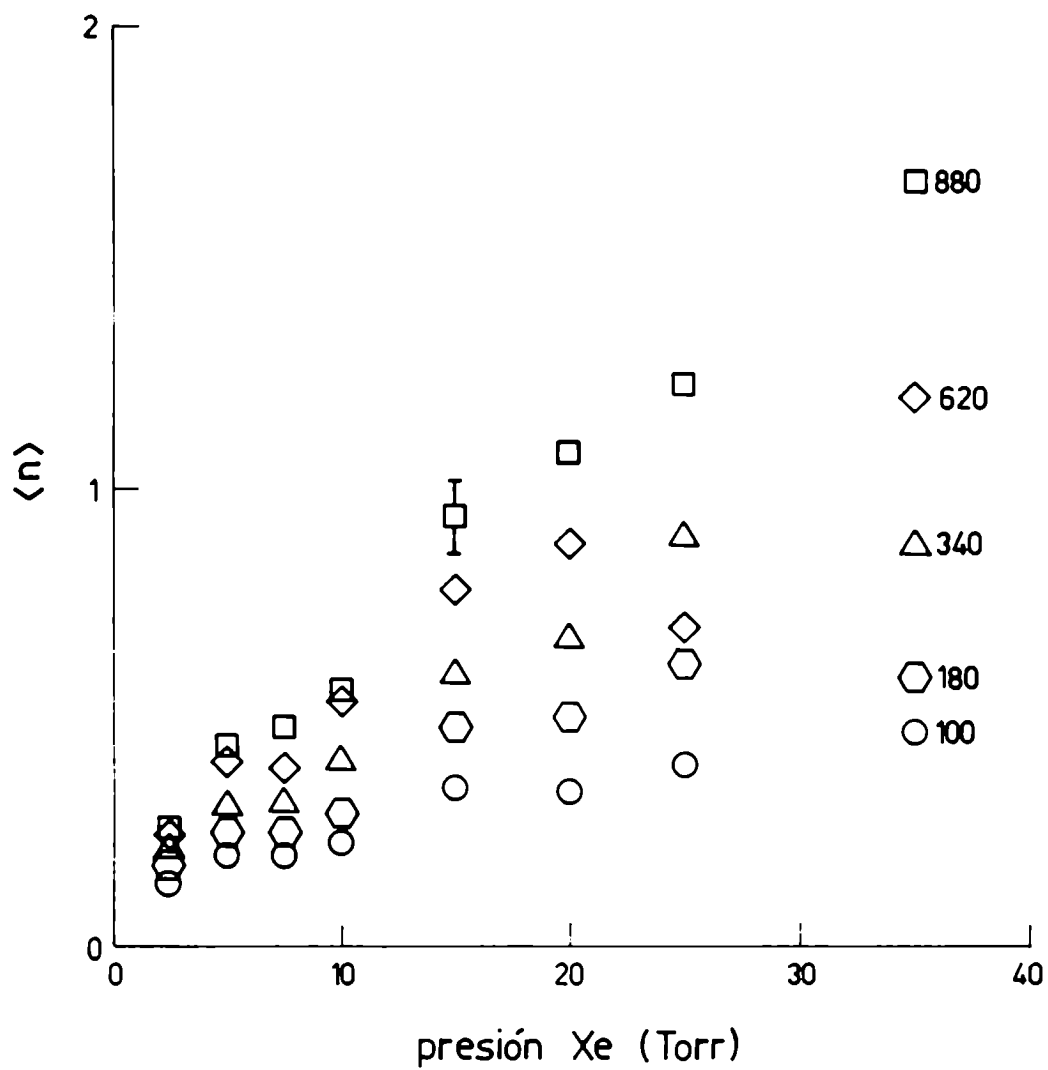


Figura 5.4d

Número medio de fotones absorbidos por molécula, $\langle n \rangle$, en función de la presión de Xe, para distintas fluencias incidentes (mJ/cm^2). Presión de CDF_3 : 1 Torr.

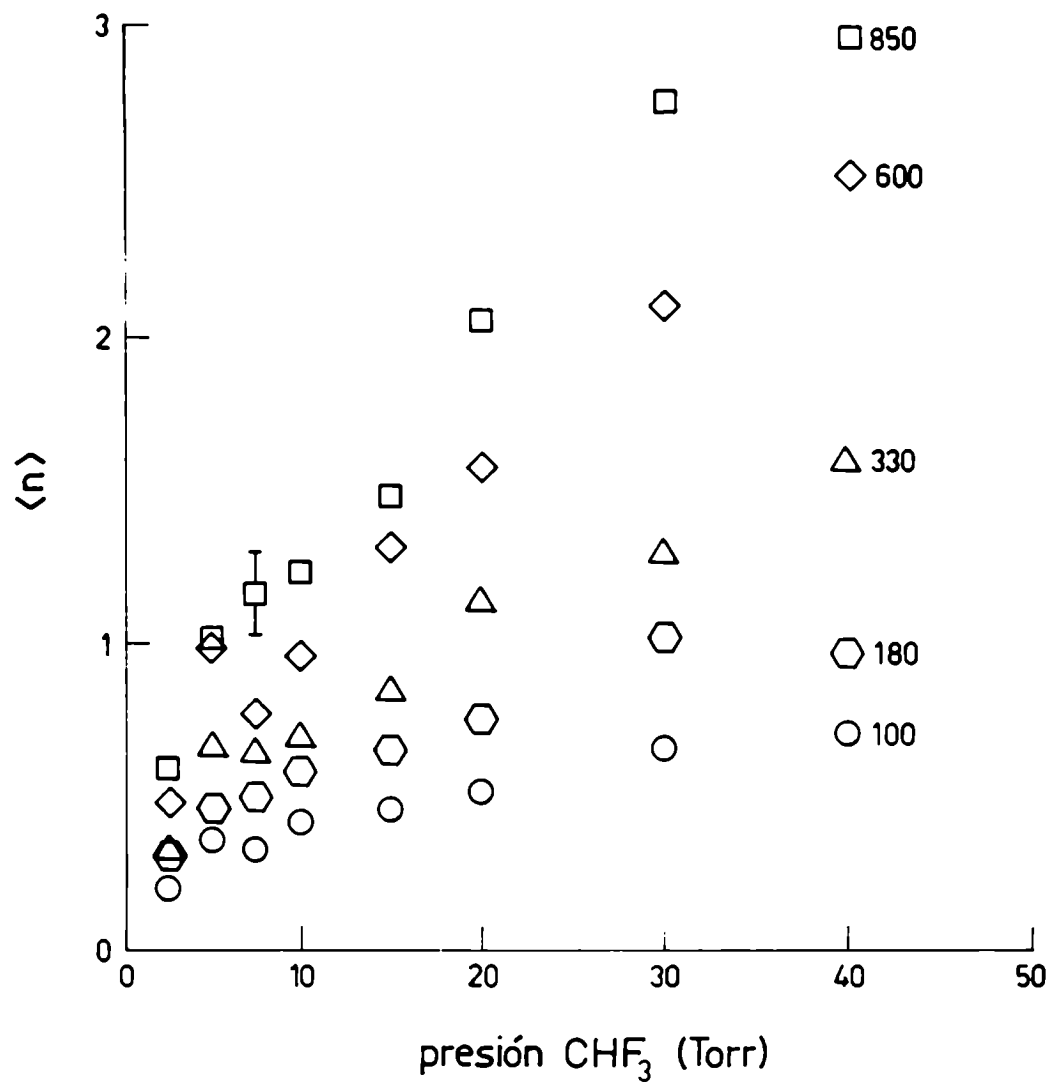


Figura 5.4e

Número medio de fotones absorbidos por molécula, $\langle n \rangle$, en función de la presión de CHF_3 , para distintas fluencias incidentes (mJ/cm^2). Presión de CDF_3 : 1 Torr.

de σ de ϕ , se encuentra que ajusta a una función del tipo: $\sigma = k \cdot \phi^b$, donde b toma valores decrecientes negativos al aumentar la presión de gas agregado.

Uno de los métodos para estimar el tiempo de llenado del hueco rotacional (τ_h) en presencia de gases agregados no absorbentes se basa en el hecho de que la duplicación del valor de $\langle n \rangle$ en la mezcla con respecto al de la muestra pura ($\langle n_0 \rangle$) indica que el hueco rotacional se ha llenado una vez durante el pulso láser [77], pudiendo obtenerse τ_h como el producto de la duración del pulso por la presión del gas agregado para la cual se tiene $\langle n \rangle = 2 \langle n_0 \rangle$. Los tiempos de relajación del CDF_3 en presencia de los distintos gases inertes obtenidos de acuerdo a este criterio son $\text{PHe} \cdot \tau_h = 0.5 \mu\text{seg} \cdot \text{Torr}$ y $\text{PX} \cdot \tau_h = 1.2-1.5 \mu\text{seg} \cdot \text{Torr}$ ($X = \text{Ne}, \text{Ar}$ y Xe). El hecho de que el He sea más eficiente en el llenado del hueco rotacional puede deberse a la mayor frecuencia de colisiones. Debe mencionarse que este cálculo permite obtener sólo una estimación de los procesos de relajación rotacional dado que presupone que las colisiones cambian únicamente el estado rotacional molecular sin que se produzcan alteraciones en el estado vibracional.

En el CDF_3 puro se usaron las técnicas de transmisión y optoacústica para la medición de la energía absorbida, pero en mezclas con He, Ne, Ar, Xe y CHF_3 se utilizó solamente el método de calorimetría directa dado que se comprobó que a altas presiones de gas agregado la técnica optoacústica perdía

validez. La razón de ello es que la rápida relajación V-T a altas presiones de la mezcla ocasionaba la llegada al micrófono de señales provenientes desde distintas regiones de la celda simultáneamente con la de la zona de interés, ocasionando que el primer pico no fuera directamente proporcional a la energía absorbida en el volumen focal.

5.2 MEDICIONES DE LOS TIEMPOS DE RELAJACION VIBRACIONAL POR COLISIONES

Se estudiaron los procesos de relajación de la energía vibracional por colisiones mediante el análisis del comportamiento temporal de la señal de fluorescencia IR, emitida por el CDF_3 vibracionalmente excitado, bajo distintas condiciones experimentales.

5.2.1 TIEMPOS DE RELAJACION COLISIONAL DEL CDF_3 PURO

Se determinó el tiempo de relajación vibración-traslación (τ_{V-T}) por colisiones en muestras puras de CDF_3 bajo diferentes condiciones de excitación.

a- Mediciones a baja fluencia

En estas mediciones se trabajó con el haz del láser

colimado de forma tal de tener un área de $0,88 \text{ cm}^2$. Para la detección se utilizó el detector de TeCdHg de 1 mm^2 de área descrito en el Capítulo 4. El filtro utilizado para disminuir la dispersión de la radiación del láser (que saturaba el preamplificador del detector), fue una celda de 5 cm cargada con 140 Torr de cloruro de vinilo deuterado. En estas condiciones, la señal detectada, contenía contribuciones de los modos ν_2 y ν_5 del CDF_3 .

En la Figura 5.5 se observa una señal típica de fluorescencia obtenida al irradiar 1 Torr de CDF_3 con 1500 pulsos del láser de CO_2 a una fluencia de 390 mJ/cm^2 .

La señal de fluorescencia emitida por el CDF_3 presenta dos regiones claramente diferenciadas: primero se observa una zona de variación rápida (del orden de las decenas de microsegundos para 1 Torr de CDF_3) y luego se distingue una región de decaimiento más lento (del orden de los milisegundos), en la que se observan oscilaciones amortiguadas superpuestas. En virtud de las características de la señal, se utilizó el digitalizador de transitorios en doble base de tiempos, registrándose, en consecuencia, en forma precisa ambos tramos de la señal simultáneamente. La utilización de la doble base de tiempos produce la ruptura que se observa en la Figura 5.5.

La señal medida se aproximó a una suma de funciones exponenciales, encontrándose que el mejor ajuste estaba dado

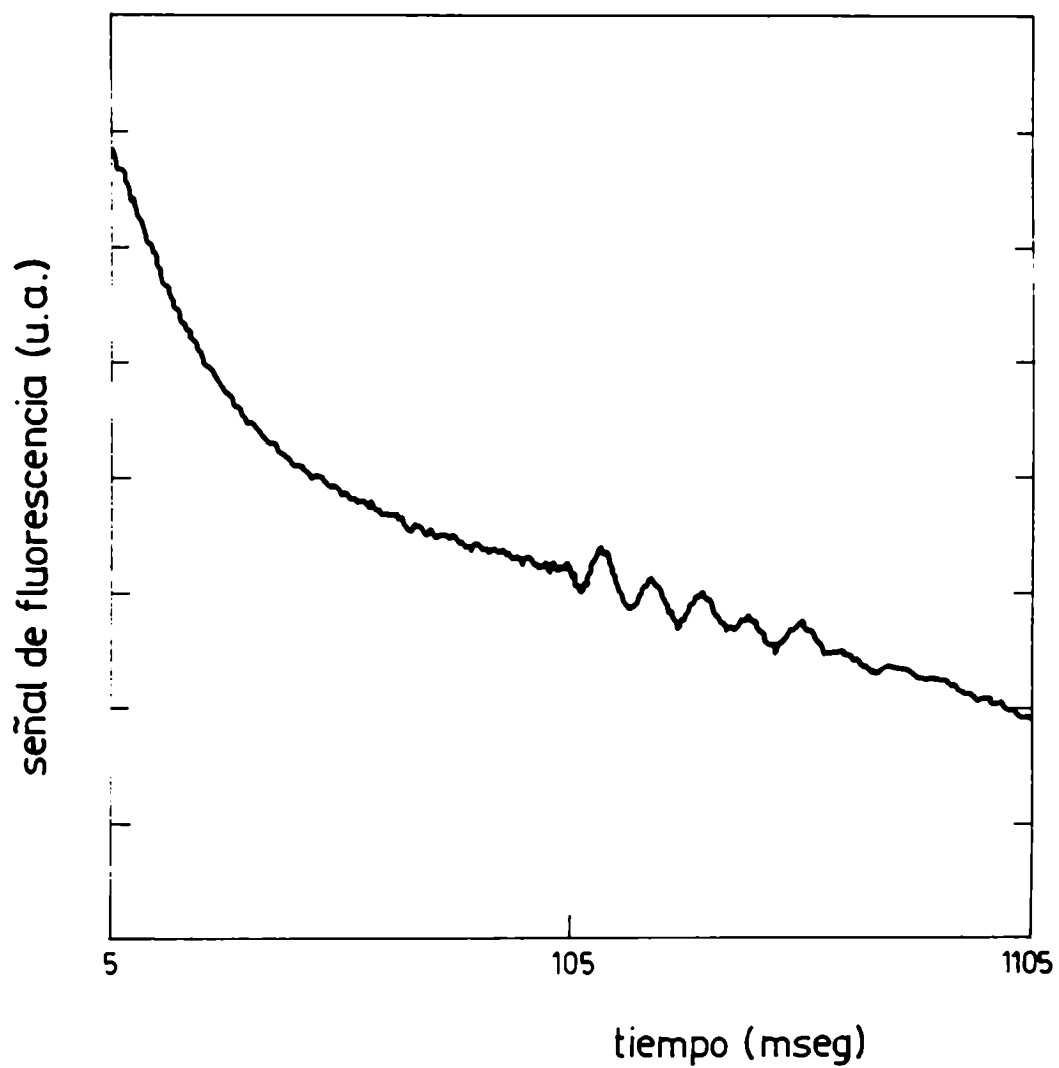


Figura 5.5

Señal típica de fluorescencia IR emitida por el CDF^{H}_3 , obtenida al irradiar 1 Torr de CDF_3 a 390 mJ/cm^2 (Promedio de 1500 pulsos).

por una suma de dos funciones exponenciales, una de constante de decaimiento rápida y otra muy lenta. Este comportamiento ha sido observado también para otras moléculas como el SF₆ [78] y el CF₂Cl₂ [79], atribuyéndose el decaimiento rápido a la relajación de la energía vibracional a traslacional y el lento a la difusión por transporte de masa e impulso, es decir:

$$f(t) = A e^{-K_{V-T} \cdot t} + B e^{-K_D \cdot t} \quad [5.3]$$

siendo K_{V-T} y K_D las velocidades de relajación V-T y de difusión respectivamente.

En la Figura 5.6 se muestra la dependencia de la velocidad de difusión (K_D) de la presión de CDF₃ (P). Para obtener el tiempo de difusión T_D se ajustaron los valores experimentales a una función del tipo:

$$K_D = \frac{1}{T_D \cdot P} \quad [5.4]$$

encontrándose que, para que hubiera un buen ajuste, era necesario agregar una constante aditiva a [5.4]. Llamando C a la constante, se obtuvo de esa forma:

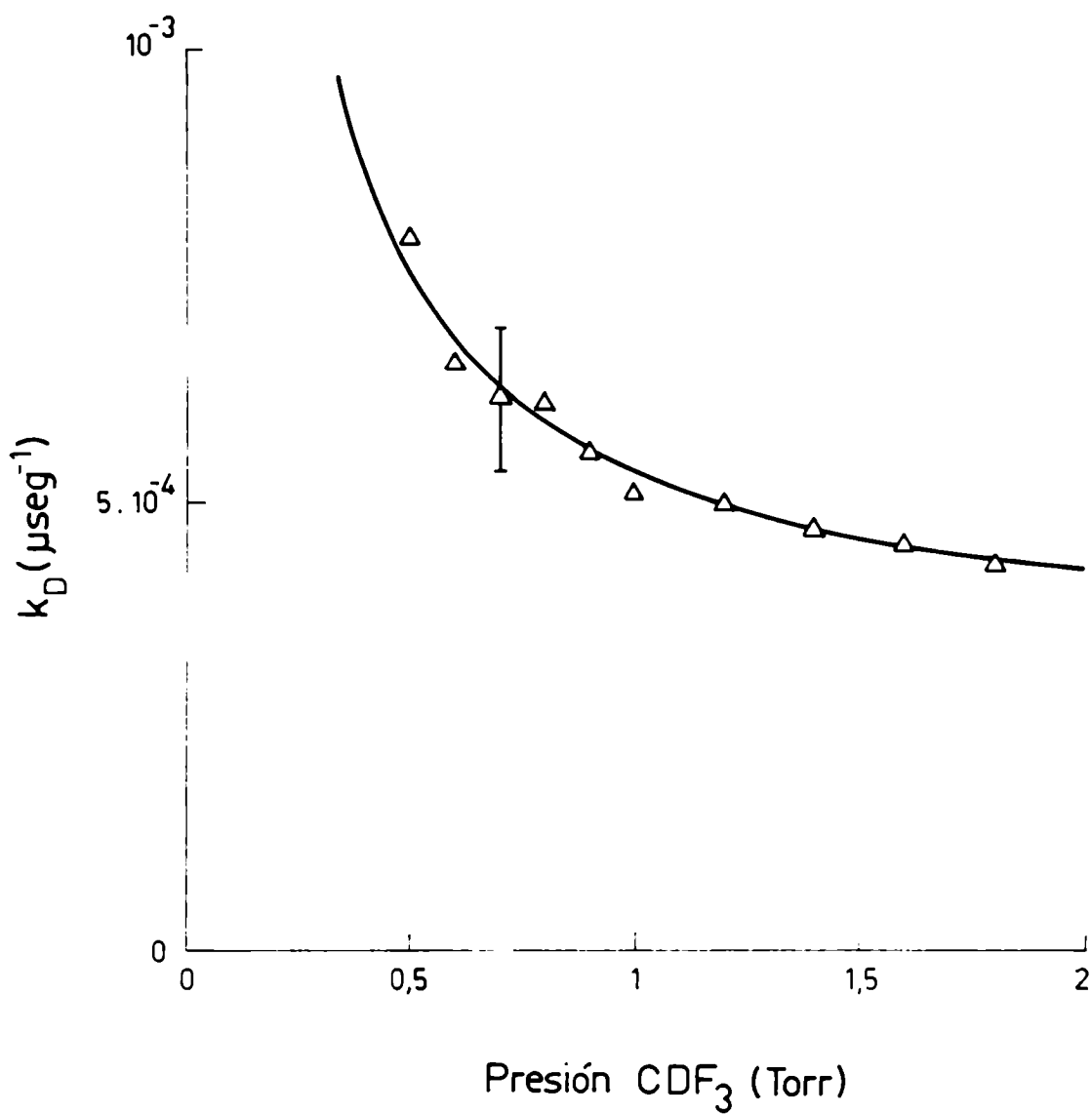


Figura 5.6

Velocidad de difusión (k_D) en función de la presión de CDF_3 .
Fluencia incidente: 390 mJ/cm^2 .

$$C = 3,7 \times 10^{-3} \text{ seg} \quad [5.5]$$

$$1/T_D = 224 \text{ seg}^{-1} \cdot \text{Torr}$$

Por otra parte, se calculó el tiempo de difusión como [80]:

$$\frac{1}{T_D} = \left[\frac{x_1}{a} \right]^2 (0,71 \cdot \lambda + 0,33 \cdot D) \quad [5.6]$$

donde x_1 es la raíz de orden cero de la Función de Bessel de primer orden, a es el radio de la celda, λ es el coeficiente de difusión térmica y D es el coeficiente de difusión.

El coeficiente de difusión térmica se obtuvo de la relación [81]:

$$\lambda = \frac{K}{\rho \cdot c_p} \text{ (cm}^2/\text{seg)} \quad [5.7]$$

donde ρ es la densidad de moléculas (moléc/cm³), c_p es el calor específico a presión constante (cal/ K g) y K es la conductividad térmica (cal/seg cm K)

El coeficiente de difusión se calculó como [81]:

$$D = 2.63 \cdot 10^{-3} \left[\frac{T^3}{M \cdot P \cdot \sigma^2} \right]^{0.5} \quad (\text{cm}^2/\text{seg}) \quad [5.8]$$

donde T es la temperatura (K), M es el peso molecular, P es la presión (atm) y σ es el diámetro molecular (Å)

La temperatura traslacional utilizada en [5.7] y [5.8] se calculó a partir de las mediciones de absorción como:

$$T_f = \frac{E}{C_v \cdot N} + T_a \quad [5.9]$$

siendo C_v el calor específico a volumen constante, N el número de moles y E la energía absorbida por la muestra.

Utilizando estas expresiones para calcular $1/T_D$ se obtuvo que:

$$T_D = 217 \text{ seg}^{-1} \cdot \text{Torr} \quad [5.10]$$

en concordancia, dentro del error experimental, con el valor obtenido al ajustar la curva de la Figura 5.6.

La adición de una constante en [5.3], puede justificarse dado que, además de los procesos de difusión por transporte de masa e impulso, la emisión espontánea de los modos ν_2 y ν_5 ,

que era captada por el detector, también contribuía a la parte lenta de la señal. Los tiempos de emisión espontánea se calcularon a partir de las intensidades de banda integradas [58] como:

$$\frac{1}{\tau_{es}} = 8\pi \frac{g_1}{g_2} \nu_{1,2}^2 \Gamma(\nu_i) \quad [5.11]$$

donde $\Gamma(\nu_i)$ es la intensidad integrada de la banda de absorción del modo ν_i , ν_i es el número de onda de la transición, g_1 y g_2 son las degeneraciones de los niveles inferior y superior respectivamente y c es la velocidad de la luz. Mediante [5.11] se obtuvo:

$$\tau_{es}(\nu_2) = 500 \text{ mseg} \quad [5.12]$$

$$\tau_{es}(\nu_5) = 384 \text{ mseg}$$

Estos valores no pueden compararse apropiadamente con el resultado experimental. En efecto, el sistema de detección tiene una frecuencia de corte inferior de 50 Hz (3.18 mseg) y la deconvolución con la respuesta impulsiva del sistema de detección se efectuó, por razones de simplicidad de cálculo, sólo para eliminar los efectos de la frecuencia de corte superior del amplificador del detector. Estos eran los que afectaban los tiempos de relajación V-T que se deseaban determinar, estando fuera del propósito de este trabajo la determinación de los tiempos de emisión espontánea.

En la Figura 5.7 se muestra la dependencia de la velocidad de relajación vibración-traslación (k_{V-T}) de la presión de CDF_3 . Los puntos experimentales se ajustaron a una recta:

$$k_{V-T} = B \cdot P + A \quad [5.13]$$

con $A = - 7,43 \times 10^{-3} \mu\text{seg}^{-1}$

$B = 0.029 \mu\text{seg}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$

obteniéndose el tiempo de relajación V-T por unidad de presión como $1/B = 46 \mu\text{seg} \cdot \text{Torr}$. La ordenada al origen puede considerarse cero, dentro del error experimental, como corresponde a un mecanismo de tipo colisional.

Es importante destacar algunas observaciones que surgieron del análisis de las señales obtenidas. Por un lado, se tuvieron algunas dificultades para efectuar el ajuste de la primera parte de la señal. Por este motivo, se efectuaron aproximaciones a una suma de tres funciones exponenciales, pues, en muchos trabajos [82,83], en los cuales se detectó la señal de fluorescencia emitida a través de modos no irradiados, se observó, además de los procesos de relajación V-T/R y de difusión, un proceso mucho más rápido que los anteriores debido al intercambio V-V. En consecuencia, se estudió la factibilidad de que hubiera una tercera exponencial dado que, como se mencionó anteriormente, la señal detectada

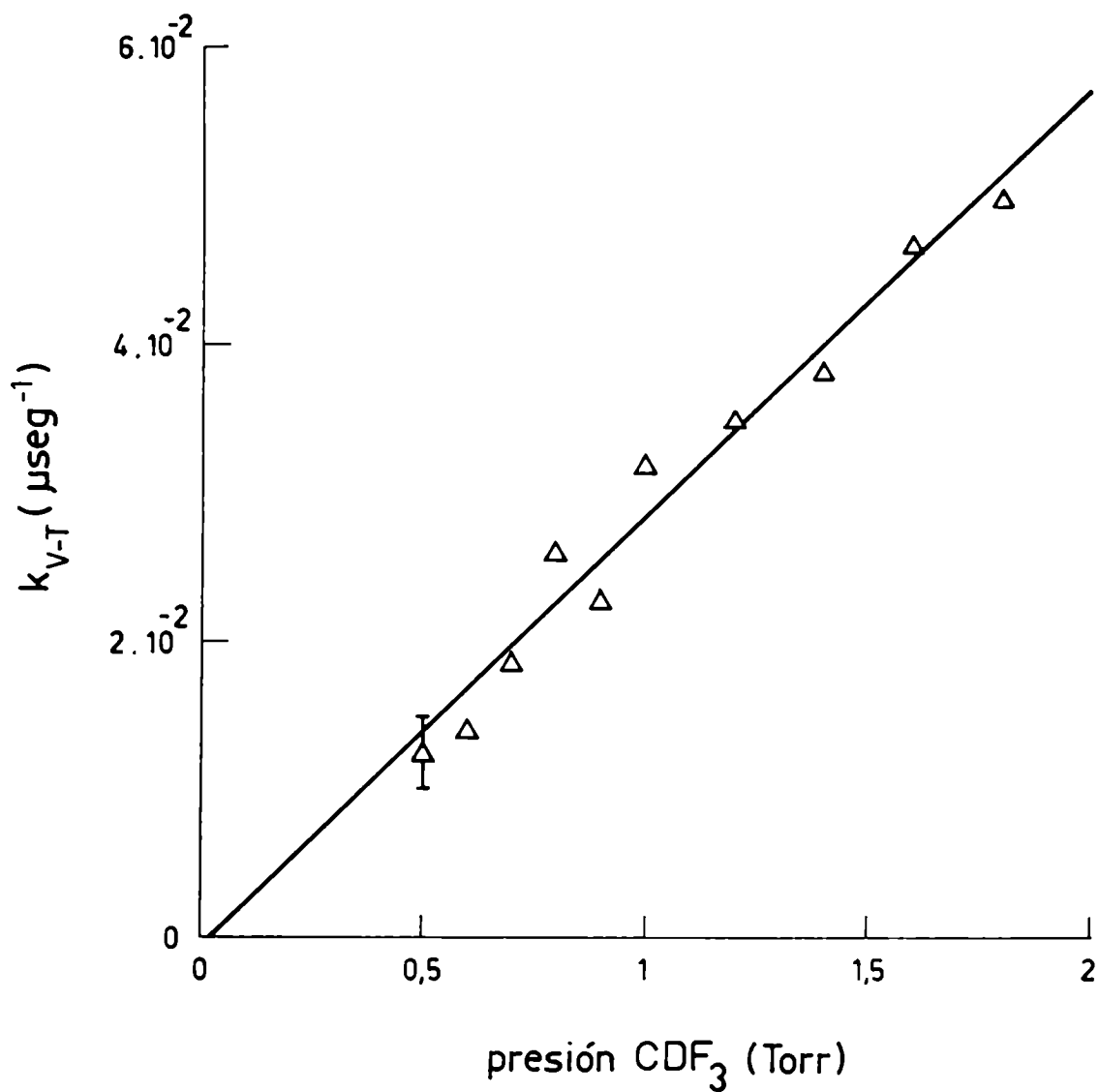


Figura 5.7

Velocidad de relajación vibración-traslación (k_{V-T}) en función de la presión de CDF_3 . Fluencia incidente: 390 mJ/cm^2 .

tenía contribuciones de los modos ν_2 y ν_5 del CDF_3 . Sin embargo, la dispersión remanente de la radiación láser, que hizo necesario excluir los primeros 8 μseg de la señal, imposibilitó efectuar un análisis más profundo.

Por otra parte, para obtener valores más altos de señal, con mejor relación señal/ruido, se efectuaron experiencias a presiones más altas, encontrándose que, a partir de 2 Torr de CDF_3 , la magnitud de las oscilaciones optoacústicas era tal que impedía el análisis de las señales.

Posteriormente se efectuaron mediciones cambiando el detector de TeCdHg anteriormente utilizado por uno de 2,5 mm^2 de área (Judson, J15-D12) de similar detectividad. Esto permitió realizar algunos cambios que posibilitaron una interpretación más clara de los resultados experimentales.

Por un lado, se pudo utilizar el filtro activo a mayor presión de cloruro de vinilo deuterado (490 Torr). En estas condiciones, se filtró totalmente la emisión del modo ν_5 del CDF_3 , detectándose, por consiguiente, sólo la desexcitación correspondiente al modo ν_2 , sin que disminuyera la relación señal/ruido.

Por otra parte, se pudo utilizar una geometría focalizada para las experiencias, hecho que, con el otro detector, era imposible debido al bajo nivel de señal. La focalización del haz permitió disminuir los efectos de las oscilaciones

optoacústicas, ya que el volumen excitado era mucho menor que con la geometría colimada. En consecuencia, pudieron efectuarse mediciones a presiones mayores de CDF_3 , con la consiguiente mejora en los niveles de señales obtenidos. Además, pudo estudiarse la dependencia del tiempo de relajación V-T del nivel de excitación a altas fluencias.

b- Mediciones a altas fluencias

En la Figura 5.8 se muestra una señal de fluorescencia obtenida al irradiar 1 Torr de CDF_3 con 500 pulsos a una fluencia de 100 J/cm^2 .

La señal medida se aproximó a una suma de funciones exponenciales, encontrándose que el mejor ajuste estaba dado por una función del tipo:

$$f(t) = A e^{-k_{V-T} \cdot t} + B e^{-k_D \cdot t} - C e^{-k_{V-V} \cdot t} \quad [5.14]$$

donde las exponenciales decrecientes correspondían a los procesos de relajación V-T y de difusión, mientras que el crecimiento exponencial de constante de tiempo muy rápida (k_{V-V}) fue atribuido a procesos de intercambio V-V. Este tipo de comportamiento ha sido observado para otras moléculas, como el CH_3Br [84], CH_3F [82] y el CH_3Cl [83] en estudios realizados con láseres de CO_2 de baja potencia.

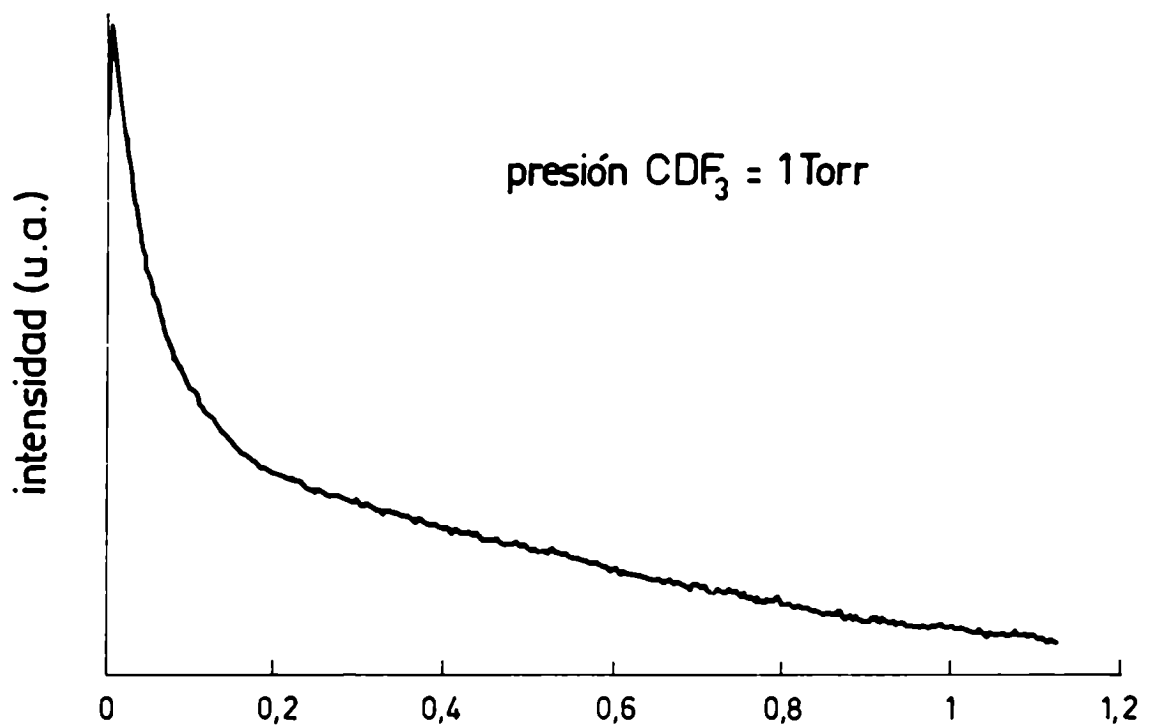


Figura 5.8

Señal típica de fluorescencia IR emitida por el CDF^{*}₃, obtenida al irradiar 1 Torr de CDF₃ a 100 J/cm² (Promedio de 500 pulsos).

La dependencia de la velocidad de intercambio V-V en función de la presión de CDF_3 , para distintas fluencias se muestra en la Figura 5.9. Los valores experimentales presentan una dependencia lineal de la presión, independiente de la fluencia incidente en el rango estudiado:

$$k_{V-V} = B P + A \quad [5.15]$$

con $A = 0,0072 \mu\text{seg}^{-1}$

$B = 0,33 \mu\text{seg}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$

Esto permitió obtener una estimación del tiempo de intercambio V-V por unidad de presión, como $1/B$, de:

$$P T_{V-V} = 3 \mu\text{seg} \cdot \text{Torr}$$

A presiones mayores que 3 Torr, la velocidad de crecimiento de la señal era muy grande, impidiendo una detección precisa con el equipo disponible.

En la Figura 5.10 se muestra la dependencia de la velocidad de relajación V-T (k_{V-T}) de la presión de CDF_3 para distintas fluencias incidentes. Para cada una de ellas los resultados experimentales mostraron una dependencia lineal con la presión, con ordenada al origen cero.

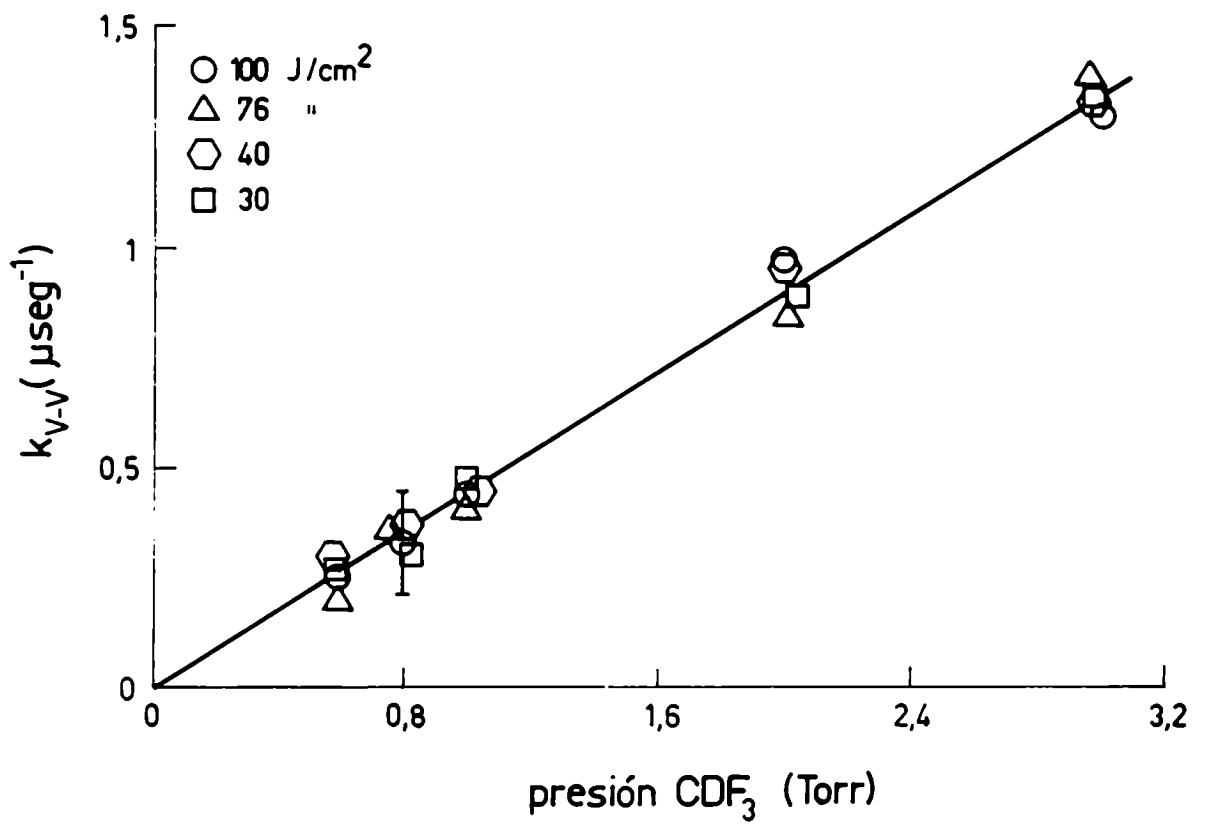


Figura 5.9

Velocidad de intercambio vibración-vibración ($k_{\nu-\nu}$) en función de la presión de CDF_3 , para distintas fluencias incidentes.

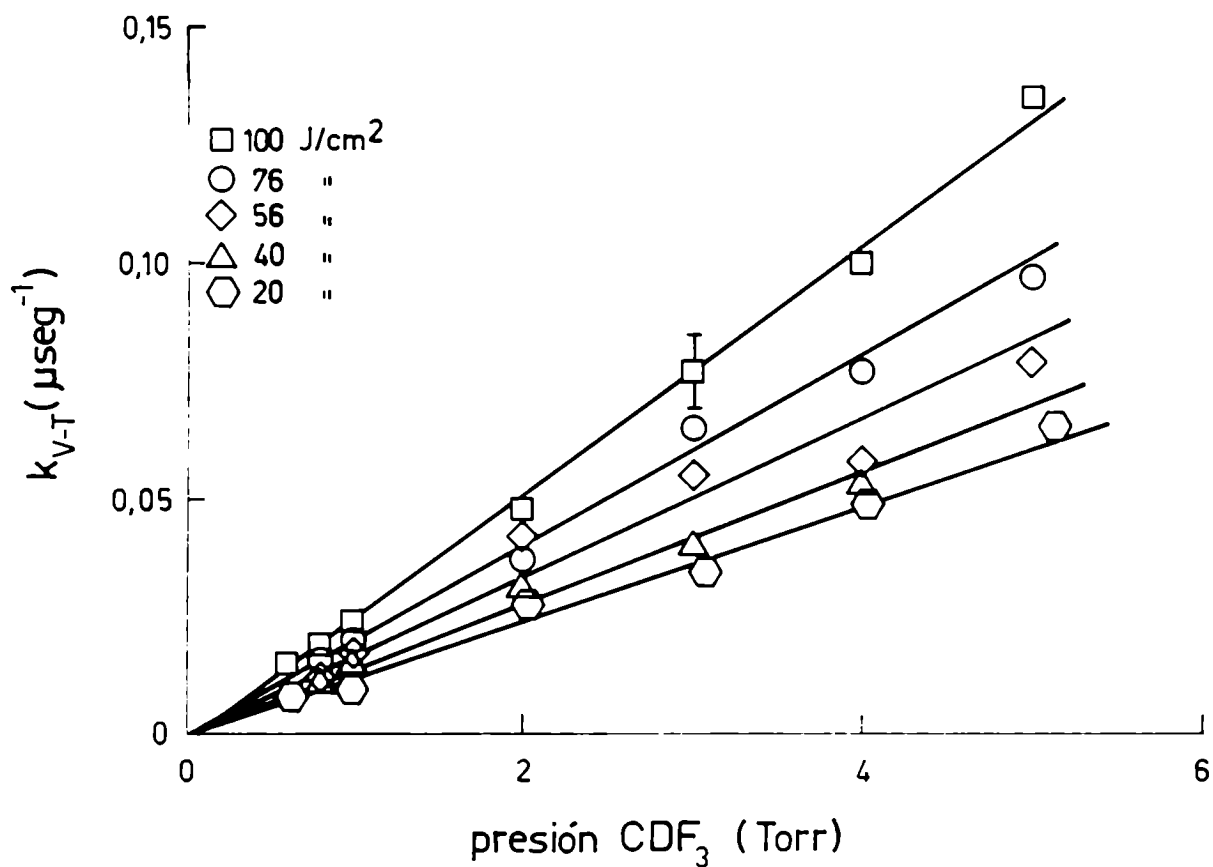


Figura 5.10

Velocidad de relajación vibración-traslación (k_{V-T}) en función de la presión de CDF₃, para distintas fluencias incidentes.

Los tiempos de relajación V-T por unidad de presión (obtenidos de las rectas de la Figura 5.10) en función de la fluencia se muestran en la Figura 5.11. Como puede observarse, existe un neto acortamiento del tiempo de relajación V-T a medida que la molécula es excitada a niveles vibracionales más altos, mientras que la relajación presenta una dependencia menor de la fluencia para niveles bajos de excitación. Este comportamiento ha sido observado para otras moléculas como el SF₆ [78,85-86] y el CF₂Cl₂ [87]. V.M. Gordienko et al [85] demostraron que este hecho puede adjudicarse a un aumento de las velocidades de relajación, en los niveles vibracionales altos, debido a la anarmonicidad de las vibraciones moleculares.

Si se compara el tiempo de relajación V-T a baja fluencia (110 μ seg·Torr) con el medido con el detector de menor área (46 μ seg·Torr), se observa que éste es significativamente más corto. Ello puede deberse a distintas causas. Por un lado, como se mencionó en 5.2.1a, cuando se detectó la emisión correspondiente a los modos ν_2 y ν_5 , se observó que el ajuste no era muy preciso en el primer tramo de la señal. En cambio, cuando se captó sólo la emisión del modo ν_2 se encontró, además de los decaimientos exponenciales, un crecimiento exponencial relacionado con el intercambio V-V entre los modos ν_5 y ν_2 . Esto podría determinar la diferencia observada ya que, en las primeras mediciones, como se deben descartar los primeros microsegundos de la señal debido a la dispersión de

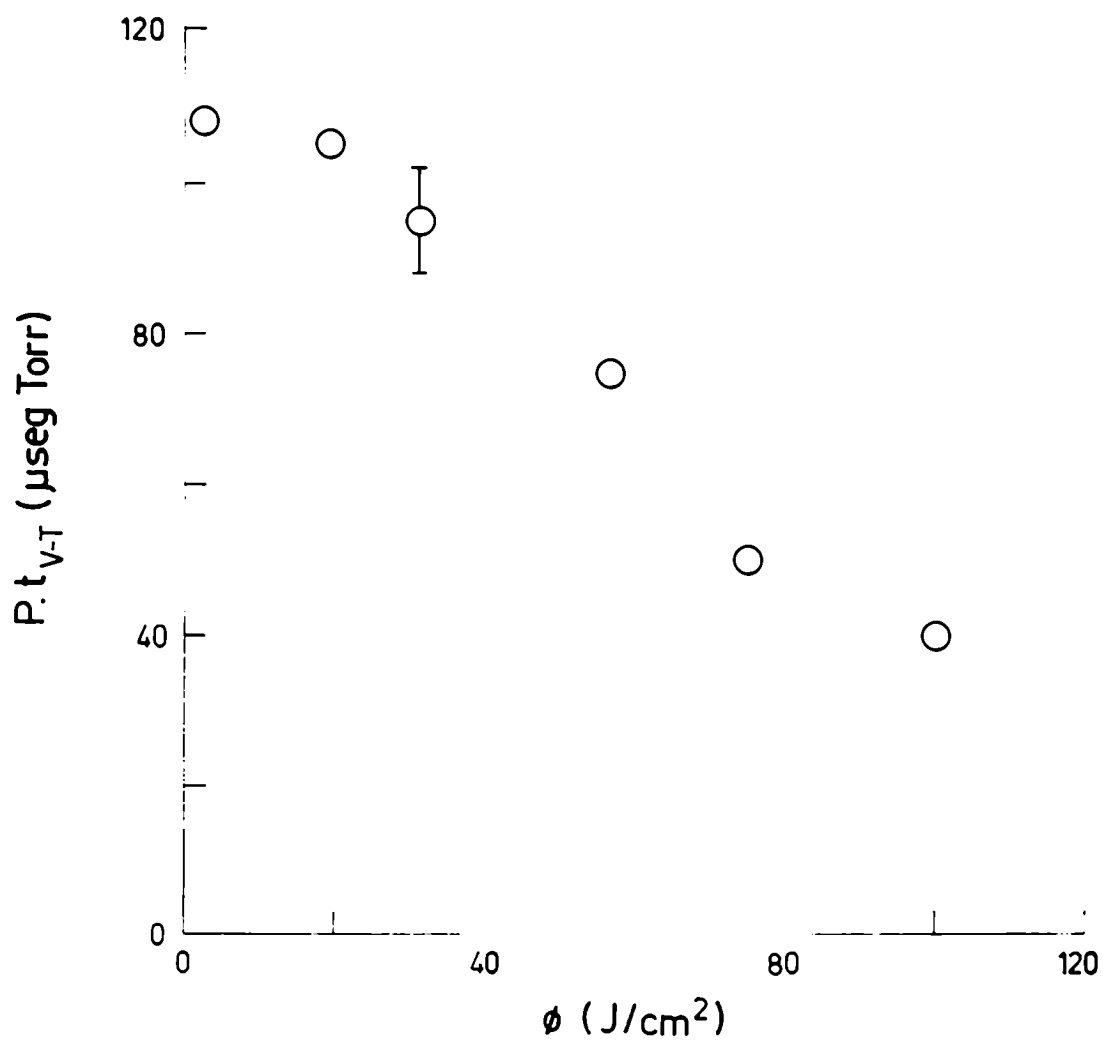


Figura 5.11

Tiempo de relajación vibración-traslación por unidad de presión ($P \cdot t_{v-T}$) en función de la fluencia incidente.

la radiación láser, resulta imposible separar la contribución de los distintos modos.

Por otra parte, si la señal de fluorescencia detectada con el detector de menor área proviniera primordialmente de la emisión del modo ν_5 , la diferencia obtenida indicaría que la desactivación dependería del modo vibracional. Esta conclusión, sin embargo, parece poco probable, dado que los resultados obtenidos para la relajación V-T de distintas moléculas en condiciones de baja excitación ($v=1$), observando la emisión de distintos modos normales de vibración [82-84], indican que éste es independiente del modo estudiado.

5.2.2 MEDICIONES EN MEZCLAS CON He, Ne, Ar, Xe y CHF₃

En estas mediciones se mantuvo constante la presión de CDF₃ en un valor de 1 Torr, variándose la presión del gas agregado. Las señales medidas, en el caso de mezclas con distintos gases, se aproximaron a una suma de dos exponenciales: una de constante de tiempo rápida, debida a la relajación V-T del CDF₃ en presencia del gas agregado y otra más lenta, producto de los procesos de difusión. La característica fundamental que se observó en las señales de fluorescencia en mezclas de CDF₃ con gases agregados no absorbentes fue una disminución notable de los procesos de difusión y de la amplitud de las oscilaciones optoacústicas. Este hecho es una consecuencia del aumento de la capacidad

calorífica del sistema, que disminuye los efectos de calentamiento del gas.

En las Figura 5.12a y 5.12b se muestra la dependencia de la velocidad de desactivación V-T (k_d) de la presión de los diferentes gases agregados a una densidad de energía de 390 mJ/cm². Las rectas interceptan el eje vertical a una velocidad de desactivación que, dentro de los errores experimentales involucrados, puede considerarse coincidente con la determinada en muestras de CDF₃ puro. Los resultados obtenidos para los tiempos de relajación V-T de CDF₃ en presencia de los diferentes gases agregados se muestran en la Tabla V-1.

El nivel de las señales de fluorescencia en presencia de CHF₃ fue, a igual presión, mucho mayor que en presencia de los gases agregados monoatómicos. Si se calculan las temperaturas vibracionales T_v a las que queda el CDF₃, antes de que comiencen los procesos de relajación V-T, a partir de la energía absorbida E_v [85] como:

$$E_v = R \sum_{i=1}^k \frac{h\nu_i}{k} \frac{1}{e^{h\nu_i/KT_v} - 1} \quad [5.16]$$

se obtiene que para He, Ne, Ar y Xe la temperatura vibracional

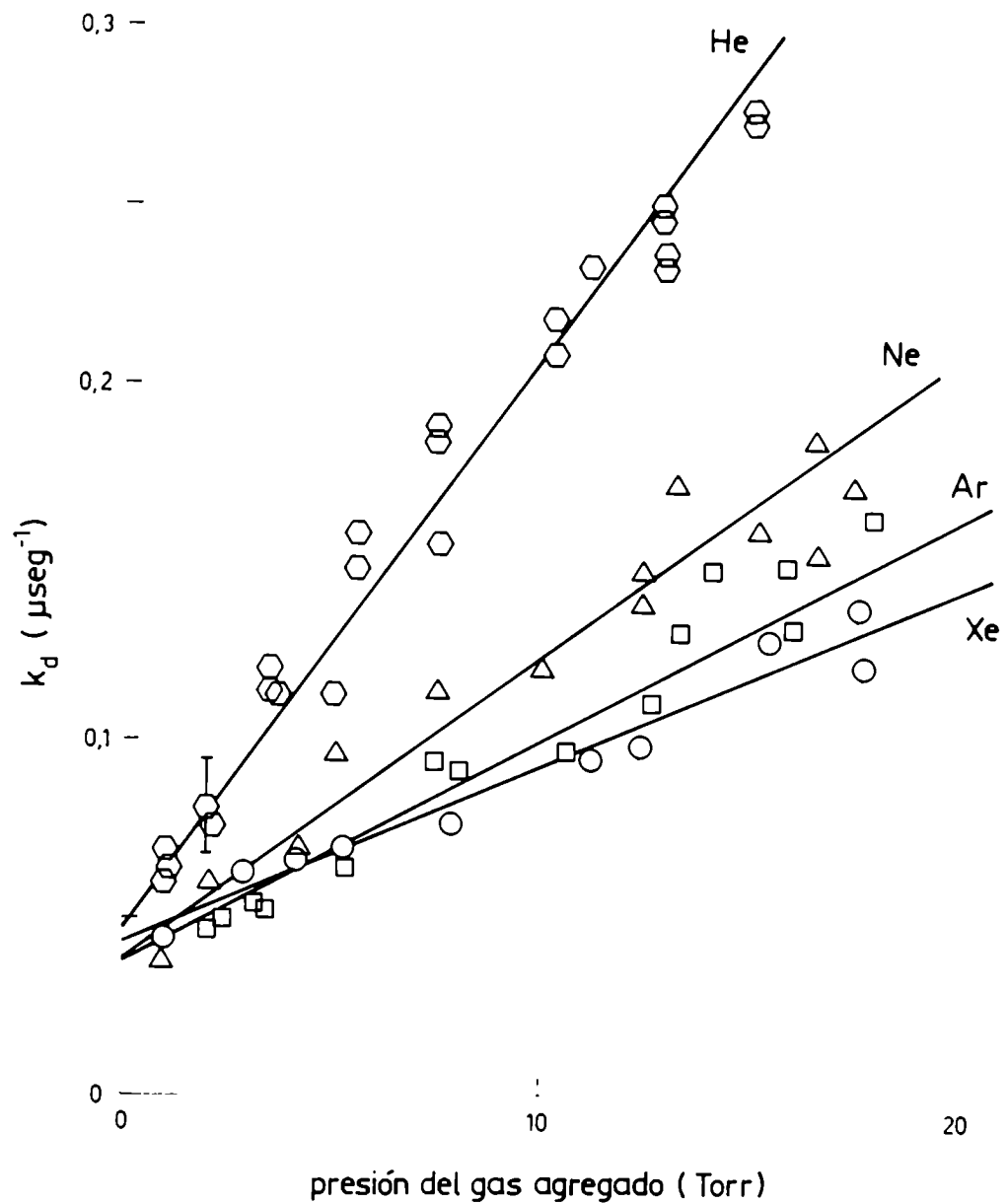


Figura 5.12a

Velocidad de desactivación vibración-traslación del CDF_3 (k_D) en función de la presión de distintos gases agregados, a una fluencia incidente de 390 mJ/cm^2 . Presión de CDF_3 : 1 Torr.

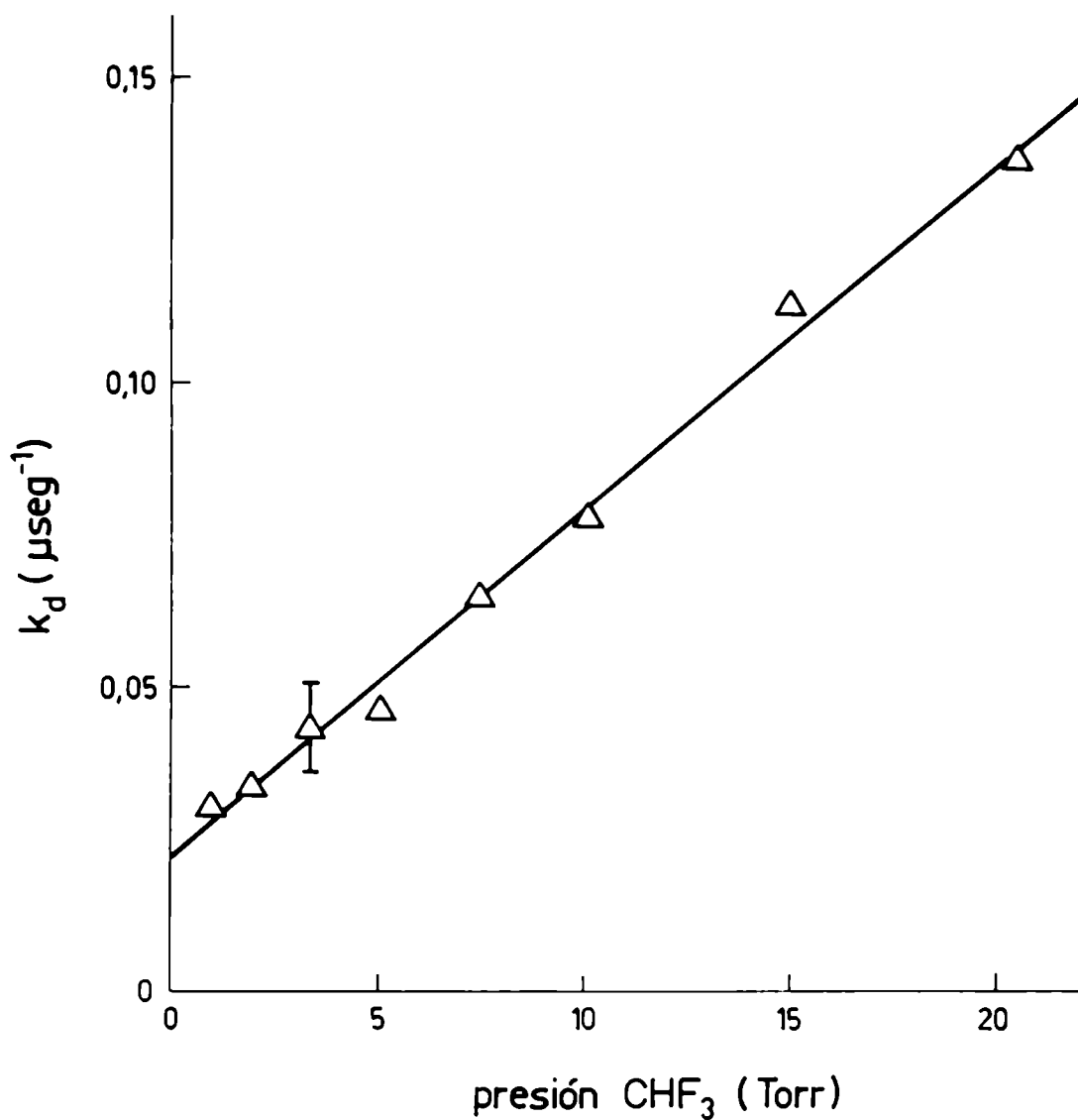


Figura 5.12b

Velocidad de desactivación vibración-traslación del CDF_3 (k_d) en función de la presión de CHF_3 , a una fluencia incidente de 390 mJ/cm^2 . Presión de CDF_3 : 1 Torr.

TABLA V-1: PROBABILIDADES DE DESACTIVACION DEL CDF_3 (P_d) EN PRESENCIA DE DISTINTOS GASES AGREGADOS

colisionante	μ (amu)	σ (Å)	k_d ($\text{mseg}^{-1}\text{Torr}^{-1}$)	P_d ($\times 10^4$)
He	3,79	3,54	15,90	9,67
Ne	15,60	3,65	7,80	9,05
Ar	25,59	3,95	6,50	8,22
Xe	46,15	4,30	5,10	7,33
CHF_3	35,25	4,50	5,70	6,54

μ : masa reducida

σ : radio medio de colisiones (según el potencial de Lennard-Jones)

es del mismo orden, variando entre aproximadamente 350 - 400 K para 5 Torr de gas agregado a 550 - 600 K a las presiones más altas, mientras que, en el caso del CHF_3 el aumento de la temperatura vibracional es mucho más grande (560 K para 5 Torr y 700 K a las presiones más altas), debido probablemente al hecho del eficiente intercambio V-V antes mencionado, lo que podría explicar el efecto observado.

En la Tabla V-1 se muestran, además, las probabilidades de desactivación P_d obtenidas como

$$P_d = \frac{k_d}{Z} \quad [5.17]$$

con Z: frecuencia de colisiones de Lennard-Jones, observándose que P_d disminuye cuando la masa reducida μ aumenta. Este tipo de comportamiento podría indicar que uno de los factores predominantes en la desexcitación del CDF_3 es la velocidad traslacional de las moléculas involucradas en la colisión. Moore [84,85] ha sugerido que la importancia relativa de los procesos V-T y V-R puede obtenerse de la relación:

$$R = \frac{\mu d^2}{I} \quad [5.18]$$

donde $\mu = \mu_1\mu_2/(\mu_1 + \mu_2)$ es la masa reducida, d es el radio del rotor e I es el momento de inercia molecular, ya que

cuando R es mayor que 1 el proceso V-R comienza a ser importante. De acuerdo a nuestras estimaciones, en el caso del CDF_3 , R resulta menor que 1. Es importante notar que en otras moléculas, como el CH_3F [82] y el CF_2Cl_2 [88] donde el R es menor que 1 se observa la misma tendencia de las probabilidades de desactivación con respecto a la masa reducida, mientras que en moléculas para las cuales el cociente [5.17] es mayor que 1, como el CH_3Cl o el CH_3F [84], se observa que los procesos de desexcitación no dependen de μ .

Dado que el agregado de gases inertes no absorbentes permite favorecer el proceso de disociación multifotónica debido a la relajación rotacional y, habiéndose obtenido que, en el rango de baja fluencia, los gases menos desactivantes eran el Ne, Ar y Xe, se realizó una serie de mediciones de la desactivación V-T del CDF_3 en función de la presión de Ar a una fluencia más alta (100 J/cm^2). Los resultados experimentales de la velocidad de relajación V-T en presencia de Ar para 1 Torr de CDF_3 se muestran en la Figura 5.13. El tiempo de desactivación obtenido fue de:

$$\tau_{V-T} = 100 \mu\text{seg} \cdot \text{Torr}$$

que es más corto que el que se detalla en la Tabla V-1 en condiciones de baja fluencia. Este comportamiento del tiempo de relajación V-T en presencia de gases agregados no absorbentes a altas fluencias ha sido observado también para el SF_6 [86], adjudicándose a la anarmonicidad vibracional.

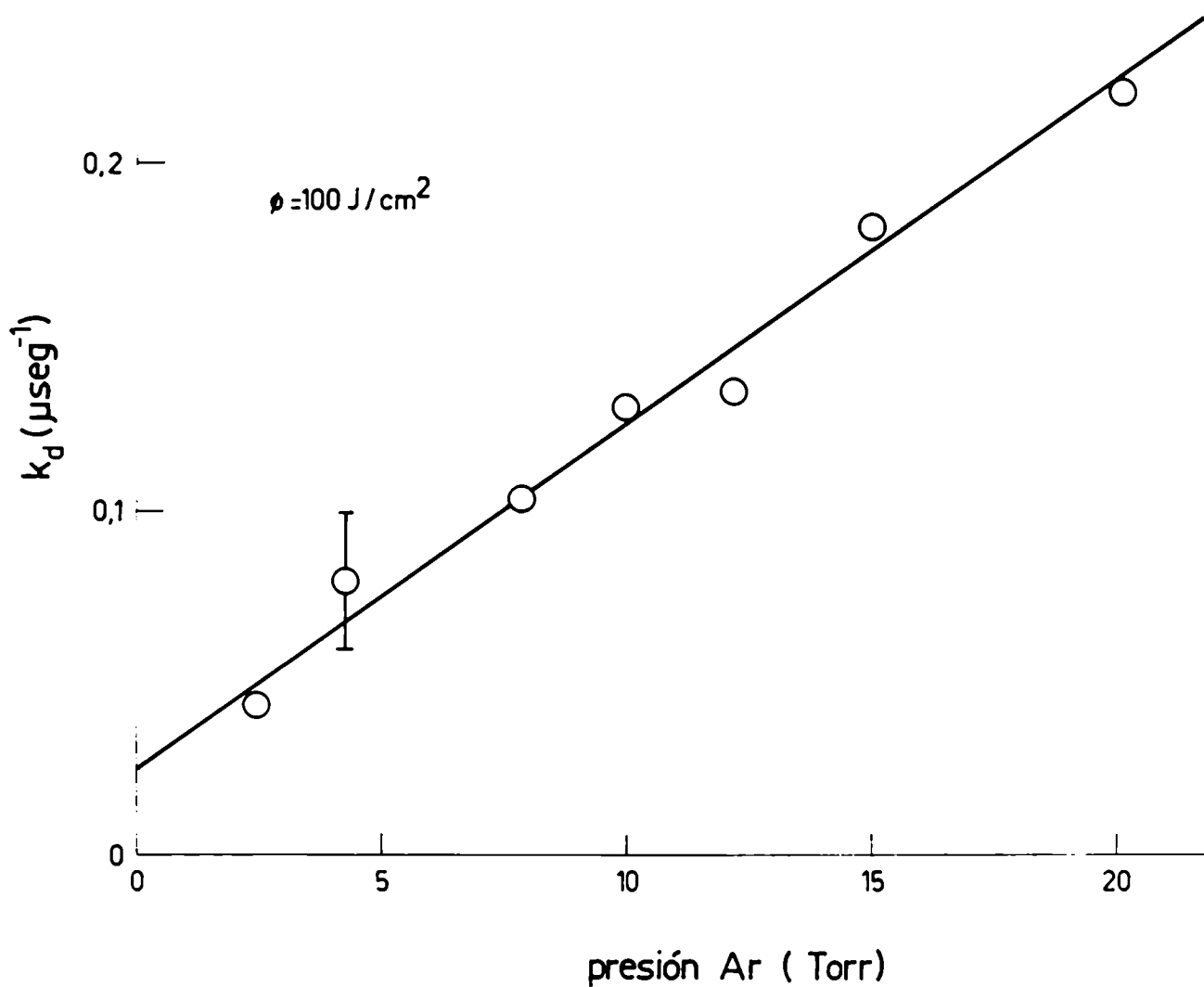


Figura 5.13

Velocidad de desactivación vibración-traslación del CDF_3 (k_d) en función de la presión de Ar, a una fluencia incidente de 100 J/cm^2 . Presión de CDF_3 : 1 Torr.

Debe mencionarse que, para efectuar en forma adecuada la comparación entre el tiempo de relajación V-T a alta y a baja fluencia en presencia de Ar, se midió nuevamente este último con el detector de mayor área, obteniéndose un tiempo coincidente con el detallado en la Tabla V-1. Esta concordancia puede deberse a que, en presencia de gases agregados no absorbentes, la probabilidad de colisión entre las moléculas de CDF_3 es menor que la de colisión con Ar y, en consecuencia, las moléculas de CDF_3 se desexcitan con el Ar antes de colisionar entre ellas.

5.3 MEDICIONES DE DISOCIACION

Se estudió la disociación multifotónica del CDF_3 en función de la fluencia del láser y de la presión de CDF_3 , evaluándose la influencia de distintos gases agregados no absorbentes en el rendimiento de la disociación. En particular, se efectuaron experiencias de disociación multifotónica en mezclas de CDF_3 y de CHF_3 con el objeto de estudiar la selectividad isotópica del proceso.

5.3.1 MEDICIONES EN CDF_3 PURO

La Figura 5.14 muestra los volúmenes de reacción del CDF_3

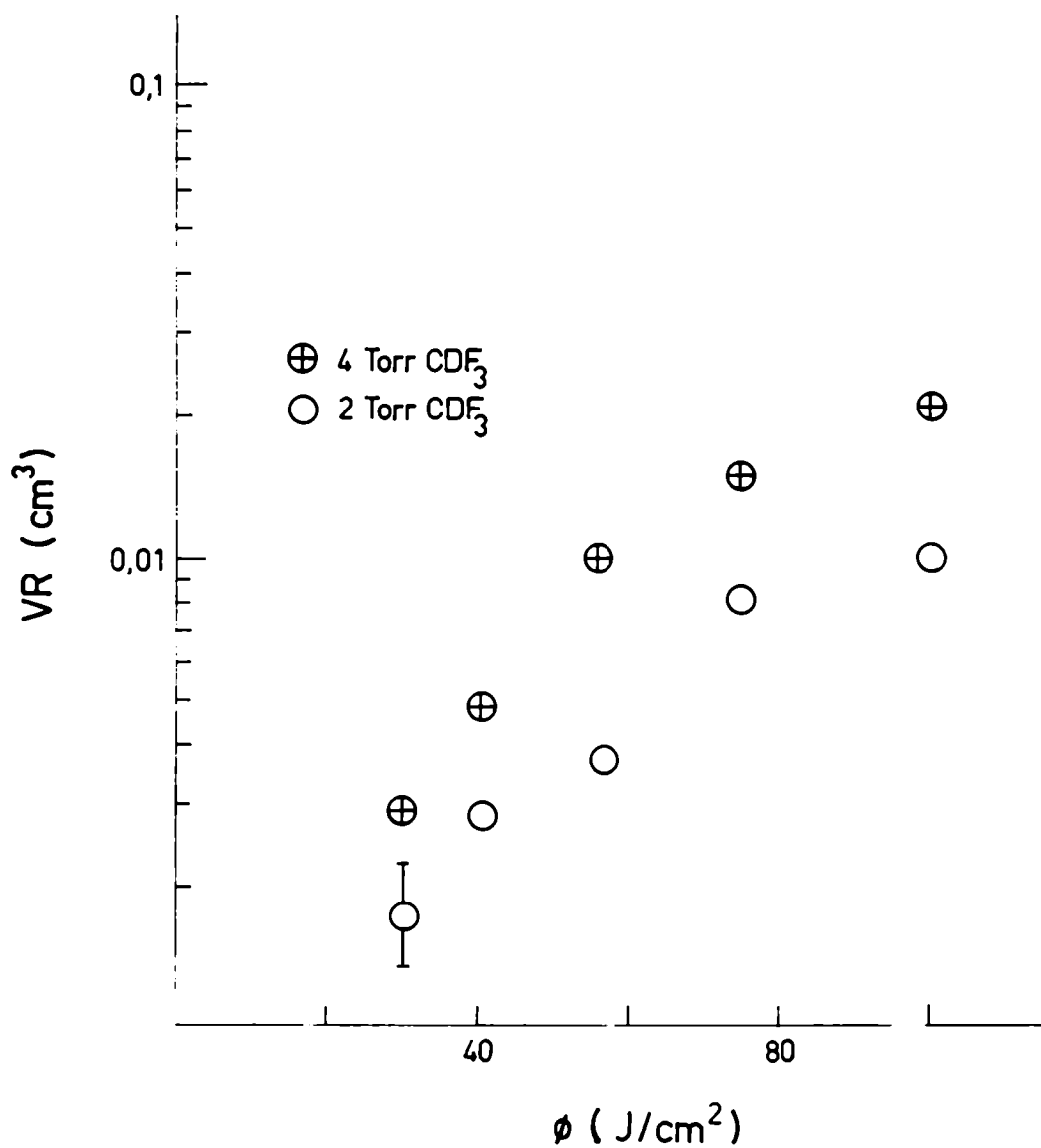


Figura 5.14

Volúmenes de reacción del CDF_3 (V_R) en función de la fluencia del láser para dos presiones de CDF_3 . Resultados obtenidos por las técnicas de espectrometría de masas e IR.

(V_R) en función de la fluencia del láser para dos presiones de CDF_3 , obtenidos por las técnicas de espectrometría IR y de masas.

Los resultados experimentales se aproximaron a una curva del tipo:

$$V_R = A \phi^b \quad [5.19]$$

con $b = 1,62$ y $b = 1,75$ para 4 Torr y 2 Torr de CDF_3 respectivamente. Este comportamiento es típico de las experiencias utilizando geometrías altamente focalizadas, en las cuales el volumen de reacción puede aproximarse por dos conos unidos por sus vértices, resultando una dependencia del tipo $\phi^{1,5}$ [75]. Dado que V_R depende de la geometría utilizada para la irradiación y de las variaciones punto a punto de la fluencia en la celda, resulta conveniente, para efectuar una mejor interpretación de los resultados, realizar una deconvolución que transforme los valores medidos en probabilidades de disociación por pulso. Estas representan la disociación resultante si la experiencia se hubiera realizado a una fluencia uniforme en toda la celda (el valor de la fluencia en el foco de las experiencias con geometría focalizada). Para la deconvolución se utilizó un modelo ampliamente aceptado [69], obteniéndose las probabilidades de disociación que se muestran en la Figura 5.15.

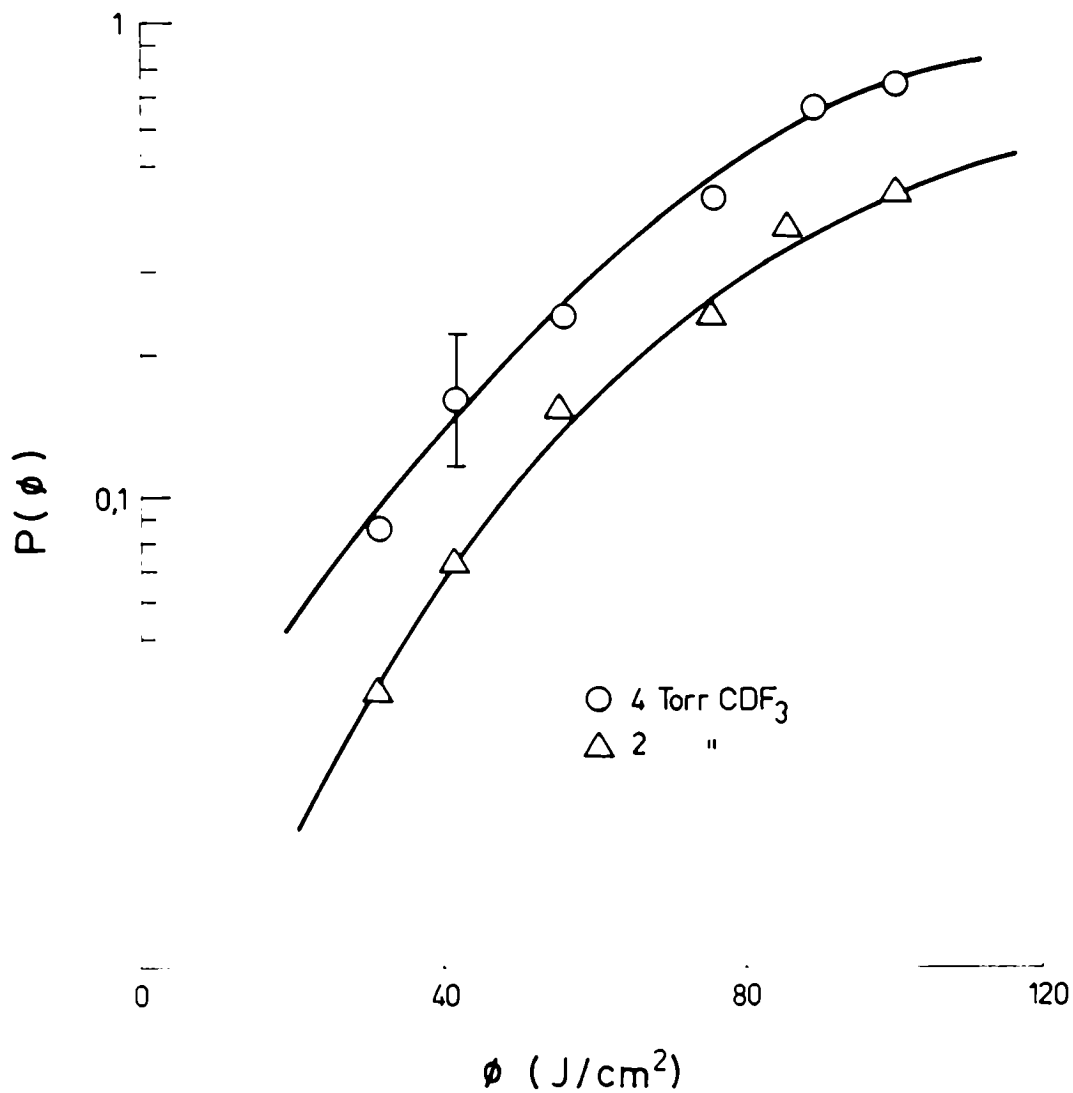


Figura 5.15

Probabilidades de disociación ($P(\phi)$), medidas por la técnica de fluorescencia IR de DF^* , en función de la fluencia incidente para dos presiones de CDF_3 . Las curvas corresponden a la probabilidades de disociación obtenidas a partir de la deconvolución de los volúmenes de reacción de la Figura 5.14.

Las mediciones de disociación por las técnicas de espectrometría de masas e IR se efectuaron en una celda diseñada con una ventana lateral, de forma tal de poder captar simultáneamente la señal de fluorescencia IR emitida por el DF excitado (DF^{*}). Esto permitió comparar los resultados obtenidos por las distintas técnicas sin que influyeran posibles errores de carga de las muestras o fluctuaciones de energía del láser. Los resultados obtenidos, que se muestran en la Figura 5.15, concuerdan, dentro de los errores de medición, con las probabilidades de disociación calculadas a partir de los volúmenes de reacción.

Puede concluirse, entonces, que la técnica de fluorescencia IR constituye un método muy valioso para la detección de la disociación, dado que permite la detección en tiempo real de los productos, obteniéndose directamente las probabilidades de disociación por pulso. Debe destacarse, además, la alta sensibilidad del método ya que se observa el rendimiento de la disociación pulso a pulso, mientras que con la técnica de espectrometría IR, para detectar en 1 Torr de CDF₃ a 100 J/cm² una fracción disociada razonable, fue necesario irradiarlo con 4000 pulsos.

En la Figura 5.16 se muestra la probabilidad de disociación por pulso en función de la fluencia del láser para distintas presiones de CDF₃. En el rango de presiones estudiado, se observa primero un incremento de la probabilidad de disociación al aumentar la presión de CDF₃, saturando este

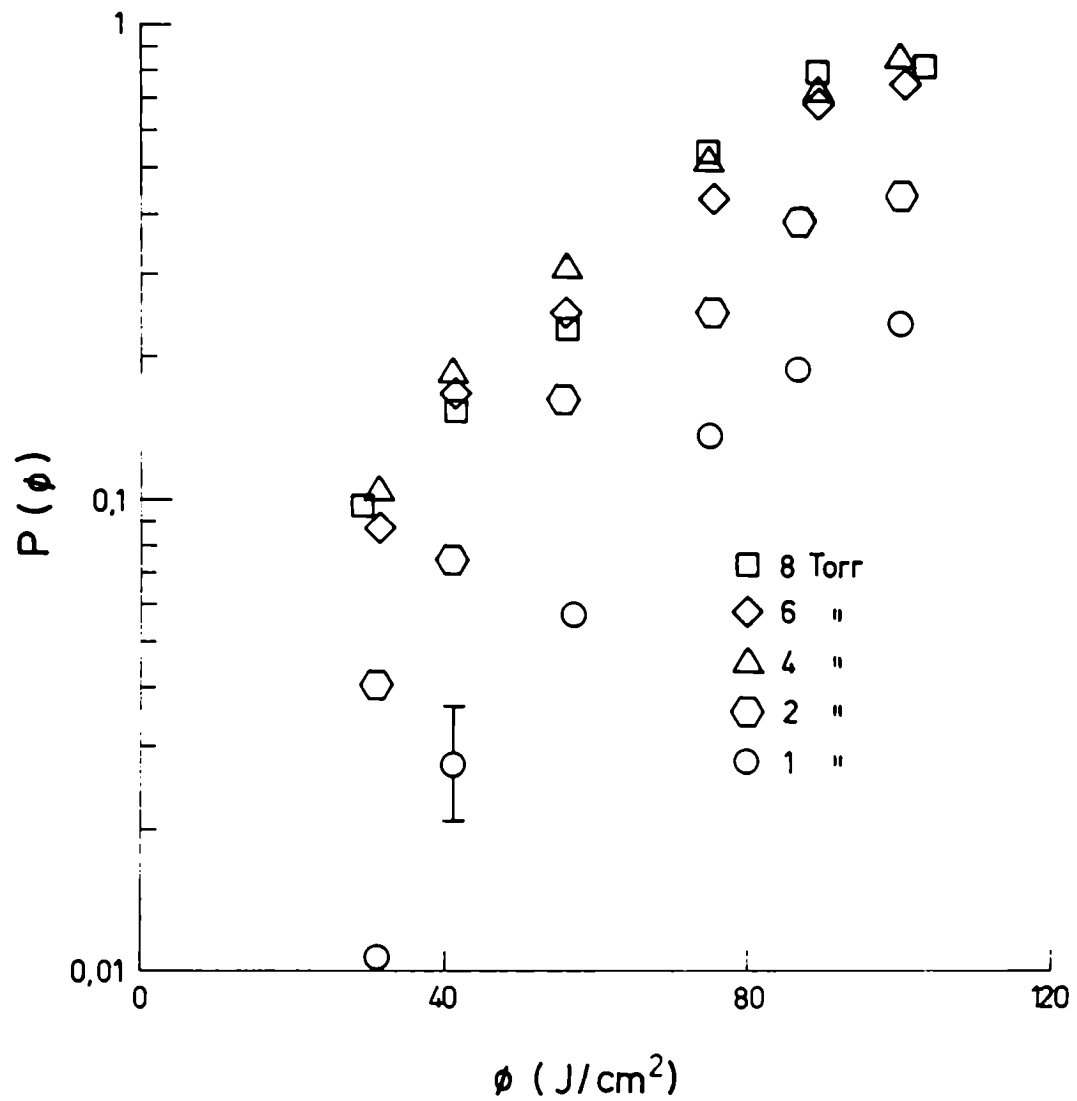


Figura 5.16

Probabilidades de disociación por pulso ($P(\phi)$) en función de la fluencia del láser para distintas presiones de CDF_3 .

proceso a altas presiones de la muestra. El crecimiento inicial puede deberse a que, por un lado, las colisiones aumentan la velocidad de relajación rotacional, involucrando más moléculas en el proceso de absorción debido al llenado del hueco rotacional. Además, en las colisiones entre moléculas de CDF_3 , el intercambio V-V intermolecular produce cambios en la función de distribución de la energía molecular que podrían beneficiar la disociación molecular. Las colisiones también pueden actuar en detrimento del rendimiento de la disociación, provocando la desactivación vibracional de las moléculas excitadas, lo que se reflejaría como una disminución de la disociación, fundamentalmente a altas presiones de la muestra. En el rango de presiones de trabajo este efecto no fue observado, no siendo posible efectuar mediciones a presiones superiores a 8 Torr debido a la ruptura dieléctrica del gas.

La dependencia de la probabilidad de disociación, $P(\phi)$, de la fluencia ϕ , a una dada presión de CDF_3 , puede representarse mediante una función:

$$P(\phi) = A \phi^b \quad [5.20]$$

El ajuste por cuadrados mínimos de los valores experimentales permitió obtener los valores de b que oscilaron entre 2,51 para 1 Torr de CDF_3 y 1,70 para 8 Torr de CDF_3 . Dependencias similares han sido observadas para otras moléculas como el SF_6 [89] y el CF_3I [90].

5.3.2 MEDICIONES DE DISOCIACION EN PRESENCIA DE AR

En la Figura 5.17 se muestra la dependencia de $P(\Phi)$ de la presión de Ar a una fluencia de 100 J/cm^2 . En estas mediciones la presión de CDF_3 se mantuvo en un valor constante de 1 Torr, siendo ésta la presión más baja para la que se obtienen niveles razonables de señal.

La probabilidad de disociación por pulso inicialmente crece con el agregado de Ar, aumentando la disociación aproximadamente 4 veces al variar la presión de Ar de 0 a 20 Torr, como consecuencia de la relajación rotacional que incorpora más moléculas al proceso de excitación multifotónica. A partir de 20 Torr de Ar se observa que la probabilidad de disociación se mantiene aproximadamente constante. I.P. Herman et al. [43] efectuaron un estudio del proceso de disociación multifotónica del CDF_3 , irradiando 0,065 Torr de CDF_3 a 25 J/cm^2 en presencia de Ar, obteniendo que el rendimiento de la disociación comenzaba a disminuir a partir de 50 Torr de Ar, como resultado de la desactivación V-T/R del CDF_3 por el Ar. Este efecto no pudo observarse debido a la formación de chispas a presiones superiores a los 50 Torr.

El comportamiento de $P(\Phi)$ en función de la fluencia incidente se muestra en la Figura 5.18. Los valores

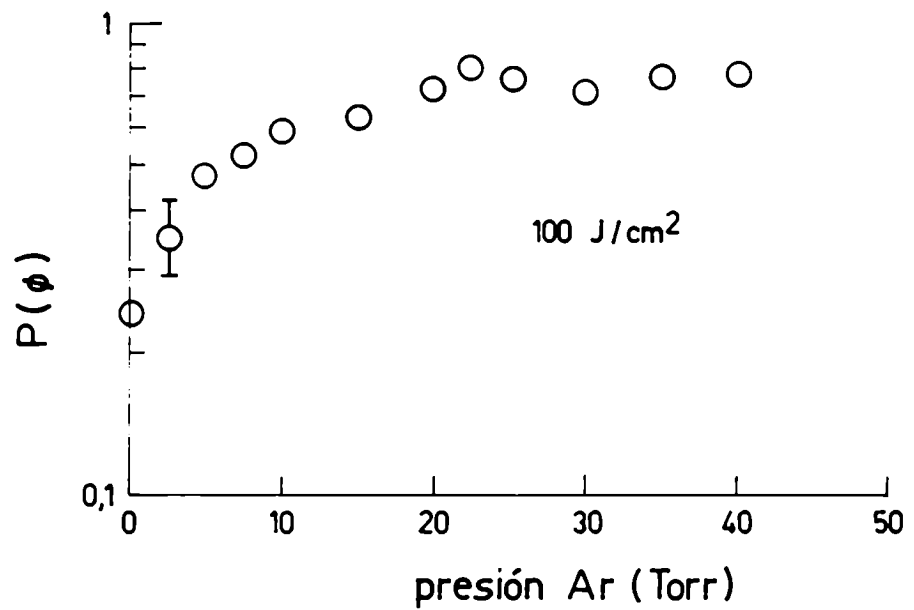


Figura 5.17

Probabilidad de disociación por pulso del CDF₃ en función de la presión de Ar, a una fluencia incidente de 100 J/cm². Presión de CDF₃: 1 Torr.

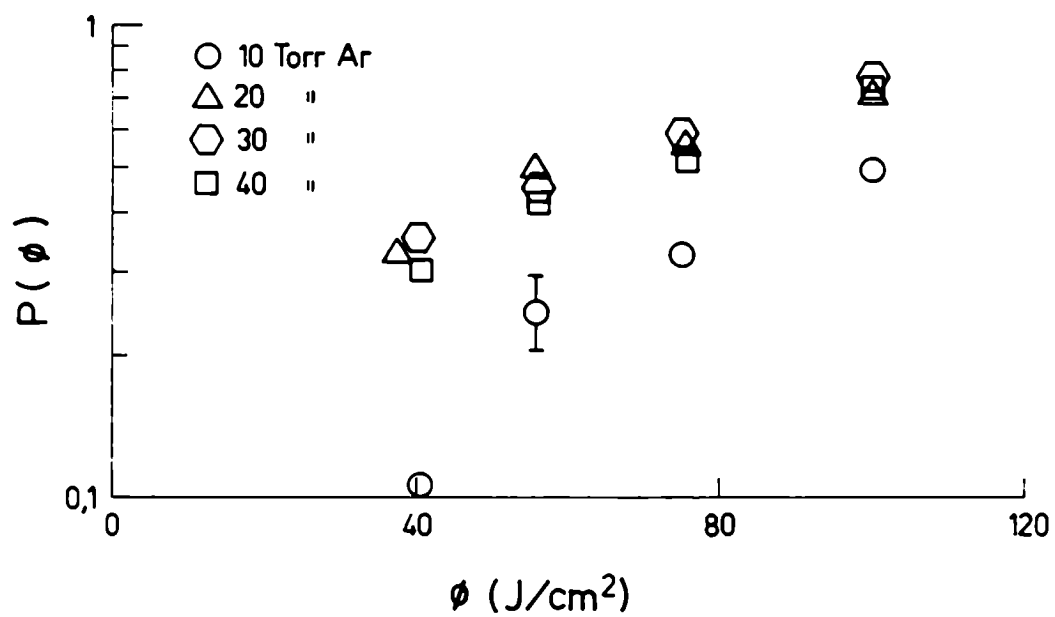


Figura 5.18

Probabilidad de disociación por pulso del CDF_3 ($P(\phi)$) en función de la fluencia incidente, para 1 Torr de CDF_3 en mezclas con distintas presiones de Ar.

experimentales se aproximaron a una función del tipo:

$$P(\phi) = A \cdot \phi^b \quad [5.21]$$

obteniéndose $b = 1,62$ para 10 Torr de Ar y $b = 0,8$ para presiones de Ar comprendidas entre 20 y 50 Torr. Dos hechos deben mencionarse con respecto al comportamiento observado en la Figura 5.18. Por un lado, a partir de 20 Torr de Ar, los valores experimentales son independientes de la presión de Ar, indicando que todas las moléculas intervienen en el proceso de excitación multifotónica en todo el rango de fluencias estudiado. Por otra parte, la probabilidad de disociación por pulso presenta una mayor dependencia de la fluencia al disminuir la presión de Ar, presumiblemente debido a que el peso relativo del ensanchamiento por potencia de las transiciones es mayor a bajas presiones del gas agregado, donde el efecto de la relajación rotacional es menor.

5.3.3 MEDICIONES DE DISOCIACION EN PRESENCIA DE CHF_3

En las Figuras 5.19 y 5.20 se muestra la dependencia de la probabilidad de disociación por pulso del CDF_3 de la presión de CHF_3 . Estas mediciones se efectuaron a 1 Torr y 3 Torr de CDF_3 respectivamente.

El comportamiento que se observa es el característico de

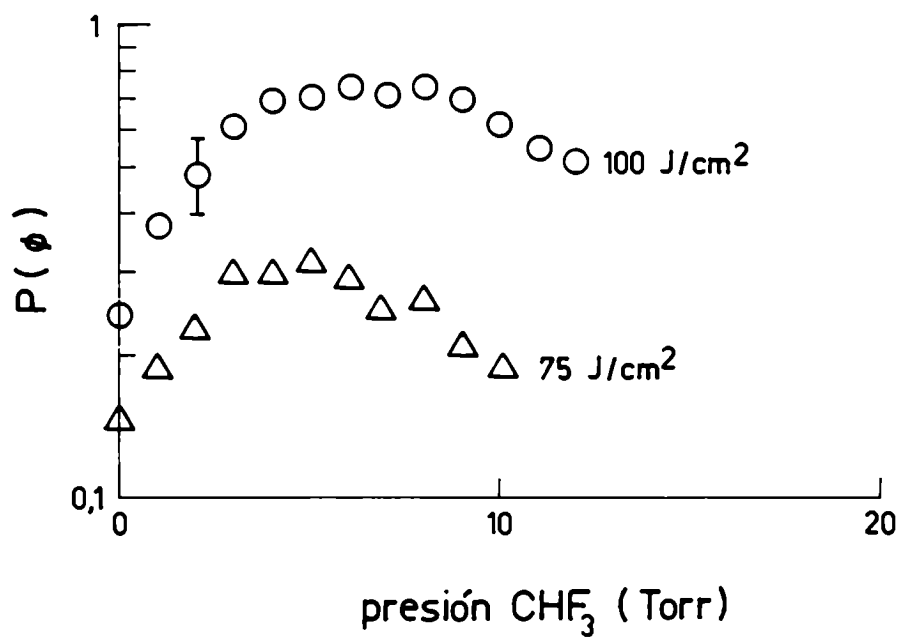


Figura 5.19

Probabilidad de disociación por pulso del CDF_3 en función de la presión de CHF_3 , para distintas fluencias incidentes. Presión de CDF_3 : 1 Torr.

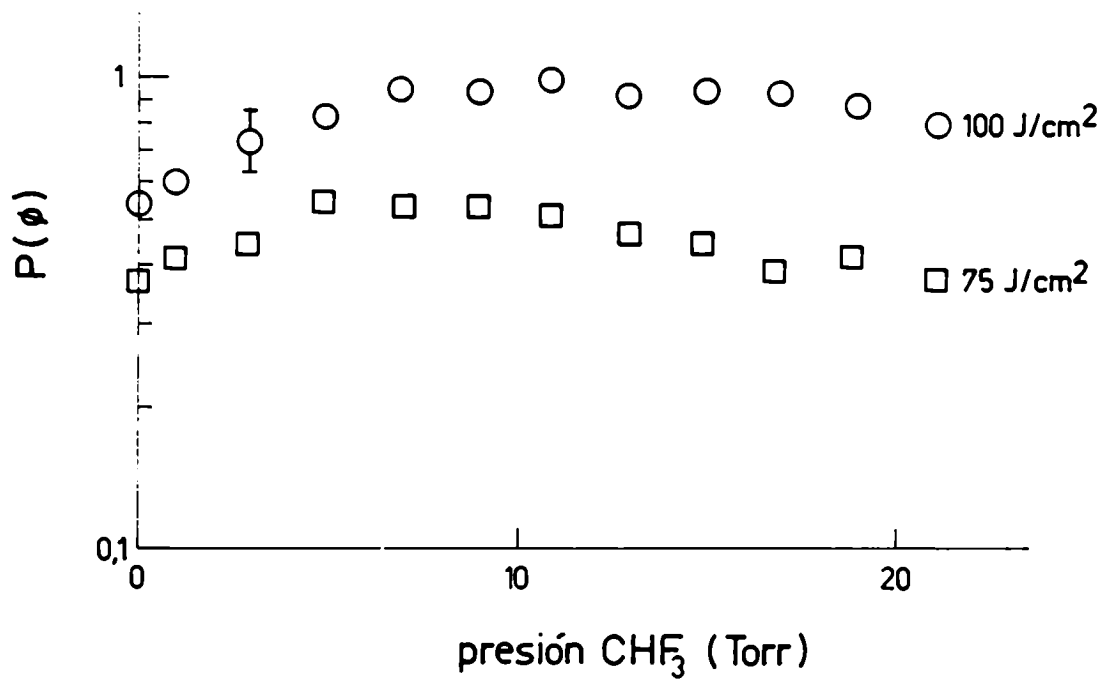


Figura 5.20

Probabilidad de disociación por pulso del CDF_3 en función de la presión de CHF_3 , para distintas fluencias incidentes. Presión de CDF_3 : 3 Torr.

los procesos colisionales. Inicialmente existe un aumento de la disociación de CDF_3 debido al llenado del hueco de la distribución rotacional producido por el pulso del láser. Luego este proceso satura cuando todas las moléculas interactúan con el campo IR, para posteriormente decaer debido a la desactivación V-T/R de las moléculas de CDF_3 vibracionalmente excitadas.

Si se comparan los resultados experimentales de las Figuras 5.18 y 5.19, se observa que las colisiones $\text{CDF}_3\text{-CHF}_3$ son más efectivas que las $\text{CDF}_3\text{-Ar}$, tanto en los procesos relacionados con la relajación rotacional como en los de desactivación vibracional. Esto se debe probablemente a que en las colisiones $\text{CDF}_3\text{-CHF}_3$ tienen lugar procesos de intercambio V-V cuasi-resonante debido a que el CHF_3 tiene modos vibracionales próximos a los del CDF_3 .

Este tipo de comportamiento ha sido observado también para otras moléculas como el CDCl_3 [75] y el CF_2HCl [74].

En los resultados experimentales obtenidos a 1 y 3 Torr de CDF_3 se observa que, si bien tienen cualitativamente el mismo comportamiento, el máximo de la curva se corre hacia presiones mayores de CHF_3 al aumentar la presión de CDF_3 , observándose que es necesario que se produzca un número de colisiones del mismo orden para que el proceso sature, ya que al triplicar la presión de CDF_3 es necesario agregar

aproximadamente una presión tres veces mayor para que se produzcan los efectos desactivantes. Por otra parte, el máximo de la curva se desplaza hacia presiones más altas de CHF_3 al aumentar la fluencia incidente. Esto puede vincularse con el hecho de que los efectos desactivantes tienen un rol menos efectivo a velocidades de excitación más altas ya que las moléculas se disocian antes de ser desactivadas.

5.3.4 SELECTIVIDAD ISOTOPICA

Para calcular la selectividad isotópica del proceso de disociación multifotónica es necesario conocer la cantidad de CHF_3 disociado ya que, si bien esta molécula no tiene modos resonantes con el campo IR, a través de las colisiones con CDF_3 , puede adquirir suficiente energía como para entrar en el cuasi-contínuo vibracional y participar en el proceso de absorción y de disociación multifotónica.

La disociación del CHF_3 se estudió mediante la técnica de fluorescencia IR, detectándose la emisión del HF vibracionalmente excitado. Dada la alta sensibilidad de esta técnica, fue posible registrar la fracción disociada de CHF_3 en condiciones experimentales para las cuales no era posible hacerlo por otros métodos.

Como primera etapa se comprobó que dentro de la sensibilidad del equipo de detección no había emisión de HF*

cuando se irradiaban muestras puras de CHF_3 hasta una presión de 40 Torr de sustancia.

En la Figura 5.21 se muestra la probabilidad de disociación de CHF_3 en función de la presión de CHF_3 , a una presión de CDF_3 de 3 Torr. Al aumentar la presión de CHF_3 , la probabilidad de disociación aumenta posiblemente debido a la mayor frecuencia de colisiones que permiten, a través del intercambio V-V, la excitación y posterior disociación de las moléculas de CHF_3 . Luego se observa un decaimiento de la probabilidad de disociación a altas presiones de CHF_3 , que puede adjudicarse a distintas causas. Por un lado, al aumentar la presión total, los efectos desactivantes pueden ser de tal magnitud que las moléculas se desexciten antes de disociarse. Por otra parte, podría ocurrir que las colisiones ocasionen que el HF se produzca en el nivel fundamental, que no puede detectarse con esta técnica.

La selectividad isotópica en mezclas equimolares de CDF_3 y CHF_3 a una presión P de CDF_3 , se calculó como:

$$s(P, \phi) = \frac{I_{\text{DF}}}{I_{\text{HF}}} \quad [5.22]$$

donde I_{DF} e I_{HF} son las intensidades de fluorescencia emitidas por el DF^* y el HF^* respectivamente. En el cálculo de las intensidades se tuvo en cuenta la variación de la detectividad del detector con la longitud de onda y la distinta

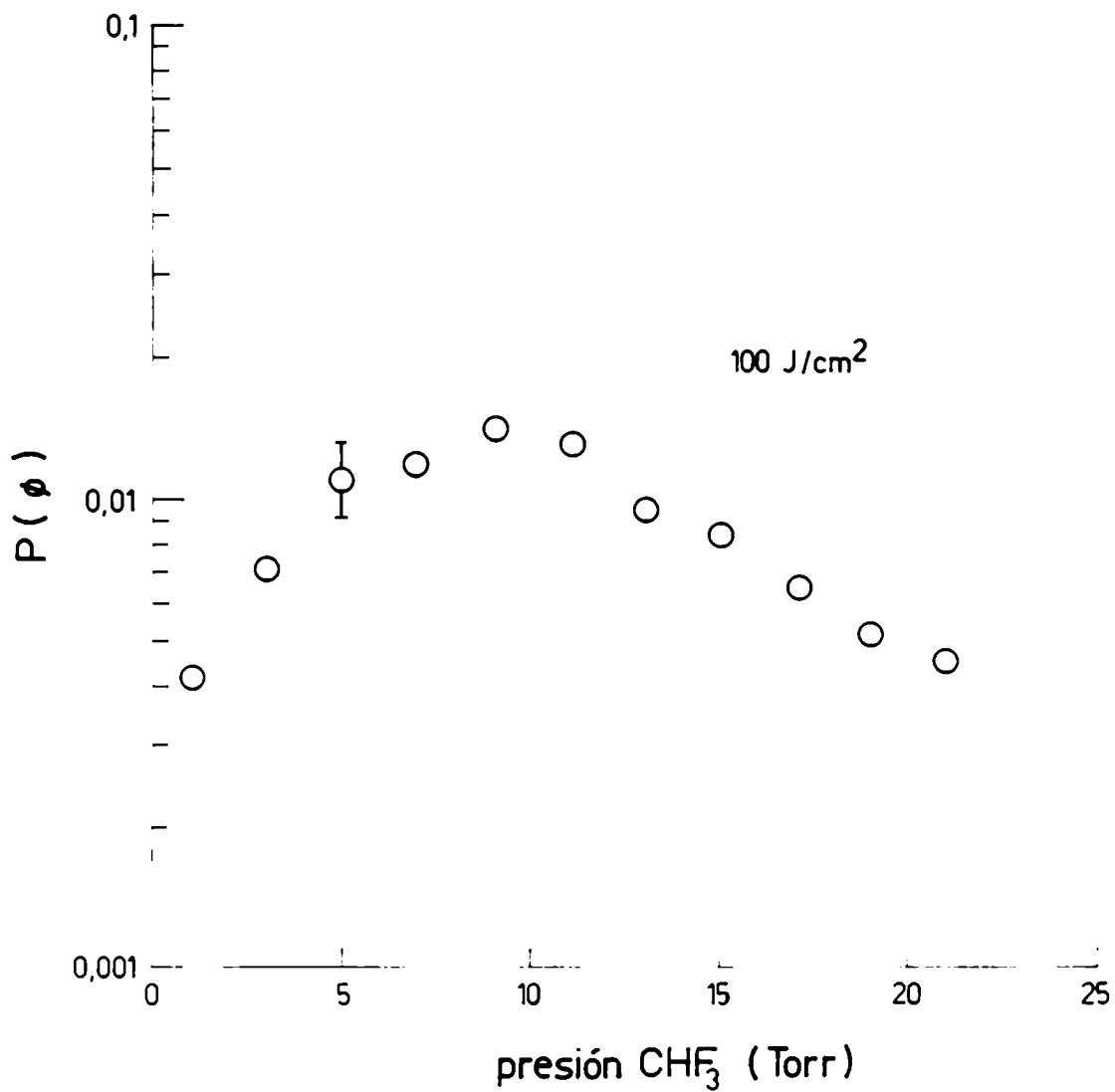


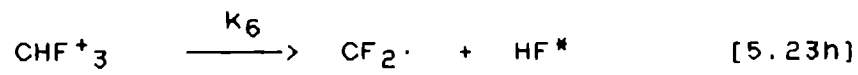
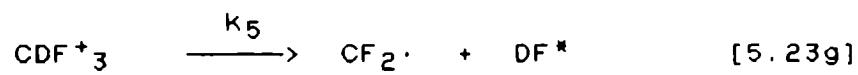
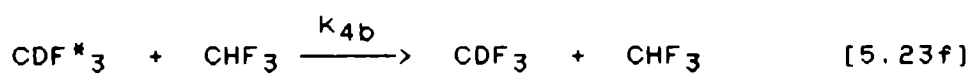
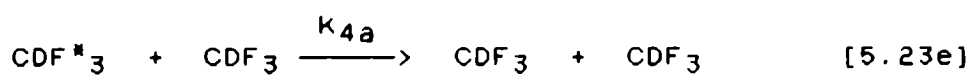
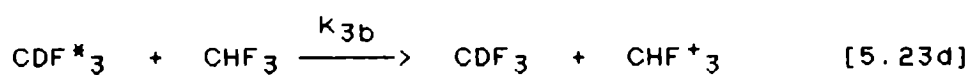
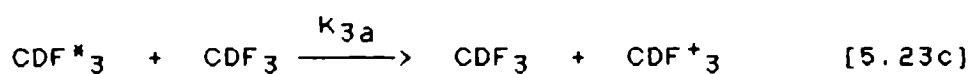
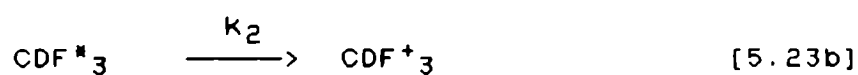
Figura 5.21

Probabilidad de disociación por pulso del CHF₃ en función de la presión de CHF₃, a 100 J/cm². Presión de CDF₃: 3 Torr.

transmitancia de los filtros utilizados.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.22. Se observa que la selectividad isotópica disminuye con la presión total de la muestra, debido presumiblemente a la desactivación vibracional del CDF_3 por el CHF_3 .

La selectividad isotópica puede estimarse proponiendo los siguientes mecanismos de transferencia de energía [91]:



donde k_i denota la constante de velocidad de cada proceso.

Por razones de simplicidad se han supuesto sólo dos

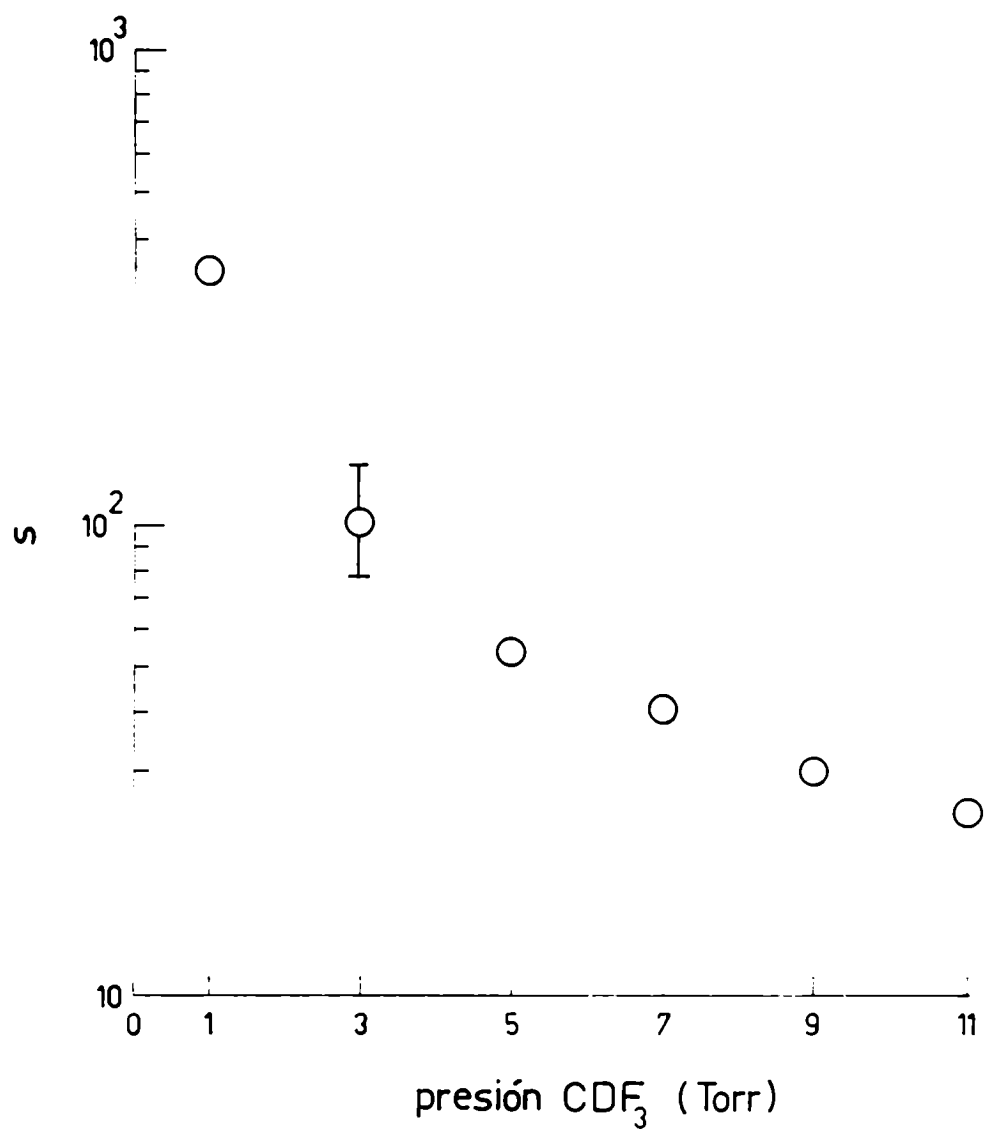


Figura 5.22

Dependencia de la selectividad isotópica (s) de la presión de CDF_3 en mezclas equimolares de $\text{CDF}_3/\text{CHF}_3$. Fluencia incidente: 100 J/cm^2 .

clases de moléculas excitadas vibracionalmente, CDF^*_3 y CDF^+_3 , en vez de las distribuciones correspondientes; ambas representan las moléculas con energía mayor que la de disociación, pero CDF^*_3 corresponde al ensemble molecular con cierto tiempo de vida antes de la disociación mientras que CDF^+_3 se refiere al que se disocia inmediatamente. En el proceso de absorción multifotónica del CDF_3 , se forma el CDF_3 vibracionalmente excitado (CDF^*_3). Esta molécula puede convertirse en CDF^+_3 y disociarse o desactivarse a través de las colisiones con CDF_3 o CHF_3 . Debe mencionarse que en los procesos descritos por [5.23c-d] se podría formar en principio CDF^*_3 y CHF^*_3 , pero como sólo se desea evaluar la selectividad del proceso se ha supuesto directamente la formación de CDF^+_3 (CHF^+_3) en una primera aproximación.

Evaluando, a través de los mecanismos anteriormente descritos, las pérdidas de CDF_3 y de CHF_3 por pulso ($\Delta[\text{CDF}_3]_p$ y $\Delta[\text{CHF}_3]_p$ respectivamente), se llega a:

$$\begin{aligned}
 -\Delta[\text{CDF}_3]_p &= \frac{d}{dt} [\text{CDF}_3] \\
 &\quad \{ (k_{3b} + k_{4b}) [\text{CHF}_3]_0 + k_{4a} [\text{CDF}_3]_0 \} [\text{CDF}_3]^* - k_1 [\text{CDF}_3]
 \end{aligned}
 \tag{5.24}$$

$$\begin{aligned}
 -\Delta[\text{CHF}_3]_p &= \frac{d}{dt} [\text{CHF}_3] \\
 &= - (k_{3b} + k_{4b}) [\text{CHF}_3]_0 [\text{CDF}_3]^*
 \end{aligned}$$

Si se considera que la cantidad de CDF^*_3 producido por pulso ($\Delta[\text{CDF}^*_3]_p$) es suficientemente baja, puede obtenerse, a partir de la hipótesis del estado estacionario para la producción de CDF^*_3 [84], a partir de [5.23] que:

$$[\text{CDF}^*_3] = \frac{\Delta[\text{CDF}^*_3]_p}{k_2 + k_a [\text{CDF}_3]_0 + k_b [\text{CHF}_3]_0} \quad [5.25]$$

$$\text{con } k_a = k_{3a} + k_{4a}$$

$$k_b = k_{3b} + k_{4b}$$

Reemplazando [5.25] en [5.24] se llega a:

$$\Delta[\text{CDF}_3]_p = \Delta[\text{CDF}^*_3]_p \frac{k_2 + k_{3a} [\text{CDF}_3]_0}{k_2 + k_a [\text{CDF}_3]_0 + k_b [\text{CHF}_3]_0} \quad [5.26]$$

$$\Delta[\text{CHF}_3]_p = \Delta[\text{CDF}^*_3]_p \frac{k_{3b} [\text{CHF}_3]_0}{k_2 + k_a [\text{CDF}_3]_0 + k_b [\text{CHF}_3]_0}$$

La selectividad isotópica s puede expresarse entonces como:

$$s = \frac{\Delta[\text{CDF}_3]_p / [\text{CDF}_3]_0}{\Delta[\text{CHF}_3]_p / [\text{CHF}_3]_0} \quad [5.27]$$

y, reemplazando [5.26] en [5.27], se obtiene finalmente:

$$s = \frac{k_{3a}}{k_{3b}} + \frac{k_2}{k_{3b}} \frac{1}{[\text{CDF}_3]_0} \quad [5.28]$$

Puede suponerse, en una primera aproximación, que los procesos [5.21c] y [5.21d] tienen constantes de velocidad similares ($k_{3a}/k_{3b} = 1$), de forma tal que:

$$s = \frac{k_2}{k_{3b}} \frac{1}{[\text{CDF}_3]_0} \quad [5.29]$$

En la Figura 5.23 se muestran los valores de s para distintos cocientes k_2/k_{3b} , encontrándose que los valores experimentales concuerdan con los obtenidos a través de [5.29] cuando $k_2/k_{3b} = 300$. La constante de velocidad de intercambio V-V puede estimarse, de acuerdo a las mediciones efectuadas (descriptas en 5.2.1b), en $3,3 \times 10^6 \text{ seg}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$. En consecuencia, la constante de velocidad k_2 resultaría del orden de $1 \times 10^8 \text{ seg}^{-1}$, valor que, de acuerdo a la teoría RRKM, indicaría que las moléculas de CDF_3 absorben en promedio aproximadamente 3 fotones por encima del umbral de disociación antes de fragmentarse. Este valor corrobora el hecho de que el DF se produce primordialmente en el primer nivel vibracional excitado.

Debe notarse que existe un apartamiento entre los valores experimentales y los que surgen de [5.29] a medida que la presión total aumenta. Ello probablemente se debe a que, en la

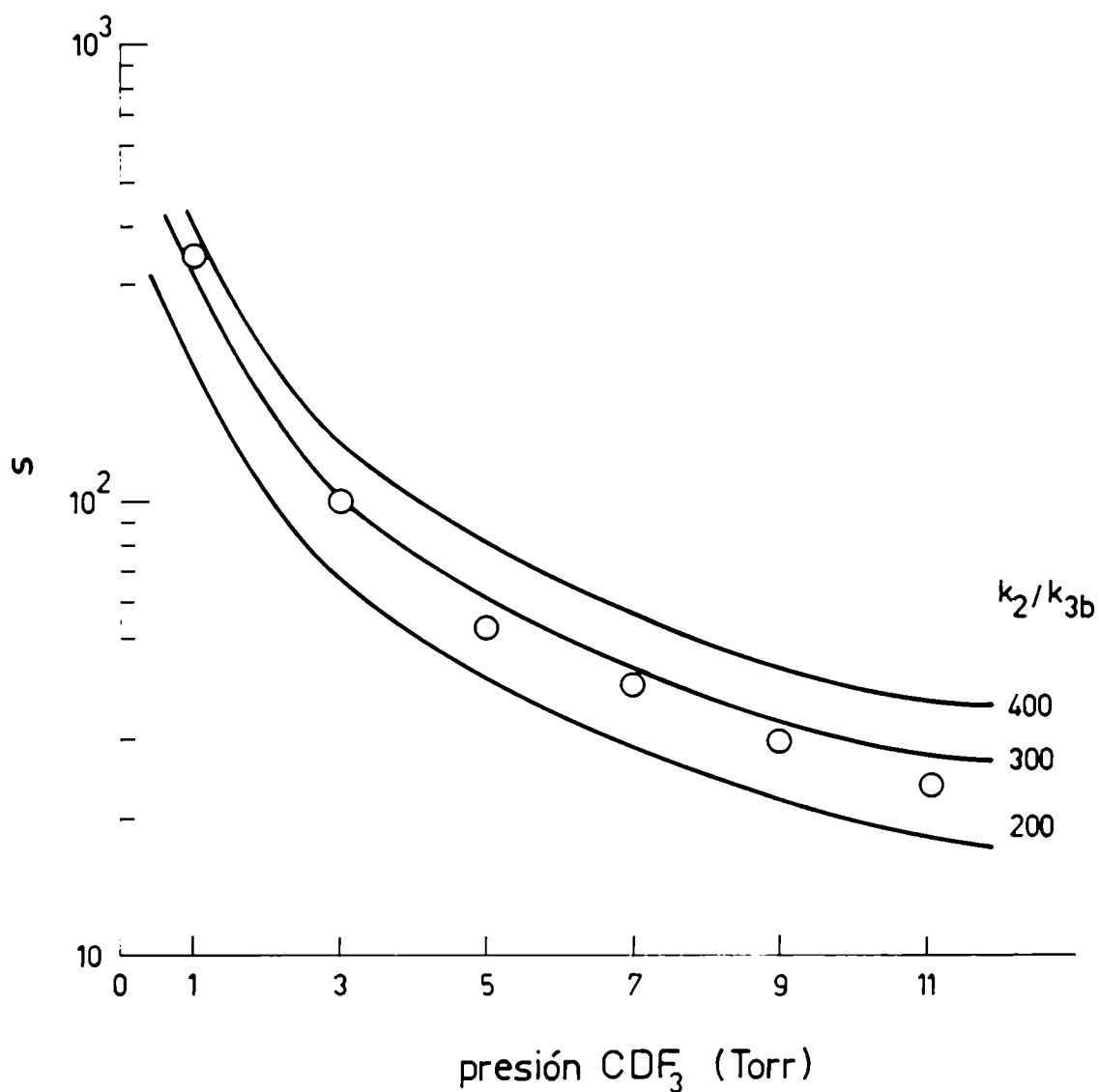


Figura 5.23

Dependencia de la selectividad isotópica (s) de la presión de CDF_3 en mezclas equimolares de $\text{CDF}_3/\text{CHF}_3$. Las curvas representan los valores obtenidos de acuerdo a [5.29] para distintos cocientes k_2/k_{3b} . Fluencia incidente: 100 J/cm^2 .

aproximación realizada, s depende sólo de la presión parcial de CDF_3 , sin importar la cantidad de CHF_3 agregada. Es decir que [5.23] representa un sistema en el cual se desprecia la absorción multifotónica de las moléculas que se encuentran fuera de resonancia, cuando en realidad el CHF_3 puede efectivamente excitarse y disociarse debido al intercambio V-V intermolecular.

CAPITULO 6

FORMULACION TEORICA DEL PROCESO DE INTERACCION RESONANTE ENTRE CAMPOS IR MONOCROMATICOS Y MOLECULAS POLIATOMICAS

6.1 INTRODUCCION

Para formular una teoría del proceso de interacción entre una molécula y un campo electromagnético, es necesario resolver la ecuación de Schroedinger dependiente del tiempo:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = H |\Psi(t)\rangle \quad [6.1]$$

donde H es el Hamiltoniano del sistema radiación-molécula. Resulta conveniente considerar que el campo electromagnético perturba al sistema molecular, de forma tal que:

$$H = H_0 + H_1 \quad [6.2]$$

donde H_0 es el Hamiltoniano del sistema molecular aislado, en el que se supone resuelto el problema de autovalores y autofunciones, y H_1 representa la interacción entre el campo electromagnético y el sistema molecular.

6.2 APROXIMACION DIPOLAR ELECTRICA

El Hamiltoniano de interacción entre una partícula, de carga q y masa m , y una onda electromagnética descrita en la

representación transversal por un potencial vectorial $\vec{A}(\vec{r}, t)$ de divergencia nula, puede escribirse como [93]:

$$H_1 = -\frac{q}{m} \vec{P} \cdot \vec{A} - \frac{q}{m} \vec{S} \cdot \vec{B} + \frac{q^2}{2m} |\vec{A}|^2 \quad [6.3]$$

donde \vec{B} es el vector inducción magnética, dado por $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$; \vec{S} y \vec{P} son los operadores momento magnético de spin y momento lineal de la partícula respectivamente.

Los dos primeros términos de [6.3] dependen linealmente de \vec{A} , mientras que el tercero es proporcional a $|\vec{A}|^2$. Este puede despreciarse frente a los primeros si se supone que se trabaja en el límite de campo débil, obteniéndose para el Hamiltoniano de interacción:

$$H_1(t) = W_1(t) + W_{11}(t) \quad [6.4]$$

$$\text{con } W_1(t) = -q/m \vec{P} \cdot \vec{A}$$

$$W_{11}(t) = -q/m \vec{S} \cdot \vec{B}$$

Para evaluar el peso relativo de estos dos términos, basta efectuar el cociente:

$$\frac{W_{11}(t)}{W_1(t)} \approx \frac{q/m \hbar K A_0}{q/m P A_0} = \frac{\hbar K}{P} \quad [6.5]$$

que, de acuerdo con el principio de incertidumbre, como \hbar/P es a lo sumo del orden de las dimensiones atómicas (caracterizadas por el radio de Bohr a_0), resulta:

$$\frac{W_{11}(t)}{W_1(t)} = \frac{a_0}{\lambda} \quad [6.6]$$

En el rango IR λ es mucho mayor que a_0 y, en consecuencia, en [6.4] puede despreciarse $W_{11}(t)$ frente a $W_1(t)$, quedando el Hamiltoniano de interacción reducido a:

$$H_1(t) = \frac{q}{m} \vec{P} \cdot \vec{A} \quad [6.7]$$

Si se supone que el potencial vectorial $\vec{A}(\vec{r}, t)$ corresponde a una onda plana que oscila con una frecuencia ω en la dirección z y se desplaza con un vector de onda k paralelo al eje y , se tiene:

$$H_1(t) = - \frac{q}{m} P_Z \{ A_0 \cdot e^{iky} \cdot e^{-i\omega t} + A_0^* \cdot e^{-iky} \cdot e^{i\omega t} \} \quad [6.8]$$

En [6.8] puede efectuarse un desarrollo de las exponenciales $\exp(-iky)$ en potencias de ky . Dado que $ky \approx a_0/\lambda \ll 1$, resulta válido despreciar, en primera aproximación, los términos de orden superior al primero (aproximación dipolar eléctrica), obteniéndose:

$$H_1(t) = - \frac{q}{m} P_Z \{ A_0 (1+iky) e^{-i\omega t} + A_0^* (1-iky) e^{i\omega t} \} [6.9]$$

Esta expresión, si se tiene en cuenta que el vector intensidad de campo eléctrico $\vec{E}(\vec{r}, t)$ está relacionado con $\vec{A}(\vec{r}, t)$ a través de:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = - \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}(\vec{r}, t) \quad [6.10]$$

puede reescribirse como:

$$H_1(t) = \frac{q}{m} E_0 P_Z \sin(\omega t) \quad [6.11]$$

Puede demostrarse [94] que los potenciales escalar y vectorial, $U(\vec{r}, t)$ y $\vec{A}(\vec{r}, t)$, que definen $\vec{E}(\vec{r}, t)$ y $\vec{B}(\vec{r}, t)$, no están unívocamente determinados, sino a menos de una función $\xi(\vec{r}, t)$ que cumple las condiciones:

$$\begin{aligned} \vec{A}'(\vec{r}, t) &= \vec{A}(\vec{r}, t) + \xi(\vec{r}, t) \\ U'(\vec{r}, t) &= U(\vec{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t} \xi(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad [6.12]$$

Si se elige $\xi(\vec{r}, t)$ como [94]:

$$\xi(\vec{r}, t) = \frac{\vec{r} \cdot \vec{E}_0 \sin(\omega t)}{\omega} \quad [6.13]$$

se obtiene la forma usual del Hamiltoniano de interacción radiación-materia en la aproximación dipolar eléctrica:

$$H_1(t) = -q \vec{r} \cdot \vec{E}_0 \cos(\omega t) \quad [6.14]$$

que es equivalente a [6.11].

Generalizando [6.14] para una molécula se obtiene:

$$\text{con } \vec{\mu} = \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i$$

donde $\vec{\mu}$ es el momento dipolar total molecular, N es el número de átomos y $\vec{E}(\vec{r}, t)$ es el vector intensidad de campo eléctrico incidente.

6.3 ECUACION DE SCHROEDINGER EN LA APROXIMACION DIPOLAR ELECTRICA

Si se desprecia en [6.15] la dependencia espacial de $\vec{E}(\vec{r}, t)$ en virtud del hecho de que $\lambda/a_0 \gg 1$, puede escribirse:

$$E = E_0 \cos(\omega t) \quad [6.16]$$

y, en consecuencia, la ecuación de Schroedinger en la aproximación dipolar eléctrica resulta:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = [H_0 - \vec{\mu} \cdot \vec{E}_0 \cos(\omega t)] |\Psi(t)\rangle \quad [6.17]$$

De acuerdo a la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo, $|\Psi(t)\rangle$ puede representarse como una expansión en las autofunciones $|\xi_j\rangle$ de H_0 :

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_j c_j(t) |\xi_j\rangle \quad [6.18]$$

y, para obtener las ecuaciones que describen la evolución temporal de las $c_j(t)$, basta multiplicar [6.17] por $\langle \xi_n^* |$ e integrar sobre las coordenadas espaciales:

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_n(t) = E_n c_n(t) + \sum_j \mu_{nj} \cdot E_0 \cos(\omega t) c_j(t) \quad [6.19]$$

Si el Hamiltoniano de interacción es nulo, las ecuaciones [6.19] no están acopladas y las soluciones para los coeficientes c_n son:

$$c_n(t) = b_n e^{(-iE_n t/\hbar)} \quad [6.20]$$

donde las b_n son constantes que dependen de las condiciones iniciales.

Si el Hamiltoniano de interacción no es nulo, pero actúa como una perturbación al sistema molecular, puede considerarse en primera aproximación:

$$c_n(t) = b_n(t) e^{(-iE_n t/\hbar)} \quad [6.21]$$

con lo cual se obtiene el sistema de ecuaciones para $b_n(t)$ en la aproximación dipolar eléctrica para el campo de radiación como:

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n(t) = \sum_j b_j(t) e^{i\omega_{nj}t} (-\vec{\mu}_{nj} \cdot \vec{E}_0) \frac{e(i\omega t) + e(-i\omega t)}{2} \quad [6.22]$$

o sea:

$$\frac{d}{dt} b_n(t) = \sum_j \gamma_{nj} b_j \left[e^{-i(\omega + \omega_{nj})t} + e^{-i(\omega - \omega_{nj})t} \right] \quad [6.23]$$

$$\text{con } \gamma_{nj} = \vec{\mu}_{nj} \cdot \vec{E}_0 / 2\hbar$$

$$\omega_{nj} = (E_n - E_j) / \hbar$$

6.4 APROXIMACION DE ONDA ROTANTE: SOLUCION DE RABI

La resolución del problema de interacción molécula-campo ha quedado reducida, luego de las aproximaciones efectuadas, a la resolución del sistema de ecuaciones [6.23]. A pesar de las simplificaciones efectuadas el problema continúa siendo muy complejo dado que es necesario conocer las frecuencias ω_{n_j} y los elementos de matriz μ_{n_j} entre todos los niveles moleculares, información que resulta sumamente difícil obtener. Un buen punto de partida para reducir el problema es considerar solamente las transiciones moleculares que están en condición de resonancia con el campo eléctrico, es decir, aquellas para las que se cumple la condición:

$$\omega = \omega_{n_j} \quad [6.24]$$

Para evaluar las consecuencias de esta aproximación, resulta conveniente estudiar un sistema más simple, como es el de dos niveles. En este caso, las amplitudes de probabilidad a_0 y a_1 , de los niveles inferior y superior respectivamente, evolucionan en el tiempo de acuerdo con:

$$\frac{d}{dt} a_0(t) = i\gamma_{01} a_1 \left\{ e^{i(\omega - \omega_{10})t} + e^{-i(\omega + \omega_{10})t} \right\} \quad [6.25]$$

$$\frac{d}{dt} a_1(t) = i\gamma_{01} a_0 \left\{ e^{-i(\omega - \omega_{10})t} + e^{i(\omega + \omega_{10})t} \right\}$$

Para estimar la contribución de cada exponencial en [6.25] puede suponerse que si $a_0(t=0) = 1$ y $a_1(t=0) = 0$, un instante después se cumplirá que $a_1 \ll 1$. Asumiendo que $a_0 = 1$ en el miembro derecho de [6.25] e integrando se obtiene para $a_1(t)$:

$$a_1(t) = \frac{\gamma_{01}}{\omega_{10} - \omega} [e^{-i(\omega - \omega_{10})t} - 1] + \frac{\gamma_{01}}{\omega_{10} + \omega} [e^{i(\omega + \omega_{10})t} + 1] \quad [6.26]$$

Puede verse que, si se cumple $\omega = \omega_{10}$, el segundo término de [6.26] es mucho menor que el primero y, en consecuencia, puede despreciarse frente a éste. Esta aproximación, en la que se desprecian los términos de frecuencia $\omega + \omega_{nK}$ en el sistema de ecuaciones [6.26], se conoce con el nombre de "aproximación de onda rotante", y su aplicación resulta adecuada en los procesos de excitación y disociación multifotónica ya que la interacción tiene características resonantes.

Además de la condición de resonancia, para asegurar la validez de la aproximación debe cumplirse que:

$$\frac{|\vec{\mu}_{01} \cdot \vec{E}_0|}{h\omega_{10}} \ll 1 \quad [6.27]$$

que, para las transiciones en el rango IR es válida hasta

intensidades de campo eléctrico mucho más grandes que las usualmente utilizadas.

En el caso de un sistema de dos niveles, utilizando la aproximación de onda rotante, la población de los niveles inferior y superior estará dada por:

$$p_0(t) = |a_0(t)|^2 = \frac{\Delta^2}{\Delta^2 + \Gamma^2} \text{sen}^2 [0.5 t(\Gamma^2 + \Delta^2)]$$

[6.28]

$$p_1(t) = |a_1(t)|^2 = \frac{\Gamma^2}{\Delta^2 + \Gamma^2} \text{sen}^2 [0.5 t(\Gamma^2 + \Delta^2)]$$

donde $\Gamma = 4 \cdot \gamma_{01}$ está relacionado con el acoplamiento entre el sistema molecular y el campo eléctrico, mientras que $\Delta = \omega - \omega_{10}$ representa la desintonización con respecto a la condición de resonancia exacta.

En el caso de cuasi-resonancia ($\Delta \approx 0$), las poblaciones oscilan alrededor de sus valores medios:

$$\langle p_0 \rangle_t = 1 - \frac{\Gamma^2}{2(\Gamma^2 + \Delta^2)}$$

[6.29]

$$\langle P_0 \rangle_t = \frac{\Gamma^2}{2(\Gamma^2 + \Delta^2)}$$

con una frecuencia de oscilación dada por $|\gamma_{01}|$, que se denomina frecuencia de Rabi, obteniéndose que las moléculas se distribuyen en promedio en partes iguales entre los niveles inferior y superior.

En el caso de que la frecuencia de excitación no se encuentre en condiciones de estricta resonancia con el sistema, las poblaciones medias de los niveles quedan expresadas, en función de la desintonización, como funciones lorentzianas de ancho característico 2Γ . Este ensanchamiento del nivel o línea de absorción, debido a la intensidad de la onda electromagnética, se denomina "ensanchamiento por potencia de la transición" y su valor, para una intensidad típica de excitación de 10 Mw/cm^2 está en el orden de los cm^{-1} .

6.5 MODELO UTILIZADO PARA EL ANALISIS DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

A pesar de todas las aproximaciones realizadas, la resolución del sistema de ecuaciones [6.23] resulta en la práctica imposible ya que, aún para moléculas poliatómicas relativamente pequeñas, el gran número de niveles que deben

considerarse involucra matrices de transición del orden de 10^{10} . Es por ello que se han propuesto distintas aproximaciones para resolver el problema.

La descripción detallada de los distintos modelos teóricos se encuentra fuera del alcance de este trabajo, habiéndose mencionado sus características fundamentales en el Capítulo 1. Por lo tanto se detallará solamente el modelo utilizado para obtener las magnitudes físicas que intervienen en el proceso de excitación multifotónica.

En este modelo, de naturaleza estadística [6.4,6.5], se supone que el esquema energético molecular se halla dividido en niveles equiespaciados separados generalmente por la energía de un fotón IR, con una degeneración dada por la densidad de estados entre dos niveles adyacentes, considerándose que la absorción se realiza en forma incoherente. Además se postula la validez de la regla de oro de Fermi, lo que implica que las transiciones pueden escribirse en términos de constantes de velocidad.

En consecuencia, la evolución temporal de las poblaciones de los distintos niveles i , N_i , pueden describirse mediante un conjunto de ecuaciones de velocidad en el que se tienen en cuenta los procesos de absorción y de emisión estimulada entre niveles adyacentes, la desactivación vibracional por colisiones y la pérdida de moléculas por disociación unimolecular (Figura 6.1), de forma que:

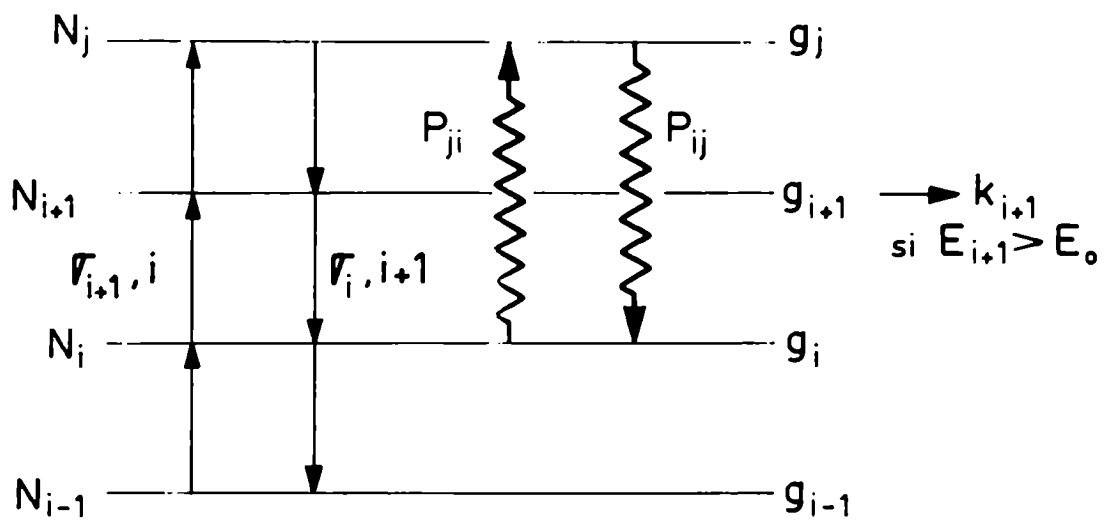


Figura 6.1

Esquema de los procesos de absorción y emisión estimulada entre niveles adyacentes, de desactivación V-T por colisiones y de disociación unimolecular.

$$\frac{d}{dt} N_i = I(t) \cdot [\sigma_{i,i-1} N_{i-1} + \sigma_{i,i+1} N_{i+1} - (\sigma_{i+1,i} + \sigma_{i-1,i}) N_i] + \omega \sum_j P_{i,j} N_j - \omega \cdot N_i - K_i \cdot N_i \quad [6.30]$$

Los procesos de interacción con el pulso láser, de intensidad $I(t)$, están descriptos por el primer término de [6.30], donde $\sigma_{i+1,i}$ es la sección eficaz microscópica para la absorción estimulada de la transición $|i+1\rangle \leftarrow |i\rangle$, que se relaciona con la de emisión estimulada $\sigma_{i,i+1}$ de la transición $|i\rangle \leftarrow |i+1\rangle$, a través del balance detallado:

$$\sigma_{i,i+1} = \frac{g_i}{g_{i+1}} \sigma_{i+1,i} \quad [6.31]$$

siendo g_i y g_{i+1} las degeneraciones de los niveles i y $i+1$ respectivamente.

La desactivación vibracional está dada por el segundo término de [6.30], siendo ω la frecuencia de colisiones y $P_{i,j}$ la probabilidad de transición por colisiones del nivel j al nivel i .

El proceso de disociación unimolecular está descripto por el término $K_i N_i$, donde K_i es la constante de velocidad de disociación unimolecular, calculada a partir de la teoría

RRKM.

Los parámetros experimentales que se obtienen en las experiencias de absorción y de disociación multifotónica son la sección eficaz de absorción (σ) o el número medio de fotones absorbidos por molécula ($\langle n \rangle$), y la probabilidad de disociación por pulso $P(\phi)$.

El número medio de fotones absorbidos por molécula puede calcularse a partir de la expresión [6.32] que describe la evolución temporal de la energía absorbida por molécula:

$$\frac{d}{dt} \langle n \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^m I(t) [\sigma_{i+1,i} - \sigma_{i-1,i}] N_i \quad [6.32]$$

donde $\sigma_{i+1,i}$ $\sigma_{i-1,i}$ es la sección eficaz de absorción efectiva del nivel i y N es la concentración total de moléculas. Para obtener $\langle n \rangle$ basta integrar [6.32] durante el tiempo que dura la excitación:

$$\langle n \rangle = \int_0^{\tau_p} P \frac{d}{dt} \langle n \rangle dt \quad [6.33]$$

donde τ_p es la duración del pulso láser.

La sección eficaz de absorción macroscópica puede calcularse entonces como:

$$\sigma = \langle n \rangle \frac{h\nu}{\Phi} \quad [6.34]$$

La fracción de moléculas que reacciona durante el pulso láser, F_R , puede calcularse a partir de la expresión:

$$\frac{d}{dt} F_R = \frac{1}{N} \sum_{i > E_0}^m k_i N_i \quad [6.35]$$

siendo

$$F_R = \int_0^{\tau_p} \frac{d}{dt} F_R(t) dt \quad [6.36]$$

donde E_0 es la energía de disociación.

Sin embargo, debe tenerse en cuenta que [6.36] no representa el total de moléculas disociadas pues, al finalizar el pulso del láser, una cierta fracción de moléculas queda en niveles por encima del nivel de disociación, pudiendo eventualmente reaccionar si no se producen procesos desactivantes. Por lo tanto, la fracción total de moléculas que reaccionan a tiempo infinito $F_{R\infty}$, está dada por:

$$F_R^\infty = F_R + \frac{1}{N} \sum_{i>E_0}^m N_i(t_p) \quad [6.37]$$

6.6 VENTAJAS Y LIMITACIONES DEL MODELO UTILIZADO

En este modelo se supone que se cumplen las condiciones para la aplicabilidad de la regla de oro de Fermi y, en consecuencia, sólo es válido para describir transiciones en el cuasi-contínuo vibracional. En el caso de moléculas grandes, donde la densidad de estados crece rápidamente con la energía vibracional, las ecuaciones de velocidad fenomenológicas [6.30] permiten describir en forma satisfactoria los procesos de absorción y de disociación multifotónica.

En moléculas pequeñas el problema es más complejo, pues la baja densidad de estados provoca el cuestionamiento de la validez de la regla de oro de Fermi. Sin embargo, se ha demostrado [37, 75], que para moléculas pequeñas como el CDF_3 , la formulación [6.30] sigue siendo válida si se considera solamente la fracción de moléculas que interactúa efectivamente con el campo IR. Modificando el sistema de ecuaciones [6.30], de manera que se consideren los procesos restrictivos de la absorción en los primeros niveles (debidos a la estructura rotacional y a la anarmonicidad vibracional) [37], pueden describirse en forma válida los procesos de excitación y disociación multifotónica de moléculas

poliatómicas pequeñas con campos IR intensos.

Por otra parte, en el sistema de ecuaciones [6.30] no se consideran los procesos de reacciones bimoleculares, las transferencias de energía intermolecular por intercambio vibración-vibración y la difusión de moléculas fuera del volumen irradiado. Sin embargo, como podrá apreciarse posteriormente, en la mayoría de las condiciones experimentales la formulación adoptada en este trabajo constituye una buena aproximación.

CAPITULO 7

MODELADO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

7.1 EFECTOS QUE SE INCLUYEN EN EL SISTEMA DE ECUACIONES DE VELOCIDAD (SEV)

Los resultados experimentales se simularon mediante la integración numérica del sistema de ecuaciones de velocidad descrito en el Capítulo 6. El programa utilizado [37] incluye los efectos del fraccionamiento rotacional y anarmónico y la remoción de estos embotellamientos a través de las colisiones; y la desactivación vibracional por transferencia de energía vibración-traslación.

7.1.1 FRACCIONAMIENTO ROTACIONAL

El fraccionamiento rotacional es una consecuencia de que sólo una fracción de moléculas interviene en el proceso de absorción y de disociación multifotónica, siendo éstas las que se encuentran en los niveles rotacionales resonantes con la radiación IR. Esta fracción depende de la intensidad de campo eléctrico a través de la frecuencia de Rabi:

$$\omega_P = \frac{\mu_{ij}}{h} \left[\frac{8\pi \cdot I}{c} \right]^{0,5} \quad [7.1]$$

donde μ_{ij} es el momento dipolar de la transición, I es la intensidad de la radiación, h está relacionada con la

constante de Planck a través de $h = h/2\pi$ y c es la velocidad de la luz. Dado que a temperatura ambiente el 80% de las moléculas se encuentra en el nivel fundamental, se consideró sólo el fraccionamiento de este estado, obteniéndose, para $\mu_{10} = 0,14$ D [37]:

$$\omega_R = 5,60 \times 10^{-15} |0,5 \quad [7.2]$$

si I se expresa en fotones/ (cm² seg) La intensidad del pulso láser se simuló mediante una función gaussiana.

La subrutina de cálculo de la fracción total de moléculas resonantes efectúa la suma de las moléculas de los distintos niveles rotacionales comprendidos dentro del ancho total de línea del sistema radiación-molécula: $\omega_T = \omega_R + \omega_L$, donde ω_L es el ancho de línea del láser (0,10 cm⁻¹). La fracción de moléculas para cada nivel rotacional se calcula a partir de la simulación numérica del espectro de absorción lineal.

7.1.2 FRACCIONAMIENTO ANARMÓNICO

El efecto del embotellamiento anarmónico se encuentra incluido en el SEV a través de la separación de la población del primer nivel excitado en dos partes. Por un lado, una cierta fracción de moléculas que se encuentra en el primer

nivel vibracional a temperatura ambiente puede absorber sin restricciones la radiación IR. Por otra parte, las moléculas bombeadas al primer nivel vibracional por el campo IR, sólo pueden seguir absorbiendo si el ensanchamiento por potencia compensa la anarmonicidad vibracional. De acuerdo a [37], la fracción de moléculas que pueden excitarse a niveles superiores a $v = 2$ es:

$$f_2(t) = \frac{\omega_R(t) + \omega_L - 2 \cdot |X_{55}|}{\omega_R(t) + \omega_L} \quad [7.3]$$

donde X_{55} es la constante de anarmonicidad del modo ν_5 .

7.1.3 RELAJACION ROTACIONAL, TRANSICIONES COLISIONALES Y DESACTIVACION V-T

Los procesos colisionales pueden alterar el estado rotacional molecular removiendo, de esta forma, las restricciones que resultan de la anarmonicidad de las vibraciones y de la distribución rotacional en el nivel vibracional fundamental. El efecto de la relajación rotacional fue incluido en el SEV por a través de una constante de relajación rotacional, K_{rot} , que se utilizó como parámetro de ajuste.

Además, las colisiones pueden producir la desactivación V-T de las moléculas excitadas, existiendo dos modelos ampliamente aceptados para describir la probabilidad de transición entre niveles vibracionales por colisiones: el modelo exponencial y el escalonado [75]. El primero está caracterizado por el hecho de que son más probables los intercambios pequeños de energía, mientras que el modelo escalonado resulta más adecuado para describir procesos que involucren mayores transferencias de energía en las colisiones. Dado que los resultados obtenidos por uno u otro método no difieren demasiado [37,75] y teniendo en cuenta el tiempo de cálculo insumido por cada uno de ellos, se optó por utilizar el modelo escalonado. En éste la probabilidad de transición colisional P_{ij} se define como:

$$\begin{aligned}
 P_{ij} &= 1 - P_{ji} & i - j &= \langle \Delta E \rangle_d \\
 P_{ij} &= 0 & i - j &= \langle \Delta E \rangle_d
 \end{aligned}
 \tag{7.5}$$

donde $\langle \Delta E \rangle_d$ es la energía media transferida por colisión desactivante. Las probabilidades P_{ji} se relacionan con las P_{ij} a través del balance detallado:

$$P_{ji} = \frac{g_j}{g_i} e^{-\langle \Delta E \rangle_d / KT}
 \tag{7.6}$$

donde g_i y g_j son las degeneraciones de los niveles i y j respectivamente.

7.2 CALCULO DE LOS PARAMETROS QUE INTERVIENEN EN EL SEV

7.2.1 DENSIDAD DE ESTADOS VIBRACIONALES Y CONSTANTES DE VELOCIDAD DE DISOCIACION DEL CDF₃

La densidad de estados vibracionales del CDF₃ se calculó utilizando las frecuencias normales detalladas en la Tabla II-1. El cálculo se realizó por cuenta exacta cada 10 cm⁻¹ hasta una energía correspondiente a 5 fotones IR, utilizándose la aproximación de Haarhoff [95] para energías mayores.

Las constantes de velocidad de disociación unimolecular se calcularon a partir de la teoría RRKM [95], pudiendo encontrarse un resumen detallado de la fórmula de cálculo en [37].

7.2.2 PROCESOS COLISIONALES

La frecuencia de colisiones de una molécula M con un gas agregado A se calculó, asumiendo un potencial de Lennard-Jones, como:

$$\omega_{AM} = \sigma_{A-M}^2 \Omega^{(2,2)}_{A-M}(T^*) \left[\frac{8 \cdot \pi \cdot R \cdot T}{\mu_{A-M}} \right]^{0,5} \quad (\text{col/seg}) \quad [7.4]$$

$$\begin{aligned}\sigma_{A-M} &= (\sigma_A + \sigma_M)/2 \\ \mu_{A-M} &= \mu_A \mu_M / (\mu_A + \mu_M)\end{aligned}\quad [7.5]$$

donde σ_i y μ_i son el diámetro de colisiones de Lennard-Jones y el peso molecular de la especie i respectivamente, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura en K y la integral de colisiones para un potencial de Lennard-Jones, $\Omega^{(2,2)}_{A-M}(T^*)$, se calcula a partir de la temperatura reducida T^* :

$$T^* = \frac{T}{[(\epsilon/k)_M (\epsilon/k)_A]^{0.5}} \quad [7.6]$$

donde ϵ/k es la profundidad del pozo de potencial de Lennard-Jones. Los valores de σ , ϵ/k y $\Omega^{(2,2)}$ se extrajeron de la referencia 74.

7.2.3 MODELO DE LA SECCION EFICAZ DE ABSORCION MICROSCOPICA

Se han propuesto distintos modelos para la sección eficaz de absorción microscópica $\sigma_{i+1,i}$, siendo los más utilizados [33,74]:

$$\sigma_{i+1,i} = \sigma_0 / (i + 1)^n \quad (1)$$

$$\sigma_{i+1,i} = \sigma_0 \exp(a i + b) \quad (2)$$

$$\sigma_{i+1,i} = \text{constante} \quad (3)$$

$$\sigma_{i+1,i} = \sigma_0 \exp(-b i) \quad (4)$$

donde σ_0 es la sección eficaz de absorción para la transición $|V=1\rangle \leftarrow |V=0\rangle$, obtenida del espectro de absorción IR convencional; y n , a y b son parámetros de ajuste.

En este trabajo se utilizó el modelo (1) ya que había sido utilizado para modelar la absorción multifotónica del CDF_3 [37] y del CDCl_3 [75], logrando reproducir los resultados experimentales. Los valores de σ_0 utilizados para las distintas frecuencias de emisión del láser se detallan en la Tabla VII-1.

7.3 RESULTADOS NUMERICOS

Para efectuar los cálculos se integraron las ecuaciones, partiendo de una distribución de Boltzmann a temperatura ambiente, proponiendo valores arbitrarios del exponente n en la expresión (1) de la sección eficaz de absorción microscópica de la constante de relajación rotacional (K_{rot}) y de la energía media perdida por colisión ($\langle \Delta E \rangle_d$); se compararon los valores obtenidos con los experimentales, variándose los parámetros de ajuste hasta reproducir los comportamientos observados experimentalmente.

TABLA VII-1: SECCIONES EFICACES DE ABSORCION IR CONVENCIONALES
 PARA DISTINTAS FRECUENCIAS DEL LASER

LÍNEA	FRECUENCIA (cm^{-1})	σ_{10} ($\text{cm}^2/\text{molécula}$)
R(8)	967,70	$2,8290 \times 10^{-19}$
R(10)	969,14	$3,1159 \times 10^{-19}$
R(12)	970,55	$2,8290 \times 10^{-19}$
R(14)	971,93	$1,8600 \times 10^{-19}$
R(16)	973,29	$1,7223 \times 10^{-19}$
R(18)	974,62	$1,7512 \times 10^{-19}$
R(20)	975,73	$1,9915 \times 10^{-19}$
R(22)	977,21	$2,4557 \times 10^{-19}$
R(24)	978,47	$2,9491 \times 10^{-19}$
R(26)	979,71	$3,2463 \times 10^{-19}$
R(28)	980,91	$3,0734 \times 10^{-19}$
R(30)	982,83	$2,7128 \times 10^{-19}$

En primer lugar, se determinaron los valores de n y K_{rot} que mejor ajustaban los resultados experimentales de la absorción multifotónica del CF_3 puro. Con estos valores se modeló la disociación multifotónica del CF_3 , verificándose que el modelo adoptado para la sección eficaz de absorción microscópica permitía reproducir también los resultados de la probabilidad de disociación multifotónica. En las mediciones de disociación se estudió la influencia de la energía media perdida por colisiones, de forma tal de lograr el mejor ajuste de los resultados experimentales.

En el cálculo numérico un parámetro que debe ingresarse es la constante de anarmonicidad del modo excitado por el láser. Para evaluar su influencia, su valor se varió entre 0,2 y -1, encontrándose que valores comprendidos entre -0,3 y -0,75 reproducían razonablemente bien los resultados experimentales. Esta estimación de la constante de anarmonicidad está de acuerdo con el valor obtenido a partir de estudios espectroscópicos por A. Ruoff et al en [56].

A partir de los valores de los parámetros obtenidos para muestras de CF_3 puro, se modelaron los resultados experimentales en mezclas de CF_3 y diferentes gases agregados. En el caso de mezclas con gases inertes, debido a su condición de desactivantes ineficientes [75], se utilizó un

espaciamiento menor que la energía del fotón IR en la resolución del sistema de ecuaciones, de forma tal de utilizar valores pequeños de energía media transferida por colisiones. Debe mencionarse que los cálculos con espaciamientos pequeños insumieron mayor tiempo de cálculo, no sólo por el manejo de un mayor número de niveles, sino porque además, en muchos casos, debió disminuirse en forma significativa el paso de integración para lograr la convergencia de las soluciones.

7.3.1 MODELADO DE LA ABSORCIÓN MULTIFOTÓNICA IR DEL CDF_3

Se modeló la sección eficaz de absorción multifotónica IR, en función de la fluencia, para distintas presiones de CDF_3 . Los cálculos se efectuaron considerando el fraccionamiento rotacional del nivel fundamental y el fraccionamiento anarmónico del primer nivel excitado. Se encontró que, hasta 1 Torr de CDF_3 , los valores obtenidos ajustaban bien a los resultados experimentales postulando una energía media transferida por colisiones igual a la del fotón IR.

En la Figura 7.1a se muestran los valores experimentales de la sección eficaz de absorción para 1 Torr de CDF_3 y los calculados para distintos valores de n , fijando una constante de relajación rotacional de $2 \times 10^{-3} \text{ nseg}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$, encontrándose que el mejor ajuste estaba dado para $n = (0,9 \pm 0,1)$. El estudio de la dependencia de la sección eficaz de

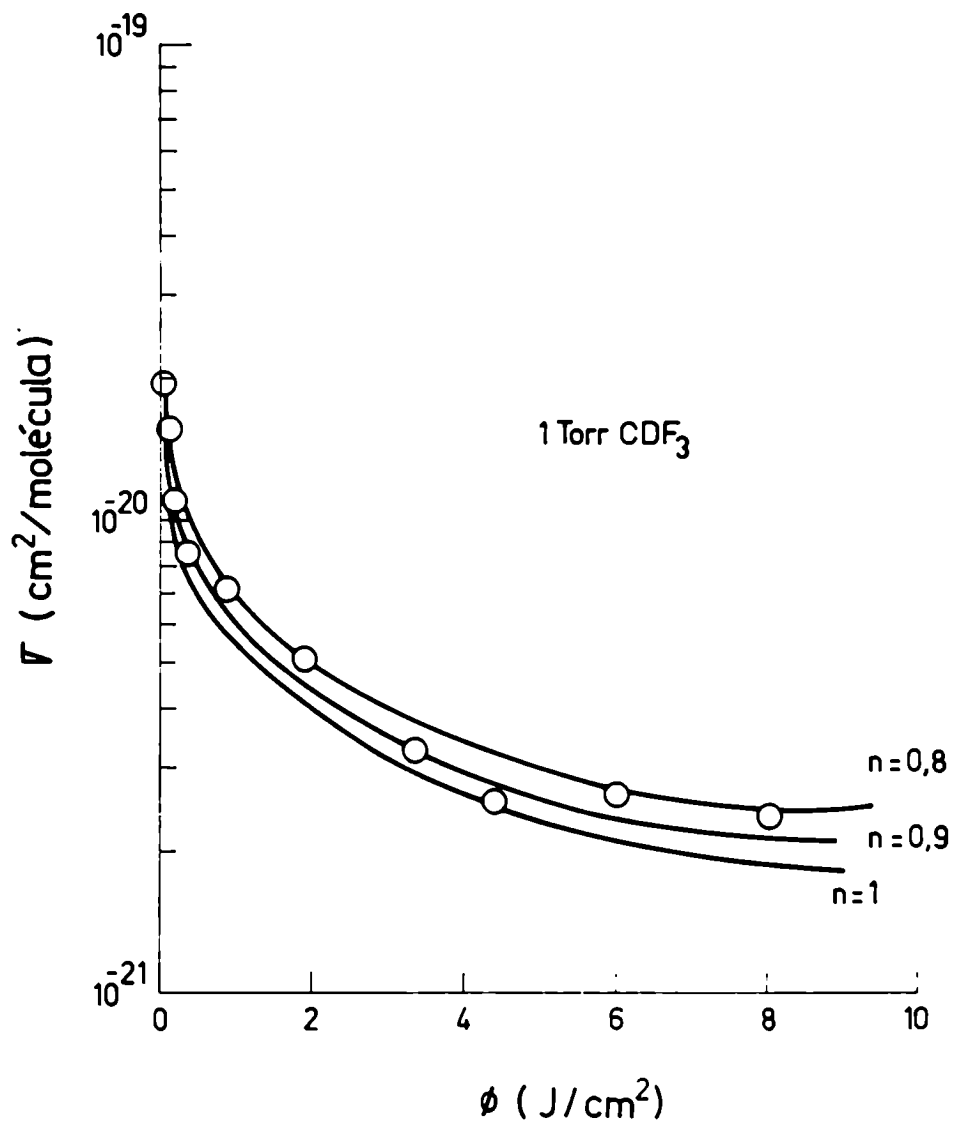


Figura 7.1a

Modelado de la sección eficaz de absorción (σ) en función de la fluencia del láser a 1 Torr de CDF₃.

absorción calculada de k_{rot} permitió concluir que valores comprendidos entre $(2 - 5) \times 10^{-3} \text{ nseg}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$ permitían reproducir en forma adecuada los resultados experimentales. En el modelado efectuado por B. Toselli et al [35], de la absorción multifotónica del CDF_3 , utilizando las mediciones realizadas por D.K. Evans et al. [47] con pulsos de 2 y 6 nseg de duración, se encontró que existía un acuerdo satisfactorio entre los resultados experimentales y los calculados para $n = 0,5$ y k_{rot} comprendido entre $(3 - 6) \times 10^{-3} \text{ nseg}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$. Teniendo en cuenta la magnitud de los errores experimentales en este tipo de mediciones puede considerarse que el acuerdo es aceptable.

Las Figuras 7.1b y 7.1c muestran la excelente concordancia entre los valores experimentales y los calculados en la dependencia de la sección eficaz de absorción medida y de la calculada (con los valores de los parámetros de ajuste descritos en el párrafo anterior) de la fluencia del láser para distintas presiones de CDF_3 .

A partir de 2 Torr de CDF_3 , los valores calculados resultaron significativamente menores que los experimentales, no pudiendo éstos reproducirse en ningún caso, aún cuando se variaron los parámetros de ajuste en un rango muy amplio. Ello puede deberse a que el sistema de ecuaciones de velocidad no contempla la posibilidad de que existan intercambios de energía vibración-vibración entre las moléculas, procesos que, además de alterar el nivel de excitación, pueden incorporar

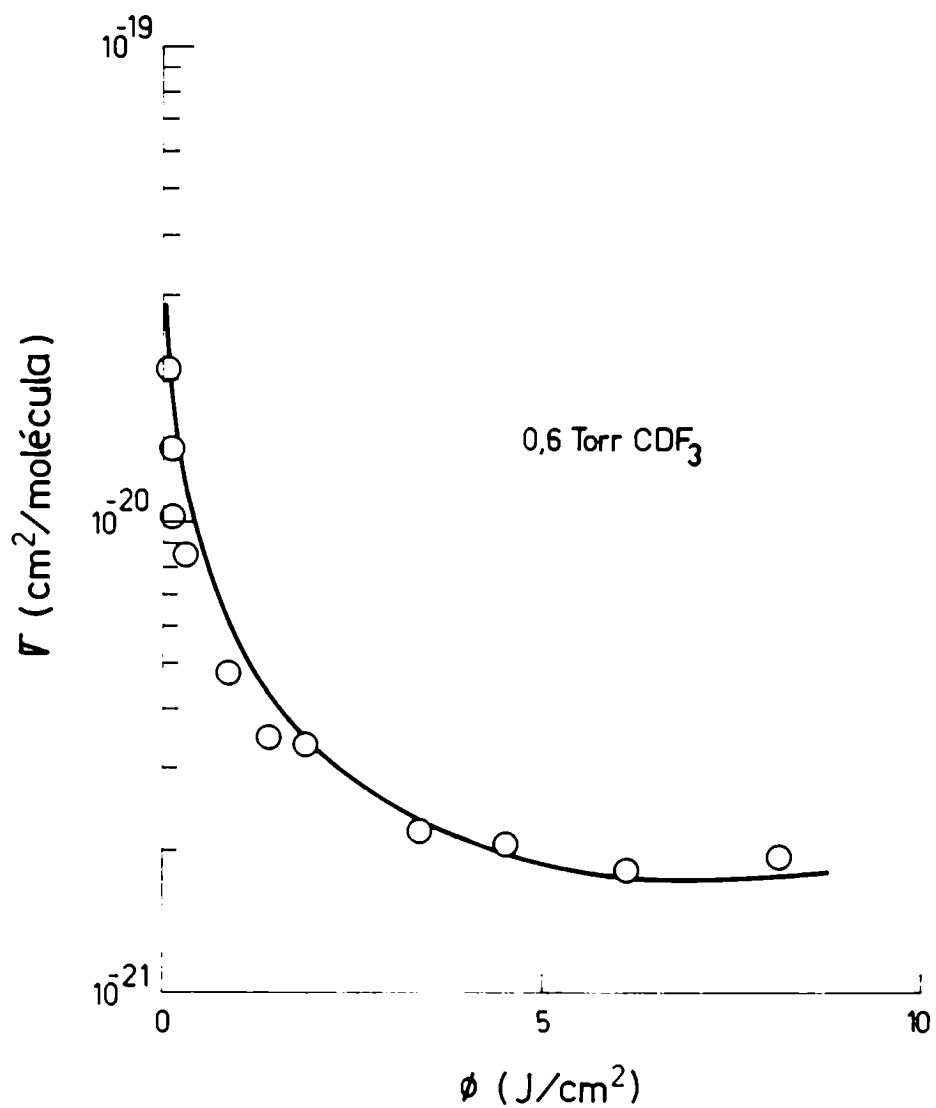


Figura 7.1b

Modelado de la sección eficaz de absorción (σ) en función de la fluencia del láser a 0,6 Torr de CDF₃.

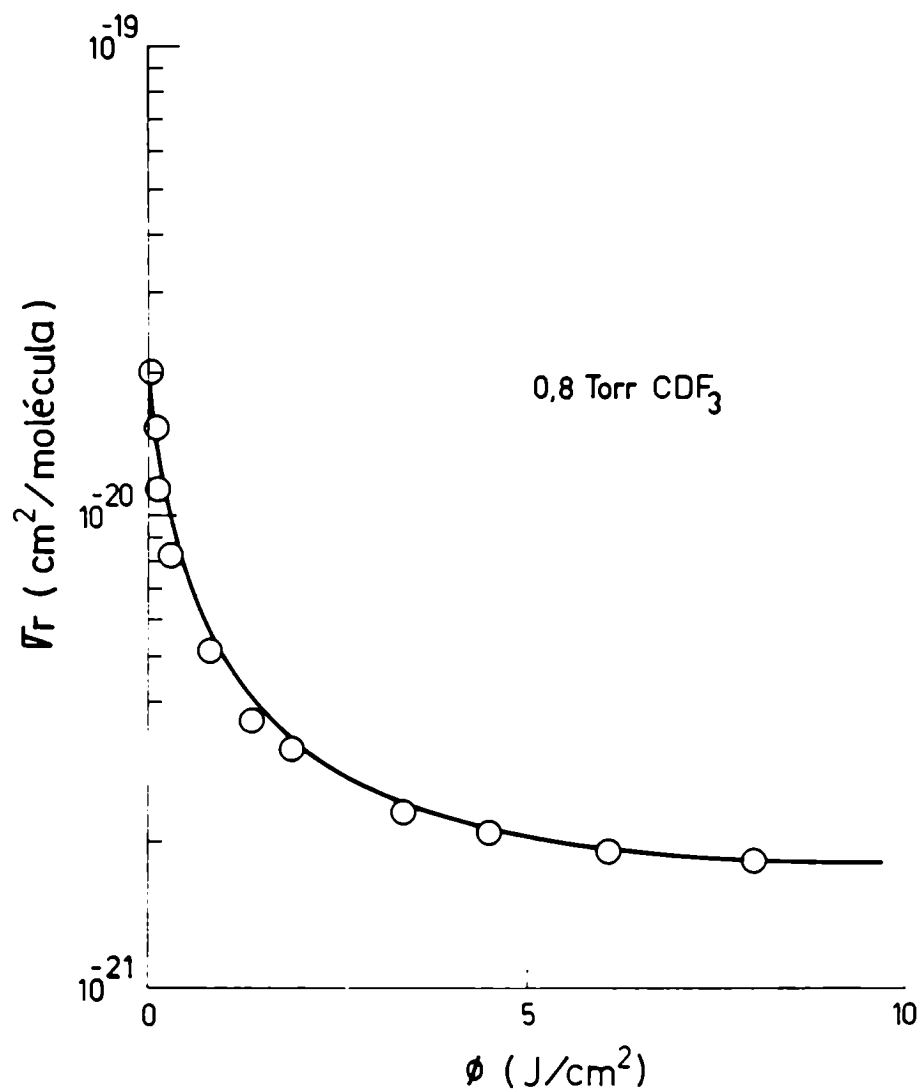


Figura 7.1c

Modelado de la sección eficaz de absorción (σ) en función de la fluencia del láser a 0,8 Torr de CDF₃.

más moléculas en el proceso de absorción. La inclusión de los procesos de transferencia de energía V-V en el SEV no es trivial ya que implica la utilización de matrices de transición cuyo tamaño sobrepasa la capacidad de las computadoras disponibles. Por este motivo, los estudios efectuados hasta el momento en este campo son escasos [97].

El modelado de la sección eficaz de absorción para 1 Torr de CDF_3 puro, a una fluencia de $3,45 \text{ J/cm}^2$, en función de la frecuencia de emisión del láser se muestra en la Figura 7.2. Al efectuar el modelado, se encontró que, para reproducir correctamente los resultados experimentales, era necesario disminuir el valor de n (de 0,9 a 0,7) al alejarse de la condición de resonancia. Este efecto, que también fue observado en el CDCl_3 [75] y el CF_2HCl [74], podría vincularse a que los procesos de absorción cuasi-resonantes presentan una mayor dependencia del nivel de excitación.

7.3.2 MODELADO DE LA DISOCIACION MULTIFOTONICA DEL CDF_3

En la Figura 7.3 se muestran la probabilidad de disociación medida para 1 Torr de CDF_3 en función de la fluencia del láser, y las curvas calculadas. Como primera etapa, se realizó el modelado utilizando como valor de la energía media transferida por colisiones la energía del fotón

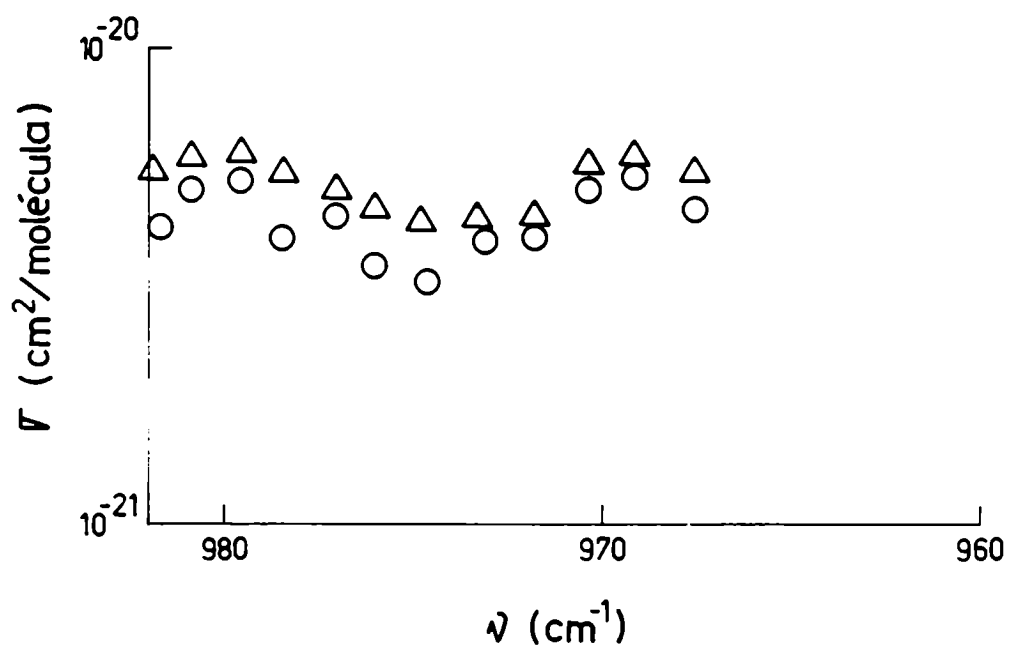


Figura 7.2

Sección eficaz de absorción (σ) en función de la frecuencia de emisión del láser para una fluencia de $3,45 \text{ J/cm}^2$: (O): valores experimentales y (Δ) calculados. Presión de CDF_3 : 1 Torr.

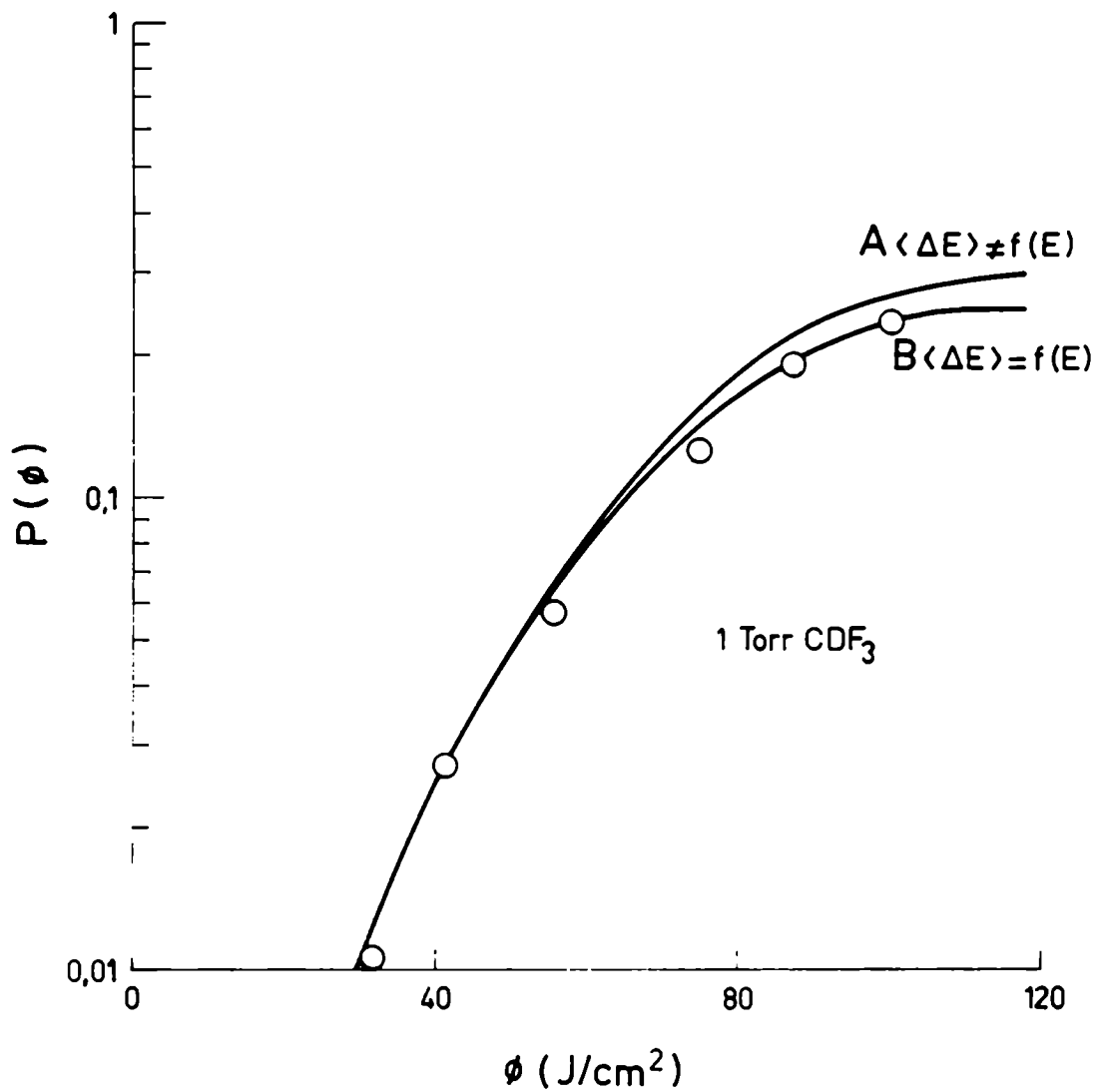


Figura 7.3

Modelado de la probabilidad de disociación por pulso, $P(\phi)$, en función de la fluencia. PCDF_3 : 1 Torr.

IR (curva A), encontrándose que los resultados experimentales, sobre todo a altas fluencias, eran inferiores a los calculados. Por este motivo, y habida cuenta de que en otras moléculas como el CDCl_3 [96], el azuleno [98] y el 1,1,2-trifluoroetano [99] se encontró que $\langle \Delta E \rangle_d$ aumentaba con el nivel de excitación, se propusieron distintos valores de $\langle \Delta E \rangle_d$ para distintas fluencias, encontrándose que el mejor ajuste (curva B) estaba dado con los valores que se detallan en la Tabla VII-2.

La disociación multifotónica del CDF_3 no pudo modelarse a presiones superiores a 1 Torr, presumiblemente como consecuencia de los procesos de transferencia V-V ya descritos en 7.3.1.

7.3.3 MODELADO DE LOS PROCESOS DE RELAJACION COLISIONAL DEL CDF_3 ALTAMENTE EXCITADO

S.A. Losev et al. [100] encontraron que los tiempos de relajación de la energía contenida en un oscilador se acortaban a medida que aumenta el nivel de excitación como consecuencia de la anarmonicidad de las oscilaciones, manifestándose este efecto fundamentalmente a altos niveles de excitación.

TABLA VII-2: DEPENDENCIA DEL NIVEL DE EXCITACION DE LA ENERGIA
 MEDIA PERDIDA POR COLISION DESACTIVANTE

FLUENCIA (J/cm ²)	$\langle \Delta E \rangle_d$ (cm ⁻¹)
100	2913
86	1942
69	1942
51	971
30	971

Posteriormente, V.M. Gordienko et al. [85] efectuaron mediciones de la relajación colisional del SF₆ para distintos niveles de excitación, encontrando que los tiempos de relajación τ_{an} , de las moléculas de SF₆ altamente excitadas, podían reproducirse, de acuerdo a lo propuesto por S.A. Losev et al. [100], a través de:

$$\tau_{an} = \tau_{ar} \left[\frac{1 - e^{-E_1/T_v + \delta}}{1 - e^{-E_1/T_v}} \right]^2 \quad [7.7]$$

donde τ_{ar} es el tiempo de relajación V-T del oscilador en condiciones tales que pueda desprejarse la anarmonicidad, E_1 es la energía del nivel vibracional más bajo, que se supone actúa limitando la velocidad de la relajación, y δ es el factor que tiene en cuenta la anarmonicidad de las vibraciones a través de:

$$\delta = 4 \left[\left[\frac{0,32}{\alpha} \right]^{2/3} \left[\frac{\mu}{T} \right]^{1/3} (E_1)^{2/3} \left[\frac{\Delta E}{E_1} \right] \right] - \left[\frac{\Delta E}{T} \right] \quad [7.8]$$

siendo μ la masa reducida de las moléculas, α la constante de interacción intermolecular, que se supuso descripta por un potencial de tipo exponencial (expresado en Å⁻¹), T es la temperatura traslacional del gas (en K) y E es la

anarmonicidad vibracional (en K).

La temperatura vibracional se relaciona con la energía media absorbida por molécula, E, a través de [85]:

$$E = \sum_{i=1}^n \frac{E_i}{e^{E_i/T_v} + 1} \quad [7.9]$$

donde la suma se extiende sobre todos los modos normales de vibración.

La energía media absorbida por molécula a cada fluencia incidente se obtuvo a partir de los resultados del modelado ya que, como estas experiencias se realizaron con geometrías muy focalizadas, no era posible efectuar mediciones de absorción en forma directa. Los valores de E así obtenidos se introdujeron en [7.9], calculándose los correspondientes valores de T_v . Finalmente éstos se introdujeron en [7.7] para obtener los tiempos de relajación V-T. En la Figura 7.4 se muestran los resultados experimentales, junto con la curva calculada. Como puede verse, la concordancia entre ambos es excelente, demostrándose la consistencia entre los resultados experimentales obtenidos por diversas técnicas y los calculados.

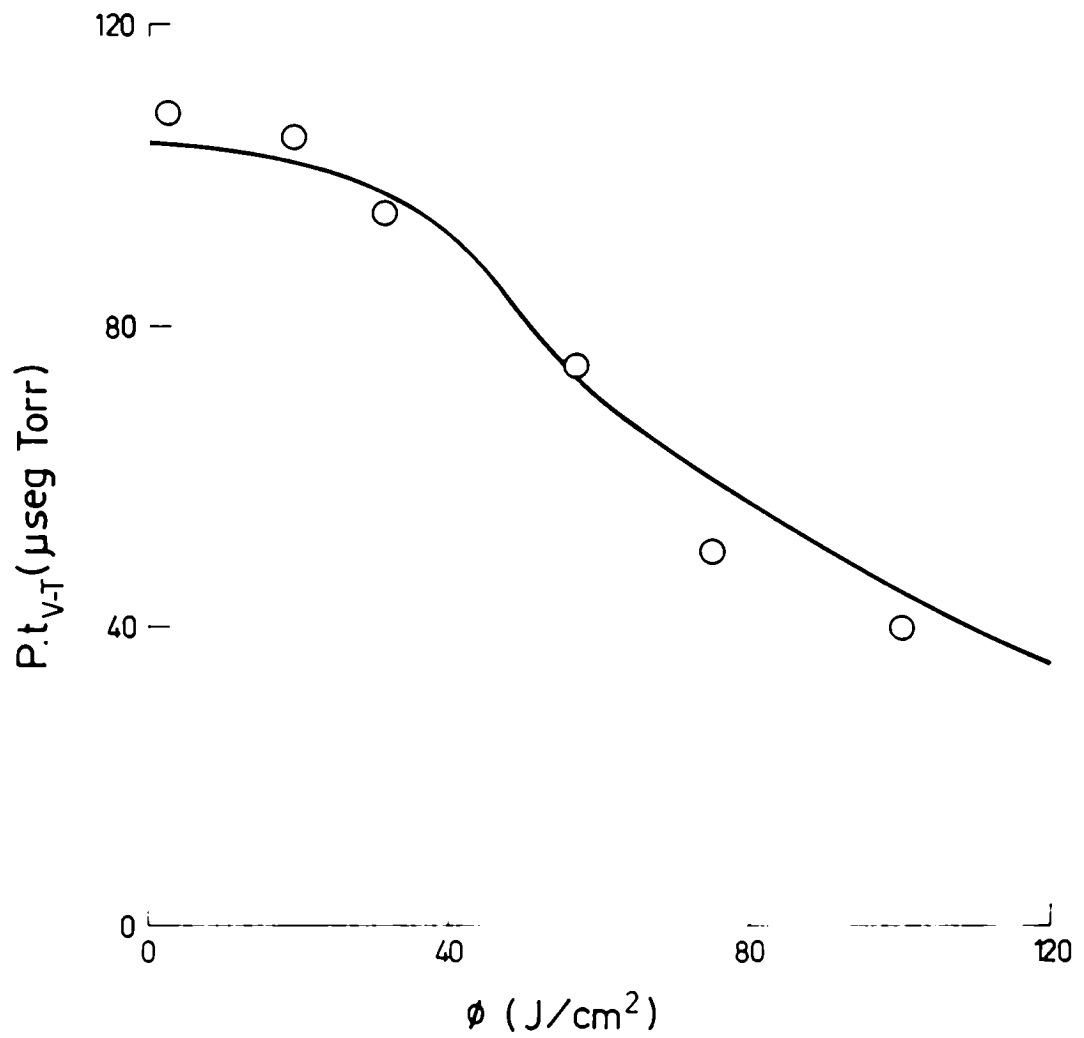


Figura 7.4

Modelado de los tiempos de relajación vibración-traslación por unidad de presión ($P \cdot t_{v-T}$) en función de la fluencia.

7.3.4 MODELADO DE LA ABSORCIÓN Y DE LA DISOCIACIÓN MULTIFOTÓNICA DEL CDF_3 EN PRESENCIA DE GASES NO REACTIVOS

El modelado de los resultados experimentales de la absorción en presencia de gases no reactivos se realizó sólo para el Ar y el He como gas agregado, debido al tiempo de cálculo insumido y a que, como se mencionó en el párrafo 5.1.2 del Capítulo 5, los resultados experimentales en presencia de los distintos gases inertes, dependen fundamentalmente de la frecuencia de colisiones y no de la naturaleza específica del gas considerado.

Teniendo en cuenta que el aumento observado en la sección eficaz de absorción multifotónica del CDF_3 con el agregado de gases inertes puede explicarse a través de procesos de relajación rotacional, el modelado se efectuó considerando el fraccionamiento rotacional del nivel fundamental y el fraccionamiento anarmónico del primer nivel excitado. Como primera etapa, se modelaron los resultados de la absorción del CDF_3 en presencia de He y Ar proponiendo una energía media transferida por colisiones igual a la energía del fotón IR, encontrándose que, en todos los casos, las secciones eficaces de absorción obtenidas eran significativamente menores que los valores experimentales. Por este motivo se varió la energía media transferida por colisiones hasta la décima parte de la energía del fotón IR, obteniéndose que para 194 cm^{-1} se

podían reproducir en forma razonable los resultados experimentales.

La constante de relajación rotacional para una mezcla de CDF_3 y un gas no reactivo A se calculó como [75]:

$$K_{\text{rot}} = K_{\text{rot}}[\text{CDF}_3\text{-CDF}_3] \cdot P(\text{CDF}_3) + K_{\text{rot}}[\text{CDF}_3\text{-A}] \cdot P(\text{A}) \quad [7.10]$$

En las Figuras 7.5 y 7.6 se muestran los resultados experimentales de la sección eficaz de absorción del CDF_3 en presencia de Ar y He respectivamente, junto con las curvas calculadas. Se obtuvo un buen ajuste de los resultados experimentales para $K_{\text{rot}}[\text{CDF}_3\text{-Ar}] = K_{\text{rot}}[\text{CDF}_3\text{-He}] = 3 \times 10^{-4} \text{ nseg}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$. Este valor puede considerarse de acuerdo, dentro de los errores involucrados, con el obtenido por B. Toselli et al [35] para la disociación multifotónica del CDF_3 en presencia de Ar ($K_{\text{rot}}[\text{CDF}_3\text{-Ar}] = 6,7 \times 10^{-4} \text{ nseg}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$).

Dos hechos deben mencionarse con respecto a los resultados obtenidos. Por un lado, las constantes de relajación del CDF_3 en presencia de He y Ar que permitieron un buen ajuste de los resultados experimentales coincidieron, concluyéndose que la diferencias en el proceso de absorción pueden considerarse sólo producto de la distinta frecuencia de colisiones. En el modelado de la disociación multifotónica del CTCl_3 [101], también se encontró que K_{rot} podía considerarse independiente del gas inerte agregado dentro del error

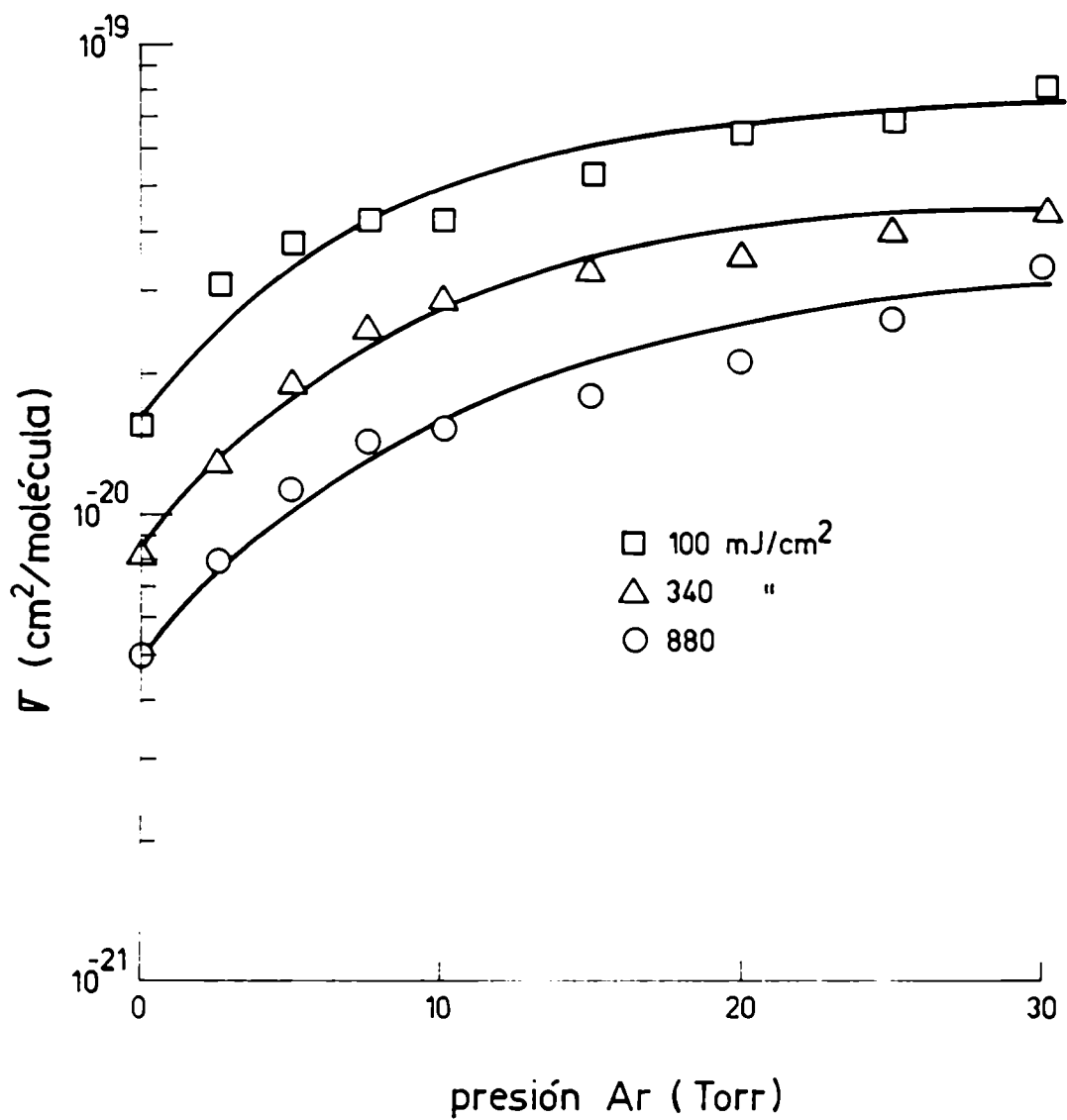


Figura 7.5

Modelado de la sección eficaz de absorción (σ) del CDF₃ en función de la presión de Ar, para distintas fluencias del láser. PCDF₃: 1 Torr.

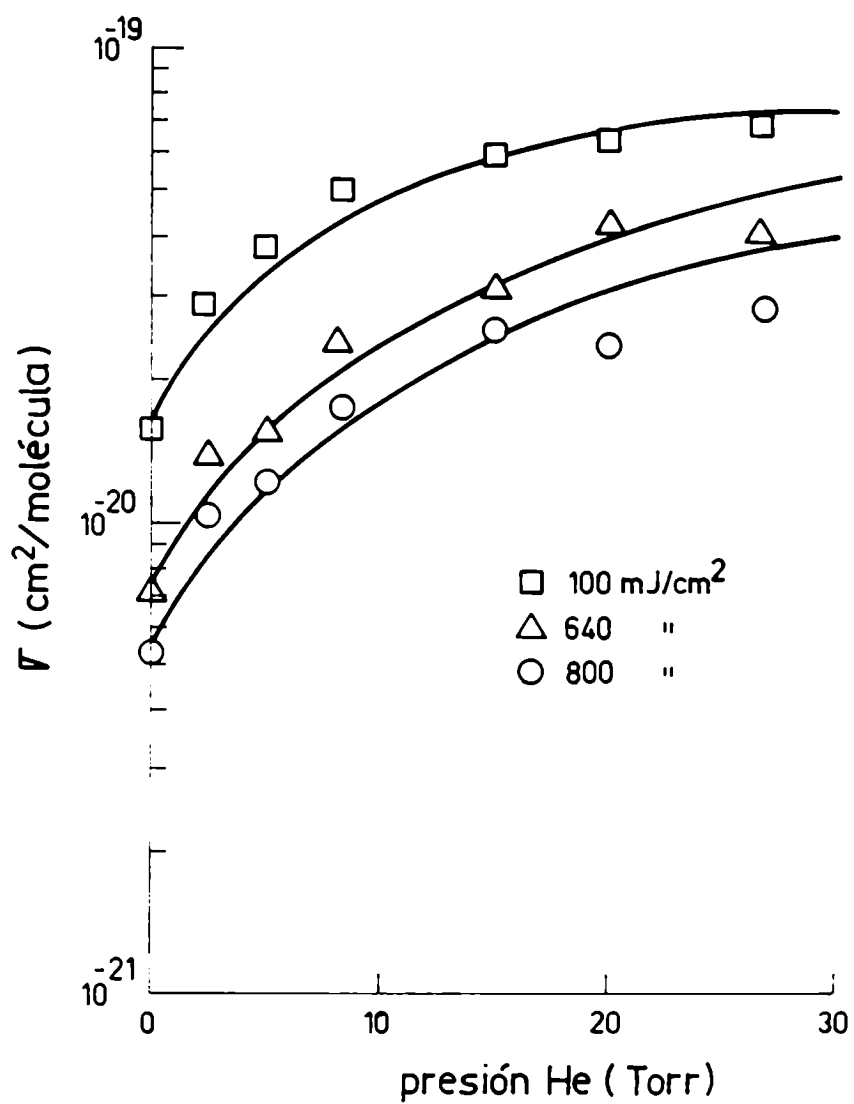


Figura 7.6

Modelado de la sección eficaz de absorción (σ) del CDF_3 en función de la presión de He, para distintas fluencias del láser. PCDF_3 : 1 Torr.

experimental.

Por otra parte, las constantes obtenidas resultaron un orden de magnitud más chicas que las encontradas para la sustancia pura, indicando la menor eficiencia de las colisiones con gases inertes. Esto concuerda con el hecho de que para efectuar el modelado haya tenido que proponerse que la energía transferida por colisiones era menor que la energía del fotón IR.

El modelado de las probabilidades de disociación del CDF_3 en presencia de Ar se muestra en las Figuras 7.7 y 7.8. Los valores calculados concuerdan con los experimentales cuando se propone una energía media transferida por colisiones de 323 cm^{-1} , no encontrándose una dependencia de $\langle \Delta E \rangle_d$ del nivel de excitación, como en el caso del CDCl_3 [75] o el azuleno [98]. Ello puede deberse, por un lado, a que las altas fluencias involucradas en este trabajo no permitan efectuar un análisis más profundo. Por otra parte, para estudiar en forma más precisa la desactivación vibracional, sería conveniente efectuar el modelado en la zona donde ésta es predominante, para lo cual habría que contar con la información experimental correspondiente. El valor obtenido para $\langle \Delta E \rangle_d$ puede considerarse en concordancia con el obtenido por B. Toselli et al (226 cm^{-1}).

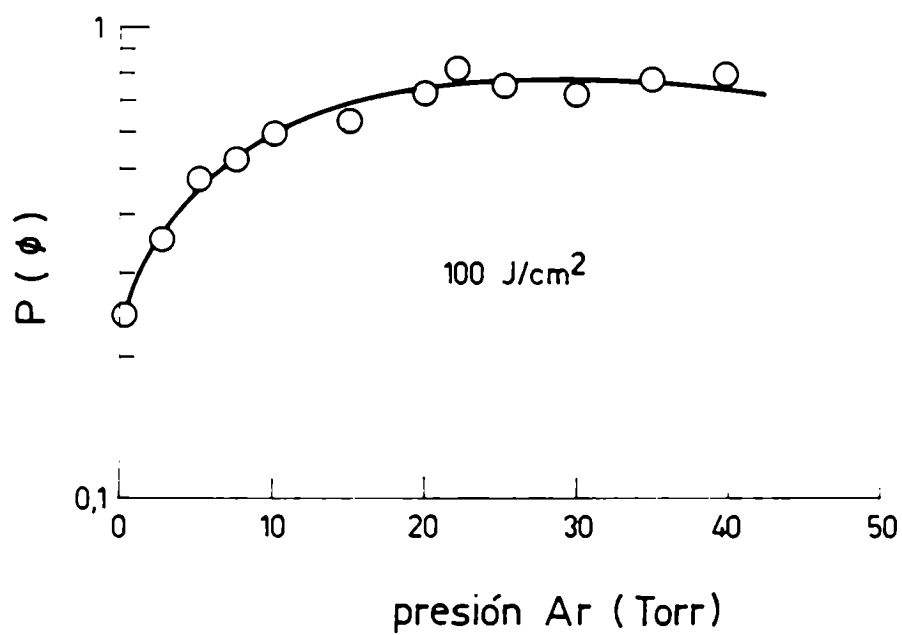


Figura 7.7

Modelado de la probabilidad de disociación por pulso, $P(\Phi)$, en función de la presión de Ar a una fluencia del láser de 100 J/cm². PCDF₃: 1 Torr.

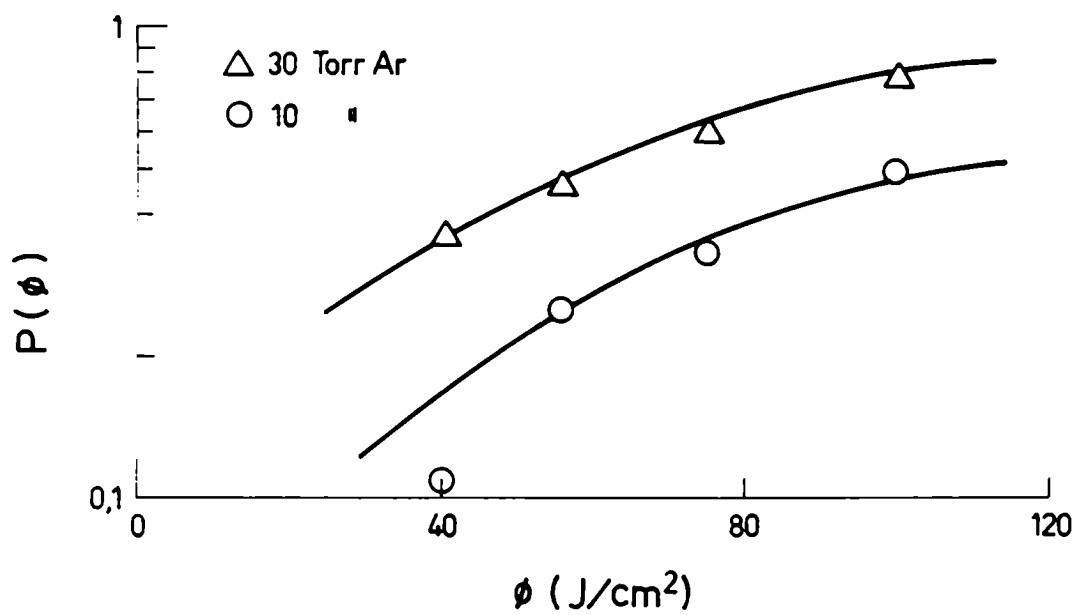


Figura 7.8

Modelado de la probabilidad de disociación por pulso, $P(\phi)$, en función de la fluencia del láser para distintas presiones de Ar.PCDF₃: 1 Torr.

CAPITULO 8

CONCLUSIONES

Se realizó un estudio de la absorción y disociación multifotónica infrarroja del CDF_3 , en diferentes condiciones experimentales, con el objeto de estudiar el efecto que producen los distintos parámetros que intervienen en el proceso de excitación multifotónica (fluencia y frecuencia de emisión del láser, presión de la muestra y de distintos gases agregados), y encontrar las condiciones de irradiación que maximicen el rendimiento de la disociación y el enriquecimiento isotópico en deuterio.

El proceso de absorción multifotónica se estudió por dos técnicas experimentales complementarias, obteniéndose que la concordancia entre ambas es excelente. Se observó que el agregado de gases inertes no reactivos aumentaba en forma significativa la sección eficaz de absorción, como consecuencia del aumento de la velocidad de relajación rotacional que actuaba llenando el hueco producido en la distribución rotacional original por el pulso láser.

Se estudiaron los procesos de relajación de la energía vibracional por colisiones, obteniéndose los tiempos de relajación vibración-vibración y vibración-traslación del CDF_3 . Debe mencionarse que el estudio de los procesos de relajación colisional en moléculas altamente excitadas ha sido muy poco estudiado hasta el momento. Su conocimiento es muy importante para evaluar el efecto del calentamiento térmico, que puede actuar en detrimento de los procesos a estudiar.

Los resultados experimentales de los procesos de relajación de la energía por colisiones en presencia de gases inertes agregados sugirieron que la transferencia de energía V-T es un mecanismo predominante en la desactivación del CDF_3 .

El estudio de la dependencia de los tiempos de relajación V-T del nivel de excitación, indicó la existencia de un aumento significativo de la velocidad de desexcitación en condiciones de alta fluencia. Este efecto indica que, para mantener la selectividad obtenida en el proceso de excitación, es necesario trabajar en un rango de fluencias relativamente bajo, de forma tal de minimizar el calentamiento térmico.

Para el estudio del proceso de disociación multifotónica se montó y puso a punto la técnica de fluorescencia IR, de alta sensibilidad. Esto permitió la detección en tiempo real de los productos de la disociación, evitando la posterior deconvolución de los resultados experimentales al medirse directamente las probabilidades de disociación por pulso.

Se observó que el agregado de gases no absorbentes, como el Ar, aumentaba el rendimiento de la disociación en forma significativa (cuatro veces al agregar 30 Torr de Ar a 1 Torr de CDF_3). El estudio de la disociación multifotónica del CDF_3 en presencia de CHF_3 , demostró que el intercambio V-V entre el compuesto deuterado e hidrogenado conducía a la excitación y posterior disociación del CHF_3 .

Se determinó la selectividad isotópica en mezclas equimolares de CDF_3 y CHF_3 a una fluencia de 100 J/cm^2 , encontrándose valores de selectividad que aumentaban al disminuir la presión total de la muestra. Los valores experimentales pudieron modelarse proponiendo mecanismos de transferencia de energía relativamente simples. Los resultados obtenidos indicaron que para aumentar la selectividad isotópica es necesario reducir el número de colisiones durante el pulso láser, en concordancia con los resultados obtenidos anteriormente para el CDCl_3 [75], el CH_3NO_2 [102], el CF_3I [103] y el CDF_3 [51]. Ello abre dos caminos a seguir en el futuro: o la utilización de presiones más bajas, lo que implicaría la utilización de técnicas de detección mucho más sensibles, o el uso de pulsos de excitación más cortos, con los cuales podría aumentarse la presión de trabajo. Esta opción parece la más adecuada ya que el acortamiento de los pulsos de láseres de CO_2 puede realizarse en forma relativamente simple mediante la producción de plasma en condiciones controladas, restando sólo la construcción de una o más etapas amplificadoras para obtener las energías necesarias para los fotoprocesos a estudiar.

Los resultados experimentales de la absorción y de la disociación multifotónica del CDF_3 se modelaron mediante un sistema de ecuaciones de velocidad, encontrándose que, a bajas presiones de CDF_3 , la concordancia entre los resultados experimentales y los calculados es muy buena. Los cálculos permitieron no sólo reproducir las características de los

procesos de absorción y de disociación multifotónica, sino también pudieron utilizarse para modelar los tiempos de relajación vibración-traslación en función de la fluencia del láser, resaltando la coherencia de las diferentes mediciones efectuadas por distintos métodos.

Al irradiar la rama R del modo ν_5 del CDF_3 , el mejor ajuste de los resultados experimentales de la absorción y de la disociación en muestras puras se obtuvo para $n = (0,90 - 0,10)$ y $K_{\text{rot}}[\text{CDF}_3\text{-CDF}_3] = (1 - 5) \times 10^{-3} \text{ nseg}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$. En presencia de gases agregados se encontró que los resultados experimentales y calculados concordaban para $K_{\text{rot}} = (3 - 5) \times 10^{-4} \text{ nseg}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$.

En el modelado de las experiencias de disociación en muestras de CDF_3 puro se obtuvo que la energía media transferida por colisiones dependía del nivel de excitación molecular. Este hecho concuerda con los resultados obtenidos por Barker et al. para el azuleno [98] y el 1,1,2 trifluoroetano [99], y por L. Azcárate para el CDCl_3 [75].

Los resultados experimentales de la absorción y la disociación no pudieron modelarse a altas presiones de CDF_3 en mezclas de CDF_3 y de CHF_3 , presumiblemente como consecuencia del intercambio V-V existente, que no estaba contemplado en el modelo.

En el modelado de la disociación multifotónica del CDF_3

en presencia de Ar, se encontró que la energía media transferida por colisiones era independiente del nivel de excitación. Ello puede deberse a que los cálculos se efectuaron en base a resultados experimentales obtenidos en condiciones tales que los procesos de desactivación no eran predominantes.

El estudio efectuado de los procesos de absorción y de disociación multifotónica IR del CDF_3 permite concluir que, si bien esta molécula no presenta grandes restricciones anarmónicas, su baja densidad de niveles vibracionales y el número pequeño de moléculas que se encuentran en condición de resonancia con la radiación IR, exige la utilización de fluencias sumamente altas para obtener valores razonables de rendimiento de disociación. Ello puede actuar en detrimento de la selectividad isotópica obtenida en el proceso de excitación dado que, como se mencionó anteriormente, los tiempos de desactivación V-T se acortan sustancialmente con el nivel de excitación. Para obtener un mayor rendimiento de los procesos de absorción y de disociación multifotónica es conveniente trabajar en mezclas de CDF_3 con gases inertes, de forma tal de aumentar la velocidad de relajación rotacional, incorporando más moléculas al proceso de absorción. Los resultados de la disociación multifotónica obtenidos en mezclas equimolares de CDF_3 y de CHF_3 , permiten concluir que los procesos de intercambio V-V que conducen a la excitación del CHF_3 hacen necesario trabajar a bajas presiones para aumentar la selectividad isotópica.

Por último, debe mencionarse que el estudio de la absorción y disociación multifotónica del CDF_3 , en condiciones tales que pueda considerarse al sistema libre de colisiones durante el pulso láser, contribuirá, sin duda, a clarificar muchos aspectos del proceso de excitación multifotónica. Ello implica, como se mencionó, el desarrollo de láseres de CO_2 de pulsos cortos, en los cuales la potencia y la repetición deberán ser altas y confiables.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G.A.Askarian: Sov.Phys.JETP 19, 273 (1964).
- [2] F.V.Bunkin, R.V..Karapetian, A.M.Prokhorov:
Sov.Phys.JETP 20, 145 (1965).
- [3] C.Bordé, A.Henry, L.Henry: Comp.Rend.Acad.Sci B263, 1389
(1966).
- [4] N.R.Isenor, M.C.Richardson: Appl.Phys.Lett. 18, 224
(1971).
- [5] N.R.Isenor, M.C.Richardson: Opt.Commun. 3, 360 (1971).
- [6] V.S.Letokhov, E.A.Ryabov, O.A.Tumanov: Opt.Commun. 5,
168 (1972).
- [7] V.S.Letokhov, E.A.Ryabov, O.A.Tumanov: Sov.Phys.JETP 36,
1069 (1973).
- [8] R.V.Ambartzumian, Yu A.Gorokhov, V.S.Letokhov,
G.N.Makarov: JETP Lett. 21, 171 (1975).
- [9] J.L.Lyman, R.J.Jensen, J.Rink, C.P.Robinson,
S.D.Rockwood: Appl.Phys.Lett. 27, 87 (1975).
- [10] R.V. Ambartzumian, V.S.Letokhov, E.A. Ryabov: JETP Lett.
20, 273 (1974). [11] V.S.Letokhov: *"Nonlinear Laser
Chemistry"*, ed. F.P.Schafer. Springer Verlag Berlin
(1983).
- [12] V.N.Bagratashvili, V.S.Letokhov, A.A.Makarov,
E.A.Ryabov: *"MP Infrared Laser Photophysics and
Photochemistry"*, ed. Harwood Academic Publishers (1985).
- [13] C.Bradley Moore: *"Chemical and Biochemical Applications
of Lasers"*, ed. C.Bradley Moore, Academic Press New York
San Francisco London, Vol III (1977).
- [14] J.L. Lyman, G.P. Quigley, O.P Judd: *"Multiple-Photon
Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules"*,

- ed. C.D. Cantrell, Springer, Verlag, pág. 9 (1980).
- [15] T.B. Simpson, J.G Black, I. Burak, E. Yablonovitch, N. Bloembergen: J. Chem. Phys. 83(2), 628 (1985).
- [16] V.S. Letokhov, A.A Makarov: Opt. Commun. 17, 250 (1976).
- [17] V.S. Letokhov, A.A Makarov: *"Coherent Excitation of Multilevel Molecular Systems in an Intense Quasi-Resonant IR Laser Field"*, reprint, Institut of Spectroscopy of the USSR Academy of Sciences (1976).
- [18] R.V Ambartzumian, Yu.A. Gorokhov, V.S. Letokhov, G.N. Makarov, A.A. Puretzki: JETP Lett. 23, 22 (1976).
- [19] R.V. Ambartzumian, V.S. Dozhikov, V.S. Letokhov, E.A. Ryabov, N.V. Chekalin: Chem. Phys. Lett. 25, 515 (1974).
- [20] R.V. Ambartzumian, N.V. Chekalin, V.S. Dozhikov, V.S. Letokhov, E.A. Ryabov: Chem. Phys. Lett. 25, 515 (1974).
- [21] C.D.Cantrell, H.W.Galbraith: Opt.Comm.18, 513 (1976).
- [22] C.C Jensen, W.B. Person, B.J. Krohn, J.Overend: Opt. Commun. 20,275 (1977).
- [23] N.L Barnes, J. Susskind, R.N. Hunt, E.K. Plyer: J. Chem. Phys. 56, 5160 (1972).
- [24] P.C. Haarnhoff: Mol. Phys. 7, 101 (1963).
- [25] N. Bloembergen: Opt. Commun. 15, 416 (1975).
- [26] R.V.Ambartzumian, Yu A.Gorokhov, V.S.Letokhov, G.N.Makarov, A.A.Puretzki, N.P.Furzikov: JETP Lett. 23, 194 (1976).
- [27] R.V.Ambartzumian, N.P.Furzikov, Yu A.Gorokhov, V.S.Letokhov, G.N.Makarov, A.A.Puretzki: Opt.Comm.18, 517 (1976).

- [28] E.R Grant, M.J. Coggiola, Y.T. Lee, P.A. Schultz, A.S. Sudbo, Y.R. Shen: Chem. Phys. Lett. 52, 595 (1975).
- [29] E.R Grant, P.A. Schultz, A.S. Sudbo, M.J. Coggiola, Y.T. Lee, Y.R. Shen: "*Laser Spectroscopy III*", ed. J.L. Hall, Springer Ser. Opt. Sci, Vol. 7, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, pág. 94 (1977).
- [30] C.D.Cantrell, S.M.Freund, J.L.Lyman: "*Laser Handbook*", ed. M.L.Stich. North-Holland Publishing Company, 485 (1979).
- [31] J.Stone, M.F.Goodman: J. Chem. Phys. 71(1), 408 (1979).
- [32] J.Stone, M.F.Goodman: Physical Review A 18, 2618 (1978).
- [33] M.Quack: J. Chem. Phys. 69(3), 1282 (1978).
- [34] M.Quack: "*Dynamics of the Excited State*", Part II, ed. K.P.Lawley, John Wiley & Sons, 395 (1982).
- [35] B.Toselli, J.C.Ferrero, E.H.Staricco: J. Phys. Chem. 89, 1942 (1985).
- [36] W.C. Danen, J.C. Jang: "*Laser Induced Chemical Processes*", Plenum, New York (1981).
- [37] B.Toselli: *Tesis Doctoral*, Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Exactas, Argentina (1986).
- [38] V.S.Letokhov, A.A.Makarov: Sov.Phys.JETP 36, 1091 (1973).
- [39] V.N. Bagratashvili, Y.G. Vainer, V.D. Doljikov, V.S. Letokhov, A.A. Makarov, L.P. Maliavkin, E.A. Ryabov, A.G. Sil'kis: Opt. Lett. 6, 148 (1981).
- [40] V.N. Bagratashvili, V.S. Doljikov, V.S. Letokhov, E.A. Ryabov: Appl. Phys. 20, 231 (1979).
- [41] H.S Kwok, E. Yablonovitch: Phys. Rev. Lett. 41, 745

- (1979).
- [42] G. Herzberg: "*Molecular Spectra & Molecular Structure II: Infrared & Raman Spectra of Polyatomic Molecules*", Van Nostrand Reinhold Co (1945).
- [43] I. P. Herman, J. B. Marling: Chem. Phys. Lett. 64, 75 (1979).
- [44] S. A. Tuccio, A. Hartford: Chem. Phys. Lett. 65, 234 (1979).
- [45] I. P. Herman, J. B. Marling: Chem. Phys. Lett. 61, 1 (1979).
- [46] J. B. Marling, I. P. Herman, S. J. Thomas: J. Chem. Phys. 72, 5063 (1980).
- [47] D. K. Evans, R. D. Mc Alpine, H. M. Adams: J. Chem. Phys. 77, 3551 (1982).
- [48] I. P. Herman: Chem. Phys. 75, 121 (1983).
- [49] P. Gozel, D. Braichotte, H. van den Bergh: J. Chem. Phys. 79, 4924 (1983).
- [50] Y. Ishikawa, H. Kasugai, K. Sugita, T. Ishii, S. Arai: J. Phys. Chem. 90, 5072 (1986).
- [51] S. K. Sarkar: J. Photochem. 37, 1 (1987).
- [52] E. M. Alonso, R. J. D'Angelo, E. J. Quel: Appl. Phys. B 47, 233 (1988).
- [53] E. M. Alonso, R. J. D'Angelo, E. J. Quel: Appl. Phys. B 48, 249 (1989).
- [54] R. D. McAlpine, D. K. Evans, H. M. Adams: J. Chem. Phys. 78(10), 5990 (1983).
- [55] T. Shimanouchi: "*Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidate*", Vol. II NSRDS-NBS, 320 (1972).
- [56] A. Ruoff, H. Burger, S. Biedermann: Spectrochimica Acta 27A, 1359 (1971).
- [57] R. W. Kirk, P. M. Wilt: J. Mol. Spect. 58, 102, (1975).

- [58] K. Kim, W.T. King: *J. Chem. Phys.* 73, 5591 (1980).
- [59] S.F. Politanskii, V.V. Shevchuk: *Kinetika i Kataliz* 9, 496 (1968).
- [60] W.J. Whittman: *"The CO₂ Laser"* Springer Series in Optical Science, Springer Verlag (1987).
- [61] D.C. O'Shea, W.R. Callen, W.T. Rhodes: *"Introduction to Lasers"*
- [62] J.A. Poppi: *Trabajo de Seminario para la Licenciatura en Ciencias Físicas*, Universidad de Buenos Aires (1977).
- [63] A.L. Peuriot, E.J. Quel, O. Vilar: *Nota Técnica CITEFA* 648 (1988).
- [64] S.L. Chin, D.K. Evans, R.D. Mc Alpine, W.N. Selander: *Appl. Opt.* 21 (1), 65 (1982).
- [65] J.G. Black, P. Kolodner, M.J. Schultz, E. Yablonovitch, N. Bloembergen: *Phys. Rev. A* 19 (2), 704 (1979).
- [66] B.L. Earl, A.M. Ronn, G.W. Flynn: *Chem. Phys.* 9, 307 (1975).
- [67] P.R. Bevington: *"Data Reduction and Error Analysis for the Physical Science"*, Mc Graw-Hill, New York (1969).
- [68] R.J. D'Angelo: *Comunicación Privada*.
- [69] N. Suzuki, G. Fujisawa, N. Ishikawa, N. Iwasaki: *Appl. Phys. B* 99 (1985).
- [70] E.M. Alonso, A.L. Peuriot, V.B. Slezak: *Appl. Phys. B* 40, 39 (1986).
- [71] R.E. McNair, S.F. Fulghum, G.W. Flynn, M.S. Feld, B.J. Feldmann: *Chem. Phys. Lett.* 48, 241 (1977).
- [72] R.V. McAlpine, D.K. Evans, F.K. McClusky: *Chem. Phys.* 39, 263 (1979).

- [73] R.V. Ambartzumian, N.V. Chekalin, V.S. Doljikov, V.S. Letokhov, V.N. Lokhman: *Opt. Commun.* 18, 400 (1976).
- [74] R. Duperrex: *Doctoral Thesis*, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Suiza (1982).
- [75] M.L. Azcárate: *Tesis Doctoral*, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires (1986).
- [76] J.C. Jang-Wreng, D.W. Setser, J.C. Ferrero: *J. Chem. Phys.* 89, 414 (1985).
- [77] Yu.A. Kolomilskii, V.S. Marchuk, E.A. Ryabov: *Sov. J. QE* 12, 1139 (1982).
- [78] G. Koren, I. Levin, M. Dahan, V. Oppenheim: *IEEE J-QE* 16, 1380 (1980).
- [79] E.M. Alonso, R.J. D'Angelo, A.L. Peuriot, E.J. Quel, V.B. Slezak: *Opt. Commun.* 68(4), 265 (1988).
- [80] R.D. Bates, J.T. Knudtson, G.W. Flynn: *J. Chem. Phys.* 57(10), 4174 (1972).
- [81] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtis, R.B. Bird: *"Molecular Theory of Gases and Liquids"*, McGraw Hill, New York, 2nd. Ed. (1966).
- [82] E. Weitz, G.W. Flynn: *J. Chem. Phys.* 58(7), 2781 (1973).
- [83] F. Grabiner, G.W. Flynn: *J. Chem. Phys.* 60(2), 398 (1974).
- [84] Y. Langsam, S.M. Lee, A.M. Ronn: *Chem. Phys.* 14, 375 (1976).
- [85] V.M. Gordienko, A.V. Mekheenko, V.Ya. Panchenko: *Sov. J. QE* 8, 1013 (1978).
- [86] S.A. Akhmanov, V.M. Gordienko, A.V. Mikheenko, V. Ya.

- Panchenko: JETP Lett. 26(8), 453 (1987).
- [87] O.V. Achasov, R. Bruzzese, C. de Lisio, S. Solimeno: Opt. Commun. 64(3), 234 (1977).
- [88] Ma Xing-xiao, Xu Zhu-De: Chem. Phys. Lett. 98(6), 563 (1983).
- [89] R.V. Ambartzumian, Yu A. Gorokhov, G.N. Makarov, A.A. Puzetzkii, N.P. Furzikov: Chem. Phys. Lett. 45, 231 (1977).
- [90] P. Kolodner, C. Winterfield, E. Yablonovitch: Opt. Commun. 21, 112 (1977).
- [91] Y. Ishikawa, R. Nakane, S. Arai: Appl. Phys. 25, 1 (1981).
- [92] S.W. Benson: "The Foundations of Chemical Kinetics", McGraw Hill, pág. 50 (1960).
- [93] C. Cohen-Tanoudji, B. Diu, F. Laloe: "Mécanique Quantique", Wiley, pág. 1298 (1977).
- [94] C. Cohen-Tanoudji, B. Diu, F. Laloe: "Mécanique Quantique", Wiley, pág. 1302 (1977).
- [95] P.J. Robinson, K.A. Holbrook: "Unimolecular Reactions", Wiley-Interscience, London (1972).
- [96] M.L. Azcárate, E.J. Quel: Appl. Phys. B 47, 223 (1988).
- [97] E. Weitz, G. Flynn: "Photoselective Chemistry", Part. II, ed. J. Jortner, R.D. Levine, S.A. Rice, John Wiley & Sons, New York, 185 (1981).
- [98] M.J. Rossi, J.R. Pladziewicz, J.R. Barker: J. Chem. Phys. 78(1), 6695 (1983).
- [99] J.M. Zellweger, T.C. Brown, J.R. Barker: J. Phys. Chem. 90, 461 (1986).

- [100] S.A. Losev, O.P. Shatalov, M.S. Yalovik: Sov.Phys. Dokl. 15(11), 1037 (1971).
- [101] I.P. Hermann, F. Magnotta, F.T. Aldridge: Israel J. Chem. 24, 192 (1984).
- [102] N.V. Chekalin, V.S. Dolzikhov, Yu.R. Kolomiiski, V.N. Lokhman, V.S. Letokhov, E.A. Ryabov: Phys. Lett. 59A, 243 (1976).
- [103] V.S. Letokhov: *"Nonlinear Laser Chemistry"*, ed. F.P. Schafer. Springer Verlag Berlin, pág. 266 (1983).

AGRADECIMIENTOS

Mediante estas líneas deseo manifestar mi agradecimiento a todas aquellas personas e instituciones que de alguna manera colaboraron para que este trabajo pudiera realizarse.

Quiero agradecer a las autoridades del CONICET y de CITEFA por haberme posibilitado realizar esta Tesis.

Le estoy muy agradecida al Dr. Eduardo Jaime Quel, por haberme brindado los medios y el apoyo necesarios para concretar mi doctorado, y por su confianza en la realización del mismo.

Deseo expresar mi profundo agradecimiento a mi esposo, el Ing. Ricardo Juan D'Angelo, por todo el apoyo que me ha brindado en estos años. Estoy segura de que si no hubiera contado con su ayuda, personal y profesional, este trabajo no habría podido realizarse. Le agradezco su inestimable colaboración en lo relacionado con el procesamiento de los resultados experimentales, desarrollando y optimizando todos los programas utilizados en este trabajo. Quiero agradecerle también su infinita paciencia ante mi nerviosismo en los momentos en que parecía que todo fracasaba.

Agradezco profundamente a la Dra. María Laura Azcárate su colaboración, ya que en forma completamente desinteresada guió gran parte de este trabajo, enseñándome a usar los programas de modelado y ayudándome en la interpretación de muchos de los resultados. Le agradezco asimismo la cuidadosa lectura de este

manuscrito.

Quiero manifestar mi gratitud al Dr. Juan Carlos Ferrero, por haberme brindado muchas veces su tiempo en valiosas discusiones, con el objeto de interpretar los resultados experimentales.

Quiero agradecer también al Lic. Roberto Fernando Alvarez, por su inestimable cooperación en la cuidadosa lectura de las publicaciones previas a esta Tesis.

No puedo olvidarme del Sr. Osvaldo Vilar, a quien le agradezco su valiosa colaboración en el montaje de los dispositivos experimentales, alineado y puesta a punto de las distintas técnicas utilizadas.

Deseo manifestar mi agradecimiento al Sr. Manfred Seifert, por sus excelentes trabajos en vidrio, la confección de distintos tipos de celdas y la realización de una línea de vacío.

Quisiera asimismo agradecer al personal del Taller del CEILAP, por la realización de las numerosas piezas necesarias para el montaje de las experiencias.

Deseo agradecer también al Sr. Carlos Morales, por su colaboración efectuando los dibujos de esta Tesis.

Finalmente, mi agradecimiento a todos mis compañeros del
CEILAP, que me alentaron en la realización de este trabajo.

Saffers

Eduardo López