



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

Disociación Multifotónica Infra-Roja de Isotópos de Interés Tecnológico

por *Verónica Mariana Freytes*

Directores de Tesis: Dra. María Laura Azcárate

Lugar de Trabajo: Centro de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones
CITEFA-CONICET

Trabajo de Tesis para optar por el título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área de Ciencias Físicas

Octubre de 2006

RESUMEN

En este trabajo de tesis se presenta un estudio sobre el enriquecimiento de isótopos de interés tecnológico mediante Disociación Multifotónica Infrarroja (DMFIR). La DMFIR es un proceso fotoquímico en el cual, en una mezcla gaseosa, se disocia en forma selectiva una “molécula o sustancia de trabajo” con un láser pulsado IR de alta energía obteniendo productos fácilmente separables. La viabilidad de este proceso se basa en la utilización eficiente de fotones, un bajo costo de reemplazo de las moléculas disociadas en el proceso fotoquímico y una eficiente regeneración de las moléculas de trabajo a través de un rápido intercambio químico. En este trabajo, se exponen estudios referidos a la elección de la molécula de trabajo y a la optimización del uso eficiente de fotones a través de la optimización del proceso fotoquímico.

Estos estudios incluyeron el análisis teórico-experimental de los espectros de absorción de las moléculas de interés, para lo que se utilizó un espectrómetro IR de transformada de Fourier (FTIR) de alta resolución. Las muestras se analizaron en celdas estancas y en expansiones supersónicas, para tales expansiones se implementó un sistema “FT-jet” con el que se obtuvo una gran simplificación de la estructura espectral. Se presentan los resultados obtenidos para la molécula HCOOH y (HCOOH)₂.

En relación a la optimización de los sistemas de DMFIR se presenta el desarrollo de modelos teóricos para el cálculo de los volúmenes efectivos de reacción, se analizan diferentes geometrías de irradiación y se muestran los resultados obtenidos en el sistema CDCl₃/CHCl₃. Se presenta a su vez el diseño de un sistema intracavidad de irradiación que permitió obtener energías de irradiación del orden de tres veces la obtenida en sistemas de enfoque convencional y volúmenes efectivos de disociación un orden de magnitud mayor.

Finalmente se analiza cinética post-irradiación en el caso de la molécula CDCl₃, para lo que se estudió la DMFIR de muestras de CDCl₃ en presencia de diferentes gases aceptores. En particular se siguió la evolución del radical CCl₂ generado en la DMFIR en presencia de HCl, O₂ y NO₂.

PALABRAS CLAVES: *DMFIR, Separación Isotópica, Espectroscopía de Sobretonos.*

INFRARED MULTI-PHOTON DISSOCIATION OF ISOTOPES OF TECHNOLOGICAL INTEREST

ABSTRACT

In this Thesis work, a study of the isotopic enrichment of technological interest isotopes by Infrared Multi-Photon Dissociation (IRMPD) is presented. The IRMPD is a photochemical process through which a “working molecule or substance” in a gaseous mixture is selectively dissociated. To carry out this process, a high energy pulsed IR laser is used and, products which can be easily removed are obtained. There are many factors that affect the viability of the IRMPD: an efficient utilization of photons, a low replacement cost of the molecules dissociated in the photochemical process and an efficient makeup of the working molecules through fast chemical exchange. In this work the studies related to the choice of the most suitable working molecule and the optimization of the efficient use of photons through the optimization of the photochemical process are presented.

These studies include the theoretical and experimental analysis of the absorption spectra of the molecules of interest. A high resolution IR Fourier transform spectrometer (FTIR) was used. The samples were studied in static cells and in supersonic expansions. A “FT-jet” system was implemented for these expansions and a great spectral simplification was obtained. The results obtained for the molecules HCOOH and (HCOOH)₂ are presented.

With regard to the optimization of the DMFIR system, the development of theoretical models to calculate the effective reaction volumes are presented, different irradiation geometries are analyzed and the results obtained in the system CDCl₃/CHCl₃ are shown. On the other hand, an intracavity irradiation system design was implemented with which irradiation energies about three times greater than those obtained with conventional systems energies were obtained and the effective reaction volumes were increased in one order of magnitude.

Finally, the CDCl₃ molecule post-irradiation kinetics was analyzed. The DMFIR of CDCl₃ samples in the presence of different acceptor gases was studied. Specially, the study of the evolution of the CCl₂ radical generated in the DMFIR in the presence of HCl, O₂ and NO₂ is presented.

KEY WORDS: *IRMPD, Isotopic Separation, Overtone Spectroscopy.*

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN Y MOTIVACIÓN	3
REFERENCIAS	6
1. ESPECTROSCOPIA VIBRO-ROTACIONAL	9
1.1 HAMILTONIANO VIBRO-ROTACIONAL	9
1.1.1 NIVELES ROTACIONALES DE ENERGÍA	11
1.1.2 NIVELES VIBRACIONALES DE ENERGÍA	13
1.1.3 APROXIMACIONES DE ÓRDENES SUPERIORES DEL HAMILTONIANO	16
1.1.4 REGLAS DE SELECCIÓN	17
1.1.5 ESPECTRO ROTACIONAL	18
1.1.6 ESPECTRO VIBRACIONAL	19
1.2 ESPECTROSCOPIA VIBRO-ROTACIONAL EXPERIMENTAL	21
1.2.1 ESPECTROSCOPIA FTIR	21
1.2.2 DISTRIBUCIÓN ESTADÍSTICA DE MOLÉCULAS EN EQUILIBRIO	23
1.2.3 ENFRIAMIENTO DE MOLÉCULAS EN EXPANSIONES SUPERSÓNICAS	26
1.2.4 ESPECTROSCOPIA FTIR CON EXPANSIÓN SUPERSÓNICA	30
1.3 CONCLUSIONES	31
REFERENCIAS	31
2. ESPECTROSCOPIA IR DE HCOOH Y (HCOOH)₂	33
2.1 ESPECTROSCOPIA FTIR EN CELDAS ESTANCAS	34
2.1.1 TRANSICIONES FUNDAMENTALES	35
2.1.2 ESPECTROSCOPIA DE SOBRETÓNOS	36
2.1.3 BANDAS DE COMBINACIÓN	40
2.1.4 CÁLCULO DE LAS CONSTANTES DE ANARMONICIDAD x_{ij}	40
2.2 ESPECTROSCOPIA FT-JET	44
2.2.1 CARACTERIZACIÓN DE LA GEOMETRÍA DE LA EXPANSIÓN	45
2.2.2 ESPECTROSCOPIA FT-JET DE HCOOH	47
2.3 CONCLUSIONES	50
REFERENCIAS	50

3. DISOCIACIÓN MULTIFOTÓNICA IR	53
3.1 PRIMEROS NIVELES VIBRACIONALES	55
3.1.1 ROL DE LA INTENSIDAD DE EXCITACIÓN EN LOS PRIMEROS NIVELES VIBRACIONALES	55
3.1.2 CARÁCTER NO-SATURABLE DE LA ABSORCIÓN MF EN LA ZONA I	56
3.1.3 CARÁCTER RESONANTE DE LA ABSORCIÓN MF	57
3.1.4 FRACCIÓN DE MOLÉCULAS EXCITADAS	58
3.2 EXCITACIÓN MF EN EL CUASICONTINUO VIBRACIONAL	59
3.2.1 ROL DE LA FLUENCIA DE EXCITACIÓN EN EL CUASI-CONTINUO VIBRACIONAL	59
3.2.2 ESPECTRO DE ABSORCIÓN MF EN EL CUASI-CONTINUO VIBRACIONAL	61
3.2.3 DISTRIBUCIÓN DE LA ENERGÍA VIBRACIONAL EN LA EXCITACIÓN MF	62
3.3 EXCITACIÓN POR ENCIMA DEL LÍMITE DE DISOCIACIÓN	63
3.3.1 CARÁCTER UMBRAL DE LA EFICIENCIA DE DISOCIACIÓN	63
3.4 CONCLUSIONES	64
REFERENCIAS	65
4. GEOMETRÍA DE IRRADIACIÓN EN LA DMFIR	67
4.1 FRACCIÓN DE MOLÉCULAS DISOCIADAS	68
4.1.1 VALORES EXPERIMENTALES DE LA FRACCIÓN DE MOLÉCULAS DISOCIADAS Y DEL VOLUMEN EFECTIVO DE DISOCIACIÓN	69
4.2 ANÁLISIS TEÓRICO DEL VOLUMEN EFECTIVO DE DISOCIACIÓN	72
4.2.1 PROBABILIDAD DE DISOCIACIÓN POR PULSO	72
4.2.2 DEPENDENCIA ESPACIAL DE LA FLUENCIA EN UNA GEOMETRÍA ENFOCADA	73
4.2.3 VOLUMEN EFECTIVO DE DISOCIACIÓN	76
4.3 VOLUMEN EFECTIVO DE DISOCIACIÓN EN LA DMFIR DE CDCl_3	79
4.3.1 DISPOSICIÓN EXPERIMENTAL	79
4.3.2 RESULTADOS	81
4.3.3 SIMULACIÓN DEL VOLUMEN EFECTIVO DE DISOCIACIÓN EN DIFERENTES GEOMETRÍAS	85
4.4 CONCLUSIONES	88
REFERENCIAS	89
5. DISEÑO DE UNA CAVIDAD EN V PARA DMFIR	91
5.1 DISEÑO DEL SISTEMA INTRACAVIDAD	91
5.1.1 ANÁLISIS DE ESTABILIDAD	93
5.1.2 CÁLCULO DE LA POSICIÓN DE LAS CINTURAS Y DEL RADIO DEL HAZ	98
5.2 ANÁLISIS DE RIGROD PARA LA ENERGÍA INTRACAVIDAD	104

5.3 DMFIR DE CDCL₃ EN CONFIGURACIÓN INTRACAVIDAD	108
5.3.1 DISPOSICIÓN EXPERIMENTAL	108
5.3 RESULTADOS	114
5.3.1 RESPUESTA DEL LÁSER EN CONFIGURACIÓN INTRACAVIDAD	114
5.3.2 DMFIR DE CDCL ₃ EN EL SISTEMA INTRACAVIDAD	119
5.4 CONCLUSIONES	122
REFERENCIAS	124
<u>6. MECANISMOS DE REACCIÓN POST-PULSO</u>	<u>125</u>
6.1 EXPERIENCIAS DE DMFIR DE CDCL₃ PURO	126
6.2 EXPERIENCIAS DE DMFIR DE CDCL₃ EN PRESENCIA DE HCL	130
6.2.1 ANÁLISIS DEL MECANISMO DE REACCIÓN POST-PULSO	131
6.3 EXPERIENCIAS DE DMFIR DE CDCL₃ EN PRESENCIA DE NO₂ Y O₂	132
6.3.1 ANÁLISIS DEL MECANISMO DE REACCIÓN POST-PULSO	134
6.4 CONCLUSIONES	141
REFERENCIAS	142
<u>6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS</u>	<u>145</u>
<u>APÉNDICE A</u>	<u>153</u>
<u>APÉNDICE B</u>	<u>157</u>

**Disociación Multifotónica Infra-Roja de
Isotópos de Interés Tecnológico**

INTRODUCCIÓN Y MOTIVACIÓN

El creciente interés en materiales isotópicamente puros que da origen a la llamada Ingeniería Isotópica ha dirigido la atención al desarrollo de nuevas técnicas de separación isotópica.

Por un lado, existe una fuerte motivación para producir semiconductores monoisotópicos debido al gran aumento de la conductividad térmica de los mismos predicho teóricamente por Pomeranchuk¹ en 1942, pero sólo probado experimentalmente mucho después en 1958 en el caso del germanio² y muy recientemente en el caso del Si³. Recientemente se ha realizado el crecimiento de películas de SiC por irradiación simultánea con haces de iones monoisotópicos⁴ $^{28}\text{Si}^-$ y $^{12}\text{C}^+$. Por otra parte, el desarrollo de técnicas para la separación de isótopos de hidrógeno es de gran importancia para la explotación de la energía nuclear dada la necesidad de remover el tritio tanto de los reactores nucleares de producción de energía eléctrica como de las plantas de reprocesamiento.

Los altos factores de enriquecimiento obtenidos en las técnicas de separación isotópica por láser (LIS) han resultado sumamente promisorias^{5-7,20-21, 23-26}. La monocromaticidad, el estrecho ancho de línea y la sintonizabilidad de los láseres permiten la excitación selectiva de una especie en una mezcla isotópica. Variaciones en la masa del núcleo de una molécula producen corrimientos en los niveles de energía electrónicos, vibracionales y rotacionales de las moléculas. Cuando una línea de absorción de una especie en una mezcla isotópica está desplazada respecto de las líneas espectrales de las otras especies es posible excitar selectivamente dicha especie mediante un láser cuya frecuencia de emisión sea coincidente con la de absorción⁵⁻⁷. Una de las técnicas ampliamente estudiadas se basa en un proceso fotoquímico selectivo de Disociación MultiFotónica IR (DMFIR) de moléculas poliatómicas. En un campo IR intenso coincidente con una banda vibracional de una molécula poliatómica, dicha molécula

puede absorber secuencialmente cierto número de fotones que le permiten acumular una cantidad de energía mayor que la energía de disociación y por ende disociarse⁵⁻⁷.

La DMFIR resulta particularmente útil para separar isótopos poco abundantes pues implica un uso eficiente de la energía dado que ésta se deposita selectivamente en el isótopo que se desea separar. Los requerimientos fotoquímicos fundamentales que afectan la eficiencia de la DMFIR implican la optimización de la longitud de onda de irradiación, la energía por unidad de área o “fluencia” del pulso y la presión de operación.

Dado que las “moléculas de trabajo” son moléculas poliatómicas, resulta fundamental la comprensión del espectro así como de la dinámica de los estados vibracionales altamente excitados. Durante el proceso de la DMFIR la molécula de trabajo pasa a través de tres regiones de energía vibracional cualitativamente diferentes: 1) la región más baja correspondiente a niveles vibro-rotacionales discretos, 2) el cuasicontinuo vibracional y 3) la verdadera región continua por encima del límite de disociación⁵⁻⁷.

No obstante los numerosos estudios previos de DMFIR, éste es un proceso que debido a su complejidad involucra un gran número de aspectos fisicoquímicos, muchos de los cuales están poco estudiados. En este trabajo se presenta un estudio de separación isotópica mediante DMFIR desde una aproximación teórico-experimental a los diferentes tópicos que afectan la eficiencia final: el análisis experimental de espectros de absorción IR de moléculas de interés, el análisis teórico-experimental de la probabilidad de disociación por pulso y volumen efectivo de disociación, la optimización de la geometría de irradiación y el análisis de los mecanismos de reacción post-pulso.

En el capítulo 1, se presenta una introducción a los espectros de absorción molecular con especial interés en la comprensión de los niveles vibracionales mas bajos. Se detalla a su vez la teoría subyacente en la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y en la técnica de enfriamiento de moléculas mediante expansiones.

Para el análisis de los espectros vibro-rotacionales se trabajó con un espectrómetro FTIR de alta resolución, acoplado con una celda multipaso que permitió utilizar caminos de absorción de hasta 48m. Por otro lado con el fin de lograr una mayor comprensión de la estructura rotacional y de discriminar las bandas de combinación vibracionales en los espectros de las moléculas de interés, se acopló un sistema de expansión supersónica. En el capítulo 2 se presentan los resultados obtenidos en la

espectroscopía de la molécula de ácido fórmico en celdas estancas y en expansión supersónica. El ácido fórmico ha generado interés en el campo de la separación isotópica a partir de los trabajos de Petrov et al.^{8,9} para separar isótopos de carbono utilizando radiación en 5,6 μm con un láser de electrones libres.

En el capítulo 3 se presenta una introducción teórica acerca de la utilización de DMFIR en separación isotópica. Este acercamiento teórico a la DMFIR utiliza los conceptos desarrollados en el capítulo 1 puesto se basa en la comprensión de la espectroscopía vibro-rotacional.

En el capítulo 4 se lleva a cabo el estudio teórico-experimental de la probabilidad de disociación por pulso y el volumen efectivo de disociación, éstos son los parámetros fundamentales que dan cuenta de la eficiencia del proceso. El estudio presentado en este capítulo es importante puesto que en los trabajos previos acerca de la teoría que modela el volumen efectivo de disociación, no se tiene en cuenta muchos de los parámetros reales de los láseres utilizados como fuentes de irradiación. Estos parámetros afectan notablemente a las geometrías de enfoque y en consecuencia al volumen final de moléculas disociadas. Desde el aspecto experimental, se muestran los resultados obtenidos para la molécula de cloroformo, el cloroformo resultó ser una molécula de trabajo promisoría en la separación de isótopos de hidrógeno^{10-17,23-28}, en particular se trabajó en el sistema $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$ que es representativo del sistema $\text{CTCl}_3/\text{CDCl}_3$, cuya aplicación a escala industrial suscita un gran interés.

En el capítulo 5 se presenta un sistema intracavidad para la irradiación de las muestras, en el cual una celda de reacción o fotorreactor se ubica dentro de la cavidad óptica del láser. Esto permite optimizar la utilización de la energía del mismo, obteniendo una alta densidad de energía en grandes volúmenes¹⁸. El riesgo tecnológico de la implementación de este dispositivo es grande, la introducción de un fotorreactor con gas absorbente a alta presión dentro de la cavidad, modifica los parámetros de operación del láser puesto que pasa a formar parte del mismo. En este capítulo se desarrolla el diseño del sistema teniendo en cuenta la estabilidad del mismo y su optimización maximizando la presión de la muestra dentro del fotorreactor y la fluencia del láser sobre la misma y, a su vez considerando el posible daño en los componentes ópticos del sistema. Se muestran los resultados experimentales obtenidos en el sistema $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$.

Adicionalmente a la utilización eficiente de fotones, la viabilidad del proceso de DMFIR necesita de un bajo costo de reemplazo de las moléculas disociadas en el proceso fotoquímico y una eficiente regeneración de las moléculas de trabajo, por lo que se hace necesario el estudio de los mecanismos de reacción post-irradiación que siguen los radicales generados a partir de la disociación de las moléculas de trabajo. En el capítulo 6 se estudia la cinética de reacción post-pulso de la molécula CDCl_3 . A partir de la DMFIR el CDCl_3 se disocia de la siguiente manera:



El 99% de la disociación se produce por el canal (B)¹⁹. La fotólisis post-pulso ha sido muy poco estudiada y no hay un análisis completo y cuantitativo de la evolución del radical CCl_2 . Se presenta el estudio de las reacciones del radical CCl_2 con diferentes gases aceptores que permiten elucidar los mecanismos de reacción que siguen a la DMFIR.

Finalmente en el capítulo 7 se resumen las conclusiones principales del presente trabajo y se detallan las perspectivas a futuro del desarrollo de la DMFIR en la separación isotópica de moléculas de interés tecnológico.

Referencias

1. Pomeranchuk. J. Phys. (Moscow) 6 (1942) 237.
2. T.H. Geballe, G. W. Hull. Phys. Rev. 110 (1958) 773.
3. K. Takyu, K. M. Itoh, K. Oka, N. Saito, V. I. Ozhogin. J. J. Appl. Phys. 38 (1999), 1493.
4. N. Tsubouchi, A. Chayahara, A. Kinomura, Y. Horino. Rev. Sci. Instrum. 71 (2000) 993.
5. S. Letokhov. "Nonlinear Láser Chemistry. Multiple-Photon Excitation". Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg. New York. (1983).
6. N. Bagratashvili, V. S. Letokhov, A. A. Makarov , E. A. Ryabov. "Multiple Photon Láser Photophysics and Photochemistry". Harwood Academic Publishers. Chur. London. Paris. New York (1985).

7. V.S. Letokhov. "Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules". Ed. C.D. Cantrell. Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg. New York. (1986).
8. A.K. Petrov, E.N. Chesnokov, S.R. Gorelik, K.D. Straub, J.M.J. Madey and E.B. Szarmes. *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 7200.
9. A.K. Petrov, E.N. Chesnokov, S.R. Gorelik, Yu.N. Molin, K.D. Straub, E. Szarmes, J.M.J. Madey. *FEL and its Applications in Asia*, Ionics Publishing Co., Tokyo, 1996.
10. P. Herman, J. B. Marling. "Development of Advanced Technologies for Photochemical Tritium Recovery, January 1, 1980 – March 31, 1980". Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA. UCID-18509-80-1, (1980).
11. P. Herman, J. B. Marling. "Development of Advanced Technologies for Photochemical Tritium Recovery, October 1, 1980 – June 30, 1981". Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA. UCID-18509-80-4, 81-1,2 (1981).
12. F.T. Aldridge, P. Herman, F. Magnota, J. B. Marling. "Development of Advanced Technologies for Photochemical Tritium Recovery, July 1, 1981 – December 31, 1981". Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA. UCID-18509-81-3, 4 (1982).
13. F.T. Aldridge, P. Herman, F. Magnota, J. L. Maienschein, J. B. Marling, R. H. Young. "Development of Advanced Technologies for Photochemical Tritium Recovery, January 1, 1982 – June 30, 1982". Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA. UCID-18509-82-1, 3 (1982).
14. F.T. Aldridge, P. Herman, F. Magnota, J. L. Maienschein. "Development of Advanced Technologies for Photochemical Tritium Recovery, July 1, 1982 – December 31, 1982". Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA. UCID-18509-82-3, 4 (1983).
15. F. Magnotta, I. P. Herman, F. T. Aldridge. *Chem. Phys. Lett.* 92 (1982) 600.
16. F. Magnotta, I. P. Herman. *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 2363.
17. P. Herman, F. Magnotta, F. T. Aldridge. *Isr. J. Chem.* 24 (1984) 192.
18. Lokhman V.N., Makarov G.N., Ryabov E.A., Sotnikov M.V. *Quantum Electronics*, 23(1), USSR (1996).
19. P. Herman, F. Magnotta, R.J.Buss, Yuan T.Lee. *J. Chem. Phys.* 79(4) (1983) 1789.
20. O. V. Boyarkin, M. Kowalczyk, and T. R. Rizzo, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 93.

21. J. Makowe. "Isotopically Selective Infrared Multiphoton Dissociation of Vibrationally Pre-excited Silane". PhD thesis, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Switzerland. (2004).
22. M. N Poliasnki. "Overtone Pre-Excitation-Infrared Multiple Photon Dissociation under Collisional Conditions: New Potential for Laser Isotope Separation". PhD thesis, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Switzerland. (2004).
23. M. L. Azcárate. Proceedings of the XIII International Conference on Quantum Electronics and Conference on Lasers and Electro-Optics 1984. (IQEC'84, CLEO'84). (1984).
24. M. L. Azcárate, E. J. Quel. Appl. Phys.B. 47 (1988) 239.
25. M. L. Azcárate, E. J. Quel. Appl. Phys. B. 47 (1988) 223.
26. M. L. Azcárate, E. J. Quel. J. Phys. Chem. 93 (1989) 697.
27. M. A. Vazquez, M. L. Azcárate, E. J. Quel, L. Doyennette, C. Rinaldi, J. C. Ferrero. Laser Chem. 14 (1994) 191.
28. M. A. Vazquez, M. L. Azcárate, E. J. Quel, L. Doyennette, C. Rinaldi, J. C. Ferrero. Laser Chem. 15 (1994) 61.

1. ESPECTROSCOPIA VIBRO-ROTACIONAL

En este trabajo se presenta un estudio de enriquecimiento isotópico mediante Disociación Multifotónica IR, DMFIR. En el proceso de DMFIR una molécula poliatómica que, en su estado electrónico fundamental, se encuentra bajo la acción del campo de un láser IR intenso, puede absorber fotones en forma secuencial y almacenar energía suficiente para disociarse.

La forma en que la energía es absorbida en el proceso de DMFIR, es de carácter resonante, de manera que de un conjunto de moléculas bajo la acción de un campo IR intenso, sólo podrán absorber energía aquellas que tengan alguna banda vibracional coincidente con la longitud de onda del campo externo. De este hecho se desprende que para la implementación de dicho proceso es fundamental la comprensión del espectro de absorción así como de la dinámica de los estados vibracionales excitados de las moléculas utilizadas.

En este capítulo se presenta una introducción al estudio de los espectros de absorción de las moléculas poliatómicas, para lo cual se introduce el Hamiltoniano que define los niveles de energía de las mismas y las reglas de selección que limitan finalmente las transiciones posibles entre estos niveles y, por tanto, las longitudes de onda que pueden ser absorbidas por dichas moléculas. Se detallan a su vez las técnicas experimentales utilizadas para la obtención de los espectros así como la teoría subyacente en estas técnicas.

1.1 HAMILTONIANO VIBRO-ROTACIONAL

La energía total de una molécula de N núcleos con n electrones, consiste de la suma de la energía cinética de los núcleos, la energía cinética de los electrones y el potencial que describe la interacción Coulombiana entre pares de partículas.

Las fuerzas Coulombianas que actúan sobre los núcleos y sobre los electrones son de magnitudes similares. Los electrones sin embargo, son mucho más livianos por lo que se mueven mucho más rápido que los núcleos moleculares. El movimiento electrónico puede tratarse entonces considerando fija la posición de los núcleos, y resolviendo separadamente los movimientos electrónico y nuclear. Este tratamiento se conoce como aproximación de Born-Oppenheimer¹⁻³.

Después de que el movimiento electrónico ha sido separado, la ecuación de Schrödinger para las funciones de onda nucleares se expresa:

$$\hat{H}_{nucl} \psi = E \psi \quad (1.1)$$

con
$$\hat{H}_{nucl} = \hat{T}_{nucl} + E_{el}[R_j^{(nucl)}] \quad (1.2)$$

donde \hat{T}_{nucl} representa la energía cinética nuclear, $R_j^{(nucl)}$ describe la posición del j-ésimo núcleo respecto del sistema de referencia del laboratorio y E_{el} , el término electrónico, en esta ecuación toma el rol de la energía potencial. El mínimo del potencial E_{el} es lo suficientemente profundo como para considerar que los niveles más bajos de energía corresponden a movimientos de los núcleos con pequeñas desviaciones de la configuración de equilibrio. La molécula se puede tratar en forma aproximada como un sistema rígido, con movimientos rotacionales de la molécula entera y pequeñas vibraciones de los núcleos cerca de la posición de equilibrio. En esta aproximación de orden cero el Hamiltoniano nuclear se escribe:

$$\hat{H}_{nucl}^{(0)} = \hat{H}_{tr} + \hat{H}_{rot. rigido} + \hat{H}_{osc. armónico} \quad (1.3)$$

con el Hamiltoniano de traslación de la molécula entera:

$$\hat{H}_{tr} = \frac{\hat{P}^2}{2M_{total}} \quad (1.4)$$

el Hamiltoniano de rotación rígida:

$$\hat{H}_{rotor rigido} = \hat{J}_\alpha / 2I_\alpha + \hat{J}_\beta / 2I_\beta + \hat{J}_\gamma / 2I_\gamma \quad (1.5)$$

donde $\hat{J}_{\alpha,\beta,\gamma}$ son las componentes del operador momento angular e $I_{\alpha,\beta,\gamma}$ son los momentos de inercia principales y, el Hamiltoniano de oscilación armónica:

$$\hat{H}_{osc.armónico} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \hat{p}_i^2 + \omega_i q_i^2 \quad (1.6)$$

donde \hat{p}_i^2 es el momento conjugado de la i -ésima coordenada q_i y ω_i la frecuencia asociada a esta i -ésima coordenada.

1.1.1 Niveles Rotacionales de Energía

La aproximación de orden cero del Hamiltoniano nuclear, separa las variables de la ecuación de Schrödinger, en puramente traslacionales, puramente rotacionales y puramente vibracionales. El operador de momento angular, \hat{J} , opera sobre las variables rotacionales. Como el momento angular rotacional se conserva, cada nivel del rotor puede designarse con el valor del número cuántico rotacional J . Los niveles rotacionales están degenerados en M , la proyección del momento angular sobre un eje fijo en el espacio, y su degeneración es $2J+1$ ¹⁻³.

Cualitativamente, los espectros de energía rotacional de las moléculas difieren según la relación que existe entre los momentos de inercia principales. Las moléculas que tienen todos sus momentos de inercia iguales, es decir $I_\alpha = I_\beta = I_\gamma$ se clasifican como trompo esféricas. Este tipo de moléculas tiene un espectro de energía que cumple con la relación:

$$E_J = BJ(J+1) \quad (1.7)$$

donde $B = \hbar^2/2I_\alpha = \hbar^2/2I_\beta = \hbar^2/2I_\gamma$, se denomina constante rotacional. Cada nivel de energía, E_J , está adicionalmente degenerado en K que es la proyección del momento angular rotacional sobre un eje fijo a la molécula.

Las moléculas con dos momentos de inercia iguales y uno diferente, se clasifican como trompo simétricas. Las moléculas trompo simétricas se dividen a su vez en alargadas, las que cumplen la relación: $I_\alpha < I_\beta = I_\gamma$ y, achatadas, las que cumplen la relación: $I_\alpha = I_\beta < I_\gamma$. En este tipo de moléculas, la energía depende de J y del número cuántico K . En este caso la degeneración en K de los trompos esféricos es parcialmente removida y el espectro de energía toma la forma:

$$E_{J,K} = BJ(J+1) + (A-B)K_a^2 \quad (1.8)$$

$$E_{J,K} = BJ(J+1) + (C-B)K_c^2 \quad (1.9)$$

donde $A = \hbar^2/2I_\alpha$, $B = \hbar^2/2I_\beta$ y $C = \hbar^2/2I_\gamma$. En las ecuaciones (1.8) y (1.9) se observa que una vez fijo J , la energía aumenta con $|K|$ y los estados con $K \neq 0$ son doblemente degenerados.

Las moléculas con todos sus momentos de inercia diferentes, se clasifican como trompos asimétricos. El grado de asimetría de una molécula puede cuantificarse a través del parámetro de Ray¹, \mathcal{G} , que se define como:

$$\mathcal{G} = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (1.10)$$

y varía entre -1 y +1 para moléculas trompo simétricas achatadas y alargadas, respectivamente.

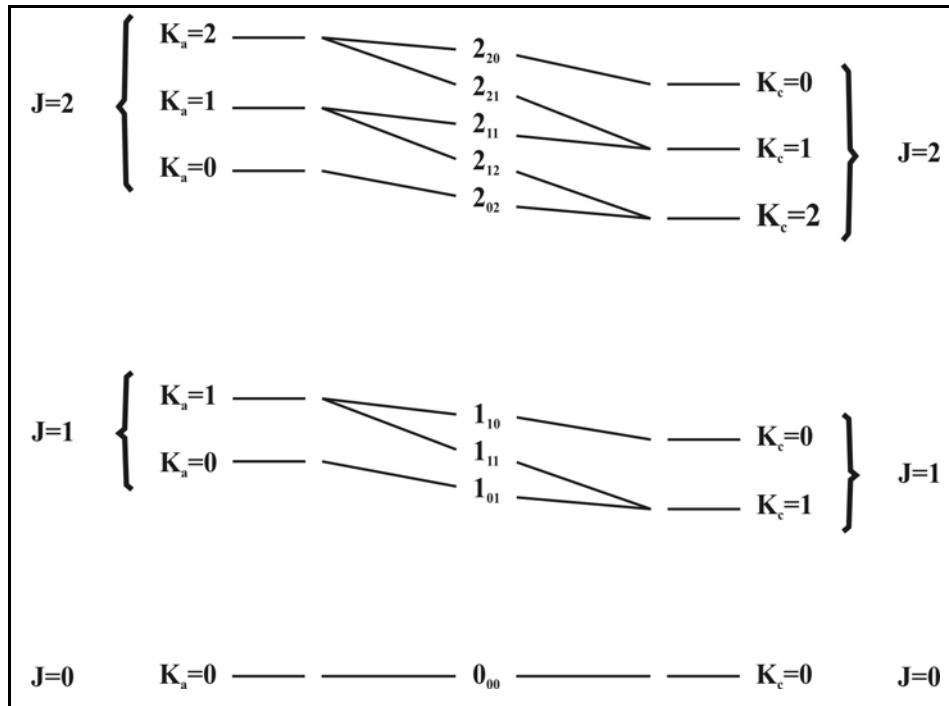


Figura 1.1 Diagrama de correlación entre niveles de energía de moléculas trompo simétricas achatadas, izquierda, y alargadas, derecha, utilizado para obtener los niveles de energía de las moléculas trompo asimétricas.

En general, no es posible representar a los niveles de energía de las moléculas trompo asimétricas mediante una fórmula explícita. Estos pueden obtenerse en primera

aproximación a partir del diagrama de correlación que conecta los niveles de un trompo simétrico achatado con los de uno alargado y la condición $I_\alpha \leq I_\beta \leq I_\gamma$. En el diagrama de la Figura 1.1, las líneas que conectan los niveles de ambos tipos de moléculas corresponden a la distorsión hipotética de una molécula desde un trompo simétrico achatado, extremo izquierdo, a un trompo simétrico alargado, extremo derecho. Los niveles de energía se identifican con el número $J_{K_a K_c}$. En el caso de las moléculas asimétricas los números K_a y K_c que sirven para clasificar a los niveles no son números cuánticos a diferencia del número J que si lo es. Con esta notación se tienen, por ejemplo, tres niveles asociados al nivel con $J = 1$, 1_{10} , 1_{11} y 1_{01} . Las energías correspondientes a estos niveles se obtienen resolviendo el Hamiltoniano en la base de niveles de las moléculas trompo simétricas.

1.1.2 Niveles Vibracionales de Energía

Además de la separación entre variables rotacionales y vibracionales, el Hamiltoniano de orden cero permite la separación en variables correspondientes a diferentes osciladores independientes. Las coordenadas asociadas a cada oscilador independiente, q_i , se conocen como modos normales.

En un modo normal cada núcleo de la molécula vibra alrededor de su posición de equilibrio a la misma frecuencia que el resto de los núcleos. Si bien todos los núcleos vibran en fase, las amplitudes vibracionales de los diferentes núcleos pueden diferir.

Cada modo tiene su propia frecuencia vibracional. Las formas y frecuencias de los modos normales dependen de la geometría molecular, de las masas nucleares y de las constantes de fuerza. Las constantes de fuerza se definen como las segundas derivadas de la energía potencial, E_{el} , definida en la ecuación (1.2).

En una molécula con N núcleos se necesitan $3N$ coordenadas para especificar su movimiento. Las tres coordenadas del centro de masa son necesarias para describir la traslación de la molécula, y otras tres para describir la rotación. Por tanto, quedan $3N - 3 - 3 = 3N - 6$ coordenadas o grados de libertad para describir el movimiento de vibración.

En términos de los modos normales, el Hamiltoniano armónico de la ecuación (1.6) es simplemente la suma de $3N - 6$ Hamiltonianos de oscilador armónico.

Consecuentemente, la función de onda nuclear total es el producto de $3N - 6$ (o de $3N - 5$ para moléculas lineales) funciones de onda de oscilador armónico.

$$\psi = \psi_1(q_1)\psi_2(q_2)\dots\psi_{3N-6}(q_{3N-6}) \quad (1.11)$$

con

$$\psi_i(q_i) = N_{\nu_i} H_{\nu_i}(\zeta_i) e^{-\zeta_i^2/2} \quad (1.12)$$

y

$$\zeta_i = q_i \left(\frac{\omega_i}{\hbar} \right)^{1/2} \quad (1.13)$$

donde N_{ν_i} es una constante de normalización y $H_{\nu_i}(\zeta)$ es el polinomio de Hermite de grado ν_i . La energía vibracional se describe en términos de un conjunto de números cuánticos ν_i y los niveles de energía vibracional resultan:

$$E_{vib} = \hbar \sum_{i=1}^{3N-6} \omega_i \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) \quad (1.14)$$

donde ω_i son las frecuencias vibracionales en cm^{-1} .

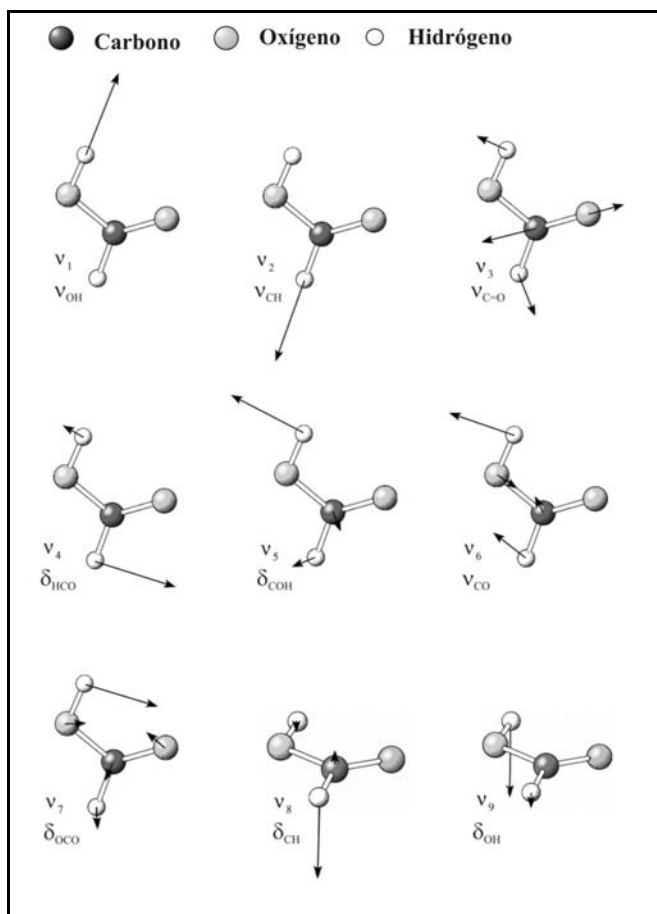


Figura 1.2. Modos normales de vibración de la molécula t-HCOOH

En la Figura 1.2 se muestran los modos normales de la molécula de ácido fórmico, HCOOH. Estos se organizan en $3 \times 5 - 6 = 9$ modos. El ácido fórmico es una molécula planar que presenta dos rotámeros, trans y cis, t-HCOOH y c-HCOOH, respectivamente, siendo el trans 1000 veces más abundante a temperatura ambiente^{4,5}. En general, en este trabajo se referirá al rotámero trans. La molécula t-HCOOH es trompo asimétrica con geometría fuertemente trompo achatada para la cual experimentalmente se determinó un valor del parámetro de Ray de $\rho = -0,95^6$.

Los modos normales de vibración del ácido fórmico se dividen en 4 modos de estiramiento: v_1 o v_{OH} , v_2 o v_{CH} , v_3 o $v_{C=O}$ y v_6 o v_{CO} ; tres modos de plegamiento en el plano: v_4 o δ_{HCO} , v_5 o δ_{COH} y v_7 o δ_{OCO} y dos modos de plegamiento fuera del plano: v_8 o δ_{CH} y v_9 o δ_{OH} .

1.1.3 Aproximaciones de Órdenes Superiores del Hamiltoniano

El Hamiltoniano de rotación-vibración es más complejo que el presentado en la ecuación (1.3). En primera aproximación se propuso un Hamiltoniano considerando a la molécula como un sistema rígido, con movimientos rotacionales de la molécula entera y pequeñas vibraciones armónicas de los núcleos cerca de la posición de equilibrio.

Una aproximación más precisa surge del hecho de que las vibraciones moleculares no son armónicas. La energía potencial que, en la aproximación de orden cero, se propone cuadrática en las desviaciones de las posiciones de equilibrio, debe contener además términos de órdenes superiores para dar cuenta de este hecho.

La anarmonicidad de las vibraciones de los núcleos moleculares se tiene en cuenta agregando el potencial anarmónico, V_{an} , al Hamiltoniano vibracional. Esto produce un acoplamiento entre los diferentes modos vibracionales y, consecuentemente, un corrimiento en la energía de los niveles descritos por la ecuación (1.14). Si se considera sólo la parte vibracional del Hamiltoniano, se tiene:

$$\hat{H}_{vib} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} (\hat{p}_i^2 + \omega_i^2 q_i^2) + V_{an}(q_i) \quad (1.15)$$

Los efectos del potencial anarmónico, V_{an} , en el Hamiltoniano vibracional se analizan típicamente utilizando la teoría de perturbaciones, para lo cual se realiza una expansión del mismo en las coordenadas normales.

La expresión de la energía que resulta de la teoría de perturbaciones, se puede escribir como:

$$E_{vib}(v_1, v_2, \dots, v_{3N-6}) = \hbar \sum_{i=1}^{3N-6} \omega_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) + \hbar \sum_{i=1}^{3N-6} \sum_{k=1}^i x_{ik} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \left(v_k + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (1.16)$$

donde los coeficientes x_{ik} se conocen como las constantes de anarmonicidad. Las constantes de anarmonicidad intramodos, x_{ii} , describen el corrimiento en energía a medida que se incrementa la energía en el modo i , mientras que las constantes de anarmonicidad intermodos, x_{ik} ($i \neq k$), describen el corrimiento del nivel i cuando aumenta la energía en el modo k . Los corrimientos en energía producidos por el carácter anarmónico del Hamiltoniano influyen notablemente en la eficiencia de la DMFIR como se describirá en el Capítulo 2.

Otra consideración a tener en cuenta es la no-rigidez de las moléculas. En el sistema de referencia no-inercial de una molécula que rota, los átomos pueden experimentar fuerzas centrífugas y de Coriolis que distorsionan las posiciones de los núcleos y dan lugar a una interacción vibración-rotación.

La fuerza centrífuga tiende a separar los núcleos conforme aumenta la energía rotacional. Este efecto produce a su vez un aumento en el momento de inercia de la molécula, y la energía rotacional resulta más baja que la de un rotor rígido. Este efecto se conoce como distorsión centrífuga. Para una molécula trompo simétrica, a los niveles de energía dados por las expresiones (1.8) y (1.9) debe sumárseles un término, $\Delta E_{JK}|_{f.cent.}$ ^{1,2}, que da cuenta de esta distorsión y que es negativo debido a la disminución en la energía respecto de la de un rotor rígido:

$$\Delta E_{JK}|_{f.Centr.} = -\left\{D_J[J(J+1)]^2 + D_K K^4 + D_{JK}J(J+1)K^2\right\} \quad (1.17)$$

Las constantes D_J , D_K y D_{JK} se denominan constantes de distorsión centrífuga. Estas constantes son positivas y toman valores muy chicos respecto de los valores de las constantes moleculares B , A y C .

Por otro lado, la posición de los núcleos se ve afectada también por la fuerza de Coriolis. Esta fuerza es perpendicular al movimiento vibracional de los núcleos en el sistema rotante, e introduce un momento angular vibracional. A su vez, esta fuerza produce también un acoplamiento entre niveles vibracionales de energía similares. En una molécula trompo simétrica, la variación en los niveles de energía debido al efecto Coriolis, $\Delta E_{JK}|_{f.cor}$, se escribe^{1,2}:

$$\Delta E_{JK}|_{f.cor} = \mp 2\zeta K \quad (1.18)$$

La constante ζ se denomina constante de momento angular vibracional o de Coriolis y tiene unidades de momento angular. El signo en la ecuación (1.18) es negativo si los momentos angulares vibracional y rotacional tienen el mismo sentido y positivo si tienen sentidos opuestos.

1.1.4 Reglas de Selección

Un espectro de absorción da cuenta básicamente de las transiciones entre niveles moleculares que ocurren bajo la acción de un campo externo. Estas pueden tratarse

desde una descripción semi-clásica, en la cual el campo es tratado como una fuente externa con amplitud dependiente explícitamente del tiempo. El Hamiltoniano que describe la interacción molécula-campo se escribe como:

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\frac{e}{2mc} \sum_i \hat{\mathbf{P}}_i^{(el)} \mathbf{A}(\mathbf{R}_i^{(el)}, t) + \frac{Ze}{2c} \sum_j \frac{\hat{\mathbf{P}}_j^{(nucl)}}{M_j} \mathbf{A}(\mathbf{R}_j^{(nucl)}, t) \quad (1.19)$$

donde $\mathbf{A}(\mathbf{R}_i^{(el)})$ es el potencial vector en la posición del i -ésimo electrón y $\mathbf{A}(\mathbf{R}_j^{(nucl)})$ la misma magnitud para el j -ésimo núcleo. Dado que en la región infrarroja, donde se dan las transiciones vibro-rotacionales, las longitudes de onda son cuatro o cinco órdenes de magnitud más grandes que las dimensiones moleculares características, se puede aproximar el campo externo despreciando la dependencia de las coordenadas internas de la molécula y tomando en cuenta sólo el momento dipolar de la misma. Esta aproximación da al Hamiltoniano de interacción la forma:

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \mathbf{E} \quad (1.20)$$

con $\boldsymbol{\mu}$, el momento dipolar de la molécula y \mathbf{E} el campo externo. Una molécula emitirá (absorberá) luz en la transición $i \rightarrow f$, sólo si el elemento de matriz de su momento dipolar, $\boldsymbol{\mu}_{fi}$, es diferente de cero:

$$\boldsymbol{\mu}_{fi} = \langle f | \hat{\boldsymbol{\mu}} | i \rangle = \int \psi_f^* \hat{\boldsymbol{\mu}} \psi_i \neq 0 \quad (1.21)$$

donde ψ_f y ψ_i son las funciones de onda del estado final e inicial, respectivamente.

La ecuación (1.21) da las reglas de selección para la emisión y la absorción, y la intensidad de la transición es proporcional al cuadrado del módulo de $\boldsymbol{\mu}_{fi}$:

$$I_{f \leftarrow i} \propto |\langle f | \hat{\boldsymbol{\mu}} | i \rangle|^2 \quad (1.22)$$

1.1.5 Espectro Rotacional

El espectro de rotación se determina a partir de la aplicación de las reglas de selección (1.21) a la estructura de niveles rotacionales de energía de la molécula.

Para una molécula trompo simétrica la integral (1.21) es distinta de cero sólo si $\Delta J = \pm 1$, $\Delta M = 0, \pm 1$ y $\Delta K = 0$. Las frecuencias de transición permitidas serán entonces:

$$\nu_{j+1,K \leftarrow j,K} = 2B(J+1) \quad (1.23)$$

Teniendo en cuenta la distorsión centrífuga, las frecuencias de transición resultan:

$$\nu_{j+1,K \leftarrow j,K} = 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^3 - 2D_{JK}(J+1)K^2 \quad (1.24)$$

donde D_J y D_{JK} , son las constantes de distorsión centrífuga, en particular, las constantes D_{JK} separan las transiciones con diferentes K para una dada transición $J+1 \leftarrow J$.

Las reglas de selección para una molécula trompo asimétrica se clasifican según el valor de las componentes del momento dipolar sobre los ejes principales de la molécula, μ_a , μ_b y μ_c . Cada componente diferente de cero establece un conjunto de transiciones posibles y, consecuentemente, un conjunto de reglas de selección.

Las reglas de selección en J y M son: $\Delta J = 0, \pm 1$ y $\Delta M = 0, \pm 1$. Las reglas de selección para K dependen del valor de μ_x ($x = a, b$ ó c), se tienen entonces reglas de selección tipo a, b o c:

Transiciones tipo a: Si $\mu_a \neq 0$ y $\mu_b = \mu_c = 0$, las reglas de selección para K son $\Delta K_a = 0, (\pm 2, \pm 4)$ y $\Delta K_c = \pm 1, (\pm 3, \pm 5)$. Las transiciones entre paréntesis son mucho más débiles que las principales.

Transiciones tipo b: Si $\mu_b \neq 0$, las reglas de selección para K son $\Delta K_a = \pm 1, (\pm 3, \pm 5, \dots)$ y $\Delta K_c = \pm 1, (\pm 3, \pm 5, \dots)$, con las transiciones entre paréntesis mucho más débiles que las principales.

Transiciones tipo c: Si $\mu_c \neq 0$, las reglas de selección para K son $\Delta K_a = \pm 1, (\pm 3, \pm 5, \dots)$ y $\Delta K_c = 0, (\pm 2, \pm 4, \dots)$, con las transiciones entre paréntesis mucho más débiles que las principales.

Las transiciones con $\Delta J = 0$ se denotan con la letra Q, mientras que las transiciones con $\Delta J = -1$ y $\Delta J = +1$, se denotan con las letras P y R, respectivamente.

1.1.6 Espectro Vibracional

El espectro vibracional se obtiene aplicando las reglas de selección (1.21) a las funciones de onda vibracionales dadas por las ecuaciones (1.11) y (1.13).

La ecuación (1.21), se escribe en función de las coordenadas normales, q , como:

$$\int \psi_f^*(q) \boldsymbol{\mu}(q) \psi_i(q) dq \neq 0 \quad (1.25)$$

donde Ψ_f y Ψ_i , son las funciones de onda de los estados final e inicial de la molécula, respectivamente, $\boldsymbol{\mu}$ el momento dipolar y la integral se lleva a cabo sobre todas las coordenadas normales q_i . El momento dipolar, $\boldsymbol{\mu}$, depende de las posiciones de los núcleos y, por lo tanto, de las coordenadas normales q_i . Expresando a $\boldsymbol{\mu}$ como una expansión en serie de Taylor:

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_0 + \sum_{k=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial q_k} \right)_0 q_k + \dots \quad (1.26)$$

la ecuación (1.25) resulta:

$$\boldsymbol{\mu}_0 \int \psi_f^*(q) \psi_i(q) dq + \sum_{k=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial q_k} \right)_0 \int \psi_f^*(q) q_k \psi_i(q) dq + \dots \neq 0 \quad (1.27)$$

El primer término de esta ecuación es nulo para $\psi_i \neq \psi_f$ debido a la ortogonalidad de las funciones de onda armónicas y representa el momento dipolar permanente. En la aproximación del oscilador armónico, ecuaciones (1.11) y (1.13), la integral del segundo término resulta:

$$\begin{aligned} \int q_k \psi_f^*(q) \psi_i(q) dq &= \int q_k \psi_{f1}^*(q_1) \dots \psi_{fk}^*(q_k) \dots \psi_{i1}(q_1) \dots \psi_{ik}(q_k) \dots dq_1 \dots dq_k \dots \\ &= \int \psi_{f1}^*(q_1) \psi_{i1}(q_1) dq_1 \dots \int q_k \psi_{fk}^*(q_k) \psi_{ik}(q_k) dq_k \dots \end{aligned} \quad (1.28)$$

Debido a la ortogonalidad de los polinomios de Hermite que conforman las funciones ψ_i y ψ_j , las integrales $\int \psi_{f1}^*(q_1) \psi_{i1}(q_1) dq_1$, $\int \psi_{f2}^*(q_2) \psi_{i2}(q_2) dq_2$, . . . son distintas de cero sólo en los casos: $\nu_{f1} = \nu_{i1}$, $\nu_{f2} = \nu_{i2}$, . . ., mientras que la integral $\int q_k \psi_{fk}^*(q_k) \psi_{ik}(q_k) dq_k$, es distinta de cero para $\nu_{fk} = \nu_{ik} \pm 1$. Por lo tanto, en esta aproximación, desde el estado de menor energía sólo pueden ocurrir las transiciones vibracionales fundamentales.

La intensidad de un modo vibracional, ecuación (1.22), resulta:

$$I_{f \leftarrow i} \propto \left| \frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial q_j} \right|^2 \left| \int \psi_1(q_j) q_j \psi_0(q_j) dq_j \right|^2 \quad (1.29)$$

La regla de selección $\Delta v_i = \pm 1$, se obtiene a partir de dos aproximaciones: 1) Las funciones de onda son armónicas, es decir son soluciones de un Hamiltoniano con un potencial armónico y 2) En la expansión en serie de Taylor del momento dipolar, μ , no se consideran los términos de grado mayor a 2.

Las soluciones de un Hamiltoniano con un potencial anarmónico pueden a su vez desarrollarse en la base de funciones armónicas. En este caso, los factores no nulos de la ecuación (1.28) no respetan necesariamente la condición $\Delta v_i = \pm 1$ y también se permiten las transiciones con $\Delta v_i = \pm 2, \pm 3, \dots$. Este tipo de anarmonicidad se denomina anarmonicidad mecánica y permite la ocurrencia de los sobretonos de las frecuencias fundamentales $2\nu_i, 3\nu_i, \dots$ así como de las bandas de combinación $\nu_i + \nu_k, 2\nu_i + \nu_k, \dots$. Sin embargo, la intensidad de los sobretonos disminuye con el incremento en Δv . Típicamente, un incremento de Δv en una unidad disminuye, en espectroscopía infrarroja, la intensidad de la banda de absorción del sobretono en un factor 10 o 20.

Si en la expansión en serie de Taylor de μ se incluyen órdenes mayores a 2, se obtiene un efecto similar, ya que se permiten también transiciones con $\Delta v_i = \pm 2, \pm 3, \dots$. Este caso se denomina anarmonicidad eléctrica.

Ambos efectos de anarmonicidad, eléctrica y mecánica contribuyen a la aparición de los sobretonos y de las bandas de combinación de las frecuencias fundamentales en los espectros infrarrojos. Una aproximación al espectro de absorción de sobretonos y de bandas de combinación con $\Delta v_i = \pm 1, \pm 2, \pm 3$ y $\Delta v_j = \pm 1, \pm 2, \pm 3$, se obtiene considerando la ecuación (1.16).

1.2 ESPECTROSCOPIA VIBRO-ROTACIONAL EXPERIMENTAL

1.2.1 Espectroscopía FTIR

La espectroscopía de transformada de Fourier (FT), es una de las técnicas de mayor resolución para el estudio de las transiciones vibro-rotacionales. Utiliza básicamente el patrón de interferencia producido entre los dos brazos, b_1 y b_2 , de un interferómetro de Michelson como el que se esquematiza en la Figura 1.3^{7,8}.

Al moverse el espejo móvil, M , a lo largo de uno de los brazos, b_1 , se produce una variación en la diferencia de camino óptico, x_d , entre los haces que recorren los brazos b_1 y b_2 . El patrón de interferencia resultante estará dado por:

$$I(x_d) = \frac{1}{2} \int_0^\infty I(\tilde{\nu})(1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}x_d))d\tilde{\nu} \quad (1.30)$$

donde $I(\tilde{\nu})$ es el espectro de la fuente luminosa y $\tilde{\nu}$, el número de onda. La parte oscilante de la ecuación (1.30), se registra para valores equi-espaciados de x_d , definiendo de esta forma un interferograma.

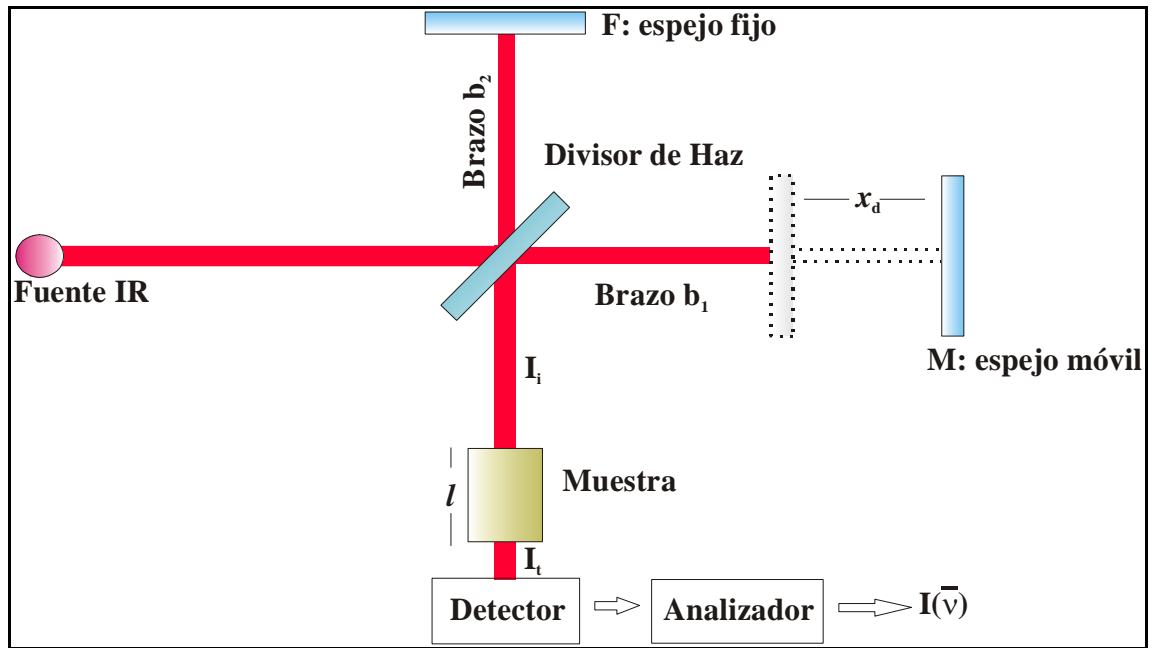


Figura 1.3. Esquema de un espectrómetro de transformada de Fourier.

A su vez, si a la salida del interferómetro se sitúa una celda con una muestra de N moléculas a estudiar, $I(x_d)$ e $I(\tilde{\nu})$ se modificarán debido a la absorción de dicha muestra. La intensidad transmitida por una muestra de N moléculas, I_t , sigue la ley de Lambert - Beer⁹:

$$I_t = I_i e^{-\alpha l} \quad (1.31)$$

donde I_t es la intensidad incidente en la muestra, l la longitud de la celda y α es el coeficiente de absorción. Este coeficiente se define como el producto de la sección eficaz de absorción, σ , y el número de moléculas⁹. La sección eficaz de absorción es proporcional a la probabilidad de transición entre los niveles vibracionales de la molécula a estudiar. La intensidad transmitida, $I_t(\tilde{\nu})$, en función de la frecuencia de la fuente luminosa, $\tilde{\nu}$, representa el espectro de transmisión de la muestra.

Para obtener la función $I_t(\tilde{\nu})$ dada implícitamente en las ecuaciones (1.30) y (1.31), se lleva a cabo la transformada de Fourier coseno del interferograma:

$$I_t(\tilde{\nu}) = 8 \int_0^{\infty} I_t(x_d) \cos(2\pi\tilde{\nu}x_d) dx_d \quad (1.32)$$

Como el interferograma se registra a lo largo de una diferencia de caminos ópticos, x_d , finita, entre 0 y la longitud del brazo b_l , la resolución espectral es limitada e inversamente proporcional a la longitud b_l ⁹. Usualmente la resolución del espectro, \mathcal{R} , se define entre $0,5/b_l$ y $0,9/b_l$. En este trabajo se utilizará la definición:

$$\mathcal{R} = 0,9/b_l \quad (1.33)$$

A su vez, en la práctica se utiliza la intensidad normalizada a la intensidad incidente en la muestra, y esta magnitud se define como la transmitancia de la muestra:

$$T(\tilde{\nu}, l) = \frac{I_t(\tilde{\nu}, l)}{I_i(\tilde{\nu})} \quad (1.34)$$

Se define a su vez la absorbancia de la muestra, $A(\tilde{\nu}, l)$, de la siguiente manera;

$$A(\tilde{\nu}, l) = \log_{10} \left(\frac{I_i(\tilde{\nu})}{I_t(\tilde{\nu}, l)} \right) = \log_{10} (T(\tilde{\nu}, l)^{-1}) \quad (1.35)$$

El espectro de absorción real de una molécula se compone de muchas líneas de absorción correspondientes a las transiciones entre los niveles rotacionales de la misma, organizadas en bandas correspondientes a los modos vibracionales. Estas líneas de absorción tienen un determinado ancho que está relacionado con distintos procesos físicos, entre los cuales los principales son: el ensanchamiento natural, el ensanchamiento por presión, el ensanchamiento Doppler y el ensanchamiento por potencia¹.

1.2.2 Distribución Estadística de Moléculas en Equilibrio

El espectro de absorción de una sustancia gaseosa da cuenta de la absorción de radiación por un conjunto de moléculas de dicho gas. La absorción de radiación desde un dado nivel de energía dependerá del número de moléculas en ese nivel. A su vez, las moléculas se encuentran distribuidas en los posibles niveles cuánticos según la ley de

distribución de Boltzman¹⁰. La fracción de moléculas N_i que se encuentra en equilibrio térmico en un dado nivel de energía E_i y peso estadístico g_i es:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-E_i / kT}}{z} \quad (1.36)$$

donde k es la constante de Boltzman, T la temperatura, N es el número total de moléculas y z es la función de partición que se escribe⁹:

$$z = \sum_j e^{-E_j / kT} \quad (1.37)$$

En la aproximación de orden cero del Hamiltoniano, la energía de las moléculas puede calcularse como la suma de las energías traslacional, E_{tras} , vibracional, E_{vib} , rotacional, E_{rot} y electrónica, E_{elec} . En esta aproximación la función de distribución de Boltzman puede escribirse como el producto de las funciones de distribución asociadas a las diferentes energías con sus respectivos pesos estadísticos. La función de partición también puede separarse en el producto de las distintas contribuciones, de manera que la ecuación (1.36) se escribe entonces:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_{i_{\text{vib}}} e^{-E_{\text{vib}} / kT}}{z_{\text{vib}}} \frac{g_{i_{\text{rot}}} e^{-E_{\text{rot}} / kT}}{z_{\text{rot}}} \frac{g_{i_{\text{tras}}} e^{-E_{\text{tras}} / kT}}{z_{\text{tras}}} \frac{g_{i_{\text{elec}}} e^{-E_{\text{elec}} / kT}}{z_{\text{elec}}} \quad (1.38)$$

Si por ejemplo se quiere calcular la fracción de moléculas en un determinado estado vibracional, $E_{\text{vib},i}$, sin especificar el estado rotacional, traslacional o electrónico en el que se encuentren las mismas, deben sumarse todas las fracciones N_i/N correspondientes a los diferentes estados rotacionales, traslacionales y electrónicos posibles a un dado estado vibracional:

$$\begin{aligned} \frac{N_{\text{vib},i}}{N} &= \frac{g_{i_{\text{vib}}} e^{-E_{\text{vib},i} / kT}}{z_{\text{vib}} z_{\text{rot}} z_{\text{tras}} z_{\text{elec}}} \sum_k g_{k_{\text{rot}}} e^{-E_{\text{rot},k} / kT} \sum_s g_{s_{\text{tras}}} e^{-E_{\text{tras},s} / kT} \sum_p g_{p_{\text{elec}}} e^{-E_{\text{elec},p} / kT} \\ &= \frac{g_{i_{\text{vib}}} e^{-E_{\text{vib},i} / kT}}{z_{\text{vib}}} \end{aligned} \quad (1.39)$$

Las fracciones de moléculas en los distintos niveles rotacionales y traslacionales se obtienen de forma similar:

$$\frac{N_{rot,i}}{N} = \frac{g_{i,rot} e^{-E_{rot,i}/kT}}{z_{rot}} \quad (1.40)$$

$$\frac{N_{tras,i}}{N} = \frac{g_{i,tras} e^{-E_{tras,i}/kT}}{z_{rot}} \quad (1.41)$$

Por otro lado, la relación entre las poblaciones, N_j y N_i , de dos estados, i y j resultará:

$$\frac{N_j}{N_i} = \frac{g_j}{g_i} e^{-(E_j - E_i)/kT} \quad (1.42)$$

donde E_i y E_j son las energías de los estados i y j , respectivamente. Esta relación describe la forma en que disminuye la población de los niveles de energía conforme crece la diferencia $(E_i - E_j)$ respecto de kT . Si el nivel i es el nivel de menor energía o fundamental, esta relación puede utilizarse para estimar cómo se pueblan los niveles de energía excitados respecto del nivel fundamental.

A temperatura ambiente y, en unidades de número de onda, $kT \approx 203,6 \text{ cm}^{-1}$. En el caso de los niveles de energía rotacional la separación entre los mismos es del orden de la constante rotacional B . Por ejemplo, para las moléculas de CHCl_3 , HCOOH y CO se determinaron experimentalmente valores de B de $0,11 \text{ cm}^{-1}$, $0,4 \text{ cm}^{-1}$ y $1,93 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. En general, a temperatura ambiente, se observan valores de la constante rotacional B y, por lo tanto valores de $(E_i - E_j)$, mucho menores que kT . Esto indica que los valores de $e^{-(E_i - E_j)/kT}$ son cercanos a 1, por lo que a temperatura ambiente muchos niveles rotacionales excitados están significativamente poblados. A medida que la temperatura disminuye, disminuye el valor de kT y puede alcanzar valores del orden de la diferencia de energías de estados rotacionales. Esto produce una disminución en el valor $e^{-(E_i - E_j)/kT}$ y la población de los niveles excitados decae significativamente.

En el caso de los niveles de energía vibracional, para un dado modo de vibración, q_j , la separación entre los mismos es del orden de la diferencia de energía vibracional entre el estado fundamental y el primer estado excitado. Esta diferencia es, en general, mayor que el valor de kT a temperatura ambiente, por lo que la población de los estados

vibracionales excitados se reduce significativamente respecto de la población del estado fundamental.

1.2.3 Enfriamiento de Moléculas en Expansiones Supersónicas

En las moléculas con varios átomos, la gran cantidad de bandas de absorción relativas a la rotación y torsión de las mismas, hace de su espectro IR un sistema muy complicado de analizar. Al disminuir la temperatura, se reduce la población de los distintos niveles rotacionales de las moléculas, y el espectro IR de las mismas se simplifica notablemente. Estas condiciones pueden lograrse mediante una expansión supersónica de la muestra a estudiar.

En una expansión supersónica, se expande una muestra gaseosa desde una cámara a alta presión hacia una cámara evacuada a muy baja presión, a través de un orificio suficientemente pequeño. Este puede ser un único orificio, una rendija o bien un arreglo de orificios. En la etapa inicial de la expansión, debido a la alta presión del gas y a las reducidas dimensiones del orificio se producen numerosas colisiones entre las moléculas del mismo. Esta etapa es seguida de otra en la cual se establece un flujo de moléculas que se mueven en un régimen no colisional, en una determinada dirección y con velocidades supersónicas. Como resultado se obtiene una drástica disminución de la energía rotacional del gas, y se logra una gran simplificación espectral al desaparecer gran parte de la estructura rotacional del mismo.

La disminución drástica de la temperatura en la expansión de un gas se basa en las propiedades termodinámicas de una expansión isoentrópica. En la Figura 1.4 se muestra esquemáticamente un diagrama termodinámico de la evolución de un gas que se condensa durante la expansión. En este diagrama se representan las funciones logarítmicas de la presión del gas en expansión, P , y de la temperatura del mismo, T .

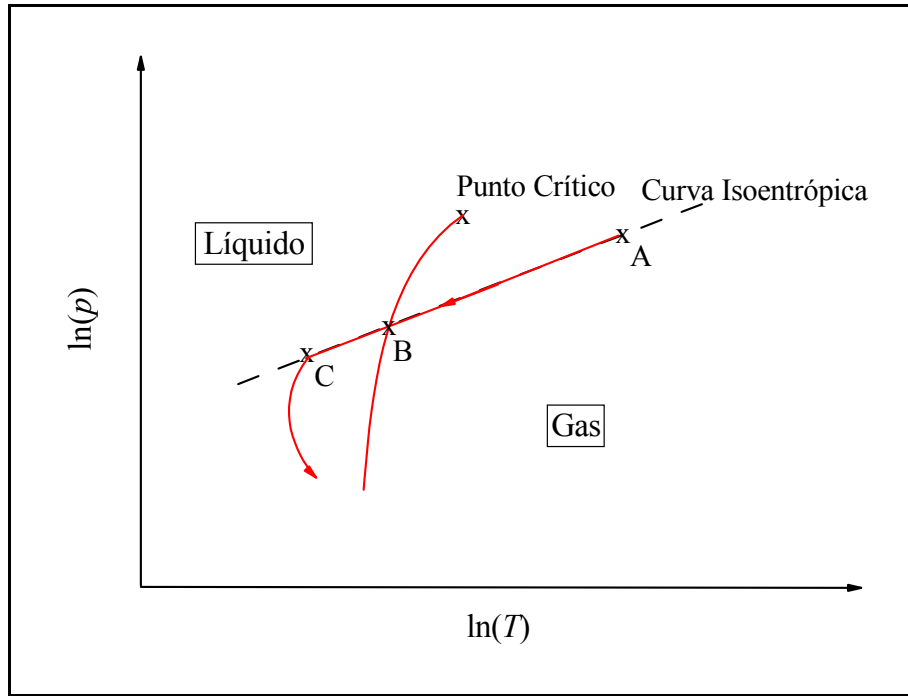


Figura 1.4. Diagrama termodinámico ($\ln(P)$ vs. $\ln(T)$) que muestra la evolución de un gas que es condensado durante una expansión isoentrópica.

El punto A en el diagrama de la Figura 1.4, representa las condiciones iniciales del gas en la cámara a alta presión P_0 y temperatura T_0 en el instante en que comienza la expansión. La expansión se lleva a cabo a lo largo de un camino adiabático y reversible, es decir, isoentrópico que cruza la curva de presión de vapor en el punto B e incursiona en la zona supersaturada hasta alcanzar el punto C. Esta incursión en la región supersaturada establece las condiciones termodinámicas del gas en la expansión supersónica, y es en esta región en la que el sistema alcanza bajas temperaturas aún en estado gaseoso.

En la práctica la expansión isoentrópica se lleva a cabo expandiendo el gas desde un reservorio a alta presión, P_0 , a través de un orificio a una cámara en la cual, mediante técnicas de vacío, se mantiene una presión residual, P_r , muy baja. La forma y dimensión del orificio determinan tanto la termodinámica como las propiedades cinéticas de la expansión. La relación entre la dimensión del orificio, d^* , y el camino de libre medio de las moléculas en el reservorio, λ_0 , condiciona la expansión. Para ello se define el número de Knudsen:

$$K_{n0} = \frac{\lambda_0}{d^*} \quad (1.43)$$

el cual se interpreta como un índice de rarefacción. Conforme K_{n0} aumenta, el número de colisiones experimentado por una molécula decrece. Si $K_{n0} \gg 1$, el número de colisiones se aproxima a cero y las moléculas dejan el reservorio sin cambiar su distribución de energía. Este régimen se denomina efusivo y, en estas condiciones, no se obtiene el efecto de enfriamiento.

En el caso $K_{n0} \ll 1$, durante el primer momento de la expansión se produce un gran número de colisiones entre las moléculas que tiende a establecer el equilibrio termodinámico del gas. En este caso, la energía térmica disponible en el reservorio es parcialmente convertida en energía cinética durante la expansión y la aceleración del gas es acompañada por un descenso de la temperatura. En el caso ideal este proceso termina cuando toda la energía térmica disponible en el reservorio se convierte en energía cinética.

En la práctica, para enfriar las moléculas de un gas mediante una expansión isoentrópica, se "siembra" una pequeña fracción del gas a enfriar en un gas monoatómico, denominado portador. Los gases monoatómicos se caracterizan por presentar un efecto de enfriamiento mayor que los gases de moléculas polatómicas¹¹. Al efectuarse la expansión, el gas "sembrado" alcanza la temperatura final del gas portador^{11,12}. En general se utiliza Argón o Helio como gas portador en razón de su menor costo.

Las colisiones experimentadas por las moléculas durante la expansión dan lugar a la ocurrencia de diferentes procesos de relajación. El intercambio de energía traslacional entre las moléculas que colisionan ocurre muy rápidamente de modo que la energía traslacional queda establecida. La relajación rotacional es menos eficiente y es necesario que las moléculas experimenten un gran número de colisiones para equilibrar a la energía rotacional con la traslacional. Este número es aún más grande para la relajación vibracional, requiriéndose del orden de 10^2 a 10^4 colisiones para ello.

La disminución continua de la densidad a medida de que el gas se expande resulta en una frecuencia de colisiones cada vez menor entre las moléculas del mismo, de modo tal que el número final de colisiones experimentadas por una molécula durante la expansión es del orden de 10^2 . Este número permite completar la relajación rotacional de las moléculas del gas pero es insuficiente para obtener una relajación vibracional

completa de las mismas. Estas consideraciones permiten definir diferentes energías relacionadas con los diferentes grados de libertad.

1.2.3.1 Geometría de la expansión

Una expansión libre a través de un orificio, como la que se muestra en la Figura 1.5, se caracteriza por una geometría que se compone de un núcleo simétrico respecto del eje de la expansión encerrado en un sistema de ondas de choque. La región de ondas de choque es una región muy delgada en la cual los parámetros del flujo de gas varían drásticamente y puede considerarse como una región a través de la cual los valores de las variables termodinámicas presentan una fuerte discontinuidad en una distancia muy corta comparada con el camino de libre medio local. Estas ondas de choque son procesos no-isoentrópicos inducidos por el régimen supersónico del fluido. Dado que el gas se desplaza más rápido que las perturbaciones que genera, las cuales se propagan a la velocidad del sonido, el movimiento del mismo no se ve afectado por las condiciones de contorno de la cámara en vacío en la que está sumergido. Como consecuencia el gas se sobre-expande a presión más baja que la presión residual, P_r , y es abruptamente recomprimido en estas ondas de choque¹³ definiendo la región denominada límite de expansión.

La onda de choque perpendicular al eje de la expansión, se denomina disco de Mach. Las ondas laterales conforman lo que se conoce como el "barril" de choque. El barril de choque y el disco de Mach encierran la expansión del gas en una región que se denomina botella de Mach o zona de silencio debido a que las bajas temperaturas en la misma producen velocidades de sonido muy bajas. La zona de interés espectroscópico es la zona de silencio.

En la práctica es importante conocer o bien la localización del disco de Mach, x_M , o bien dicha localización en términos del diámetro del orificio, δ_M . Valores altos de estos parámetros facilitan el acoplamiento de los sistemas de expansión a los espectrómetros. El valor de δ_M no depende del gas utilizado sino del cociente de la presión del reservorio y la presión residual en la cámara. Según el modelo de Ashkenas et al.¹⁴ se tiene la siguiente relación:

$$\delta_M = \frac{x_M}{d^*} = 0,67 \left(\frac{P_0}{P_r} \right)^{1/2} \quad (1.44)$$

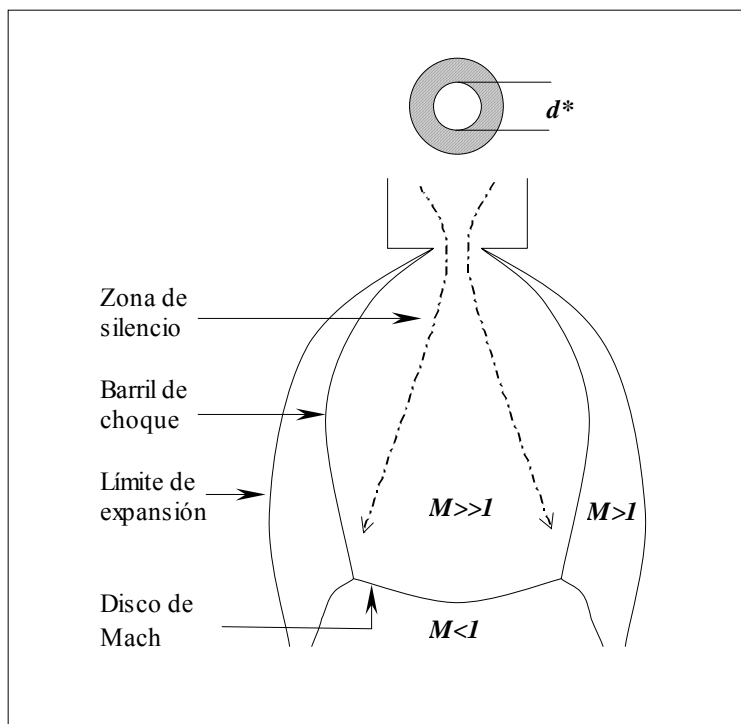


Figura 1.5. Geometría de una expansión supersónica.

De la relación 1.44 resulta que para obtener valores altos de δ_M es importante la eficiencia con la que se mantiene la presión residual en valores bajos. En los sistemas de expansión más usados, la presión residual se mantiene por medios mecánicos. En dichos sistemas es posible garantizar altos caudales a través de los orificios de expansión pero, el cociente de presiones P_0 / P_r es relativamente bajo, del orden de 10^3 o 10^4 . La ecuación (1.44) da un valor de $\delta_M \approx 21$ para $P_0 / P_r = 10^3$. En estas condiciones, si se utiliza un orificio de $500 \mu\text{m}$ de diámetro, la zona útil de la expansión se restringe a $10,5 \text{ mm}$.

1.2.4 Espectroscopía FTIR con Expansión Supersónica

En un esquema en el que se acopla un sistema de expansión supersónica a un espectrómetro FTIR es posible obtener una drástica disminución en la temperatura del gas. Esto permite simplificar el espectro de absorción de las moléculas de interés logrando una mayor comprensión de la estructura rotacional y obteniendo una mejor determinación de las bandas de combinación vibracionales.

Levy et al.¹⁵, fueron los primeros en implementar una expansión supersónica en el campo de la espectroscopía de alta resolución. En este tipo dispositivo que se conoce como sistema “FT-jet”, la cámara en la cual se realiza la expansión se utiliza como

celda de absorción. La energía traslacional alcanzada en una expansión supersónica, correspondiente a la distribución de velocidades obtenida, se encuentra típicamente en un intervalo de unos pocos grados Kelvin. Campargue et al.¹⁷ informaron temperaturas traslacionales de 6 mK en una expansión de helio. El medio permanece gaseoso durante la expansión, aún a estas temperaturas extremas. Esto representa una ventaja respecto de las técnicas usuales de enfriamiento en las cuales la presión de la muestra debe ser mantenida por debajo de la presión de vapor y, en consecuencia, se limita considerablemente la cantidad de muestra a analizar.

1.3 CONCLUSIONES

En este capítulo se presentó una introducción al estudio de los espectros vibro-rotacionales de moléculas poliatómicas. Se analizaron los distintos aspectos del Hamiltoniano de vibración rotación, que describe la absorción en la región IR del espectro. Partiendo de una aproximación de primer orden y estudiando las reglas de selección que definen la absorción de las moléculas bajo la acción de un campo externo, se definieron las frecuencias fundamentales de absorción. Se mostró que en la condición de pequeñas perturbaciones, se puede explicar la absorción correspondiente a los primeros sobretonos y a las bandas de combinación de las frecuencias fundamentales. Se presentó paralelamente la teoría subyacente en las técnicas experimentales para la obtención de espectros IR de alta resolución. En particular, se presentó la técnica de expansión supersónica acoplada a espectrometría infrarroja por transformada de Fourier, la cual permite reducir el espectro vibro-rotacional de las moléculas. En este último caso, la simplificación del espectro de absorción obtenida no sólo permite un análisis más detallado del mismo, sino que además podría ser incorporada en un futuro para mejorar la selectividad isotópica. En la disociación de moléculas en las que los espectros de absorción de dos especies isotópicas se superponen, la técnica de expansión supersónica permitiría reducir el ancho de dichas bandas de absorción hasta separarlas y, por ende, mejorar la selectividad.

Referencias

1. P.F Bernath. "Spectra of Atoms and Molecules". Oxford University Press. New York (1995).

2. I.N. Levine. "Molecular Spectrometry". Wiley Interscience. New Jersey (1975).
3. N. Bagratashvili, V. S. Letokhov, A. A. Makarov, E. A. Ryabov. "Multiple Photon Laser Photophysics and Photochemistry". Harwood Academic Publishers. Chur. London. Paris. New York (1985).
4. J.J. Scherer, J.B. Paul, A. O'Keefe, R.J. Saykally. Chem. Rev. 97 (1997) 25.
5. M. Herman, J. Lievin, J. Vander Auwera, A. Campargue. Adv. Chem. Phys. 108 (1999).
6. A. Campargue, L. Biennier, A. Garnache, A. Kachanov, D. Romanini, M. Herman. J. Chem. Phys. 111 (1999) 7888.
7. J.R. Bell. "Introductory Fourier Transform Spectroscopy". New York- London Academic Press. (1972).
8. P.R. Griffiths, J.A. de Haseth. "Fourier Transform Infrared Spectrometry" .Wiley. New York (1986).
9. I.N. Levine. "Fisicoquímica". Vol. 2. Mc. Graw Hill. Madrid (1996).
10. K. Huang. "Statistical Mechanics". 2nd Ed. Wiley. NewYork (1987)
11. R.F. Meads, C.L. Hartz, R.R. Lucchese, J.W. Bevan. Chem. Phys. Lett. 206 (1993) 488.
12. S. Depaul, D. Pullman, B. Friedric. J. Phys. Chem. 97 (1993) 2167.
13. D.R. Miller. " Atomic and Molecular Beam Methods". Vol 1. Oxford University Press. Oxford (1988).
14. H. Ashkenas, F.S. Sherman. "The Structure and Utilization of Supersonic Free Jets in Low Density Wind Tunnels in Rarefied Gas Dynamics, 4th Simposium". Academic Press. New York (1966).
15. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, Eds., NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, June 2005 National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).
16. D.H. Levy. Ann. Rev. Phys. Chem. 31 (1980) 197.
17. A. Campargue. J. Phys. Chem. 88 (1984) 4466.

2. ESPECTROSCOPIA IR DE HCOOH Y (HCOOH)₂

El estudio de los espectros vibro-rotacionales es muy importante para la comprensión del proceso de Disociación Multifotónica IR. A través de este estudio se determinan las regiones de absorción de energía y las constantes de anarmonicidad. En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el estudio experimental del espectro vibro-rotacional de la molécula de ácido fórmico.

El ácido fórmico ha generado interés en el campo de la separación isotópica a partir de los trabajos de Petrov et al.¹ orientados a la separación de isótopos de carbono utilizando radiación en 5,6 μm con un láser de electrones libres. Paralelamente la espectroscopía IR de esta molécula es de interés tanto en el análisis de los ácidos llamados prebióticos a nivel interestelar³ tratándose del ácido orgánico más simple, como en la detección de contaminantes atmosféricos ya que el ácido fórmico se encuentra entre estos contaminantes como producto de la oxidación de hidrocarburos.

Como se describió en 1.1.2, el ácido fórmico es una molécula planar que presenta dos rotámeros, trans y cis, t-HCOOH y c-HCOOH, respectivamente, siendo la forma trans mucho más abundante a temperatura ambiente. A temperatura ambiente y en condiciones de presión mayores a 1 torr la molécula de HCOOH se encuentra en equilibrio con su dímero, (HCOOH)₂, por lo que se presenta el análisis de los espectros vibro-rotacionales de ambos. En la Figura 2.1 se observa un modelo de la molécula HCOOH, se exponen también en la misma las distancias intramoleculares, r_{ij} , determinadas experimentalmente por Kim et al.⁴.

Existen varios estudios publicados acerca de la asignación de las bandas vibracionales del trans-ácido fórmico y de su dímero⁴⁻¹². Estos estudios sirvieron de punto de partida para la asignación de las bandas de absorción correspondientes a las transiciones fundamentales. En general, los estudios previos sobre el espectro de esta molécula son incompletos y la información existente acerca de las bandas de absorción de sobretonos y de las bandas de combinación es escasa. En el presente estudio se analiza

exhaustivamente el espectro de absorción de las moléculas HCOOH y (HCOOH)₂ en el intervalo entre 1000 y 11000 cm⁻¹ que comprende la mayor parte de las transiciones fundamentales, los primeros sobretonos y algunas bandas de combinación.

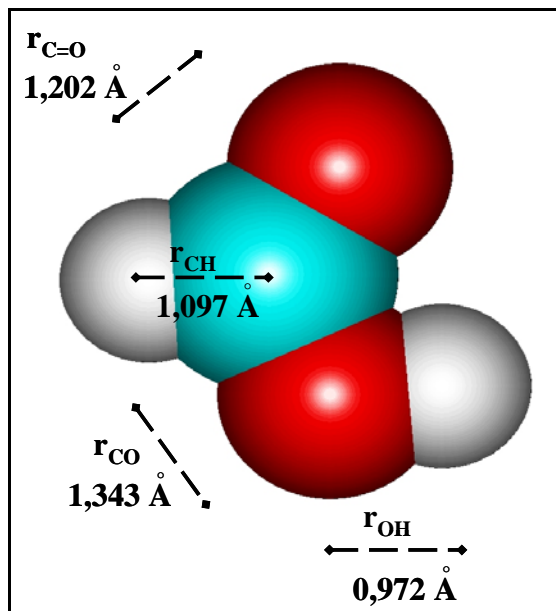


Figura 2.1 Modelo de la molécula HCOOH. Se detallan las distancias intramoleculares, r_{ij} , determinadas por Kim et al.⁴

Los espectros vibro-rotacionales se registraron con un espectrómetro FTIR de alta resolución. En una primera serie de experiencias se utilizaron celdas estancas, entre ellas, una celda multipaso que permitió obtener caminos de absorción de hasta 48 m y, en una segunda serie de experiencias, se acopló al espectrómetro FTIR un sistema de expansión supersónica FT-jet.

2.1 ESPECTROSCOPIA FTIR EN CELDAS ESTANCAS

En una primera serie de experiencias se llevó a cabo el estudio del espectro vibro-rotacional de las moléculas HCOOH y (HCOOH)₂ en celdas estancas de diferentes longitudes. La variación de la intensidad de las bandas de absorción correspondientes a las transiciones fundamentales y a sus sobretonos es muy amplia, por lo cual se varió la longitud de la celda de absorción a fin de obtener espectros bien definidos en cada caso.

La intensidad absorbida por una muestra de longitud l , sigue la ley de Lambert-Beer dada por la ecuación (1.31), según la cual la absorbancia, A , de la muestra es proporcional a la longitud l :

$$A = \log(I_i / I_t) = \frac{\alpha}{2,303} l \quad (2.1)$$

donde α es el coeficiente de absorción, I_i es la intensidad a la entrada de la celda que contiene a la muestra, e I_t es la intensidad transmitida por la misma. En los espectros que se muestran en este trabajo todos los valores de la absorbancia obtenidos se normalizaron con la longitud de la celda utilizada.

Como se describió en 1.1.6, las transiciones entre niveles de energía vibracional moleculares correspondientes a sobretonos, dan como resultado un espectro con bandas de absorción de intensidades uno o más órdenes de magnitud menores a las correspondientes a las transiciones fundamentales. Por este motivo en el estudio de los espectros de sobretonos, es común utilizar celdas de absorción con longitudes mucho mayores a las utilizadas en el estudio de las transiciones fundamentales. En el presente estudio la longitud de las celdas de absorción se varió desde 25 hasta 4800 cm.

2.1.1 Transiciones Fundamentales

La Figura 2.2 muestra un espectro de absorbancia de una muestra de 9,2 torr de t-HCOOH, en la región entre 2000 y 3500 cm⁻¹. El espectro de la Figura 2.2, se registró con un espectrómetro FTIR Bruker IFS120HR de alta resolución con el que se puede obtener una diferencia máxima de camino óptico, $b_{lmax} \approx 480$ cm. Esto, siguiendo la definición (1.33), da una resolución máxima de $1,87 \times 10^{-3}$ cm⁻¹. En condiciones experimentales típicas, los espejos de este interferómetro se mueven con una velocidad aproximada de 1,25 cm s⁻¹, resultando una velocidad óptica de 2,5 cm s⁻¹. Para realizar un espectro con máxima resolución se necesitan entonces tiempos del orden de los 3 minutos.

Para obtener un espectro como el de la Figura 2.2 se realizaron y promediaron 400 espectros a fin de reducir la relación señal ruido. En este caso se trabajó con una resolución espectral de 0,03 cm⁻¹, de manera que la experiencia llevó del orden de 8 horas de tiempo total.

En la Figura 2.2 se observan las bandas de absorción correspondientes a las transiciones fundamentales de los modos ν_{CH} y ν_{OH} en 2942 cm⁻¹ y 3570 cm⁻¹, respectivamente, así como la absorción correspondiente al primer sobretono del modo δ_{COH} centrada en 2196 cm⁻¹. En este último caso, se aprecia la estructura rotacional PQR, mientras que en la

absorción correspondiente al modo ν_{CH} no aparece la estructura rotacional relativa a la rama Q, y en la del modo ν_{OH} , la rama Q es menos intensa en general, que las ramas P y R, y es difícil de observar en la transición fundamental.

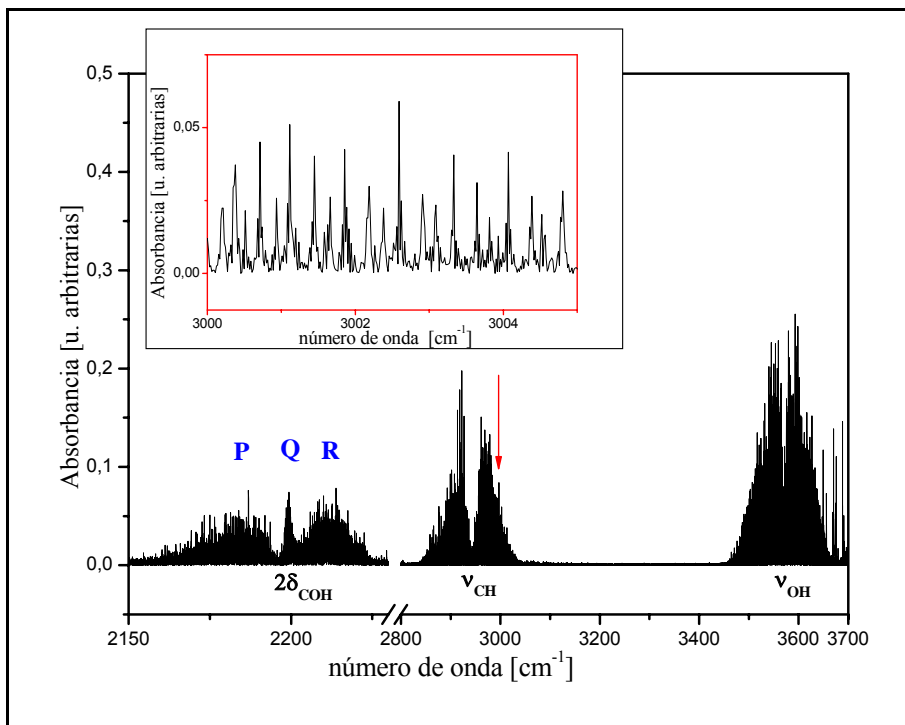


Figura 2.2 Espectro FTIR de absorción de la molécula de HCOOH en el intervalo entre 2150 y 3700 cm^{-1} . En azul se marca la estructura rotacional, P, Q y R, de la banda de absorción correspondiente al modo $2\delta_{\text{COH}}$. En rojo se marca la ampliación de la zona entre 3000 y 3005 cm^{-1} .

Se observa también en la Figura 2.2, una ampliación de la zona entre 3000 y 3005 cm^{-1} . Esta ampliación permite observar la resolución con la que se registró el espectro y la gran cantidad de líneas rotacionales dentro de la estructura de cada banda vibracional.

2.1.2 Espectroscopía de Sobretonos

En esta sección se presentan espectros de la molécula de ácido fórmico y de su dímero, realizados utilizando una celda de absorción multipaso, con una longitud de 240 cm. En una celda multipaso, el haz láser en uno de los brazos del interferómetro, es reflejado dentro de la celda varias veces a fin de obtener un camino óptico más largo. En las experiencias que se presentan en esta sección se utilizaron hasta 20 pasos dentro de la celda con lo que se obtienen longitudes de absorción de hasta 4800 cm.

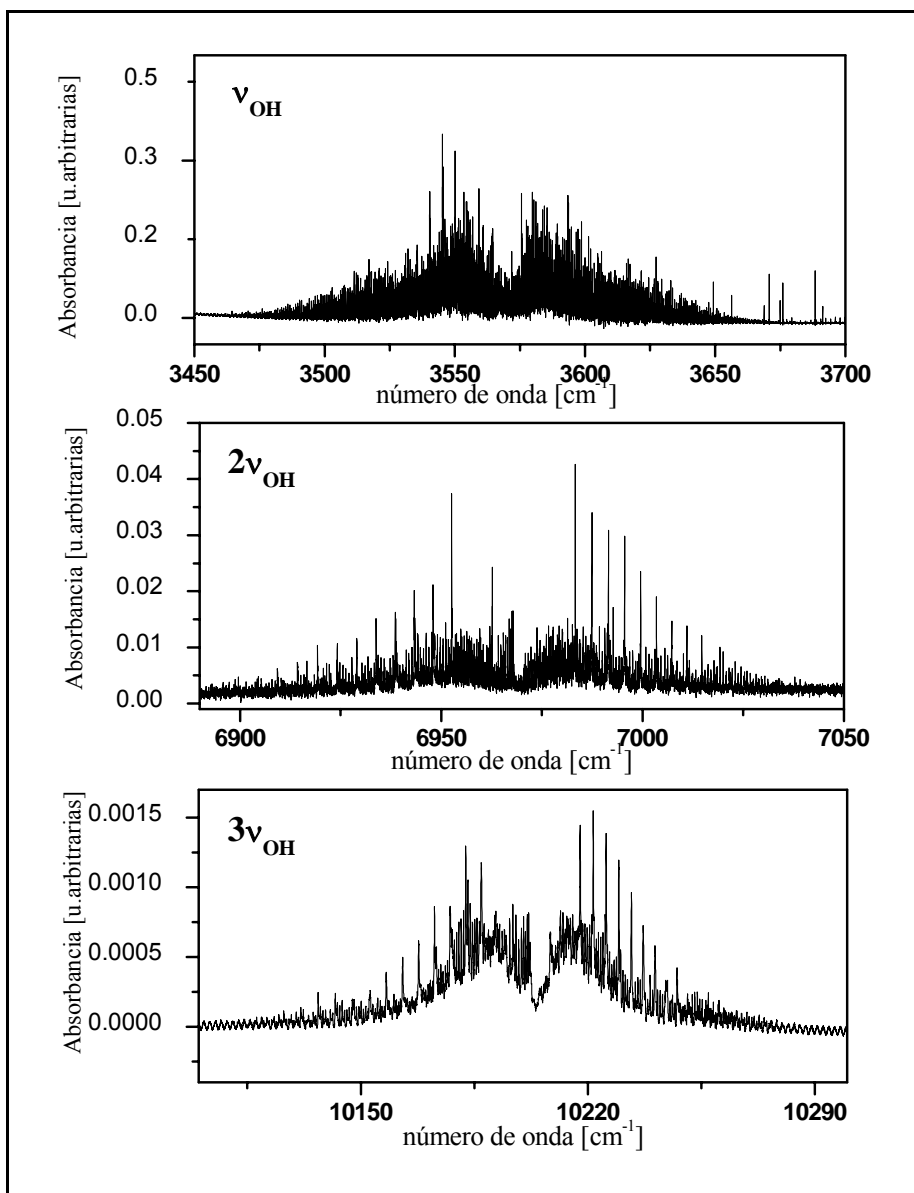


Figura 2.3. Espectros de los sobretonos del modo ν_{OH} de t-HCOOH

La Figura 2.3 muestra una serie de espectros referidos a la banda de absorción fundamental del modo ν_{OH} y a los sobretonos $2\nu_{OH}$ y $3\nu_{OH}$ de este modo, para la molécula t-HCOOH. En esta serie de sobretonos, se hace evidente el efecto de la anarmonicidad. Mientras que la transición fundamental, ν_{OH} , se centra en 3569 cm^{-1} , las bandas de absorción correspondientes a los subsiguientes sobretonos, $2\nu_{OH}$ y $3\nu_{OH}$, se centran en 6968 cm^{-1} y 10203 cm^{-1} , respectivamente. Estos valores son notablemente menores que los que corresponderían a dichos sobretonos en la aproximación armónica, $2 \times 3569\text{ cm}^{-1}$ y $3 \times 3569\text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

El origen de las bandas vibracionales se determina en los espectros como la posición de la línea central de la rama Q. Cuando la estructura rotacional no presenta rama Q, el origen de la banda vibracional se determina como el punto medio entre las ramas P y R. En la Figura 2.3, se observa también una mayor densidad de líneas rotacionales en la banda vibracional de la transición fundamental ν_{OH} respecto de las bandas de sobretonos. Esto se asocia a la superposición de la absorción del modo ν_{OH} con las absorciones correspondientes a otros modos de energías muy cercanas por ejemplo $2\nu_{C=O} \sim 3550 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{CH} + \delta_{OCO} \sim 3568 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_{CH} + \delta_{OH} \sim 3583 \text{ cm}^{-1}$.

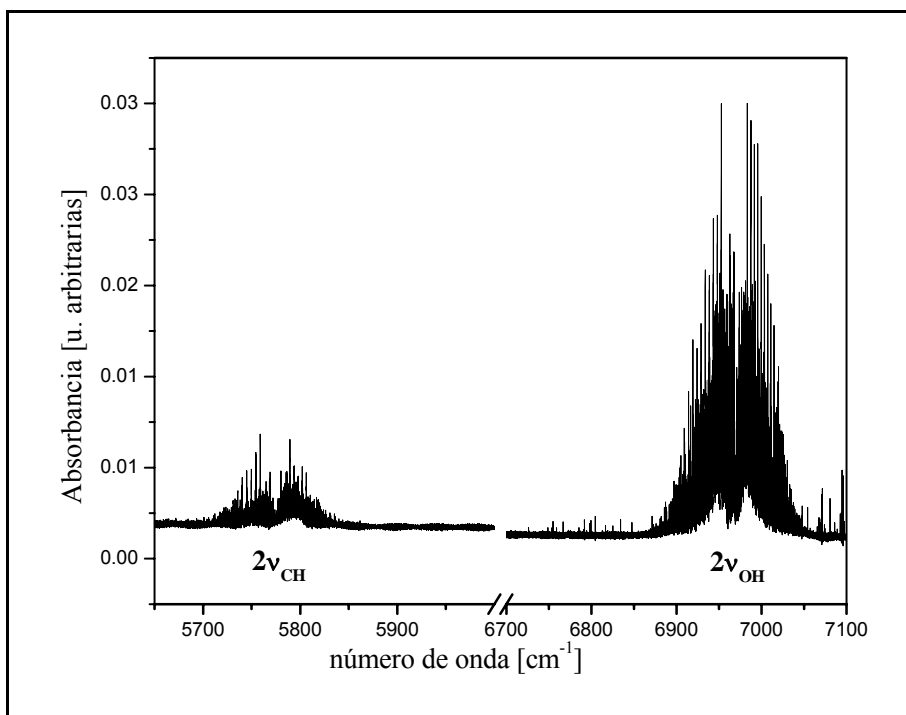


Figura 2.4. Comparación de las bandas de absorción de los modos $2\nu_{OH}$ y $2\nu_{CH}$.

La Figura 2.4 compara las bandas de absorción de los sobretonos de los modos $2\nu_{OH}$ y $2\nu_{CH}$. Es interesante destacar que el primer sobretono de la serie de $n\nu_{OH}$ es mucho más intenso que el de la serie $n\nu_{CH}$ lo cual indica que la contribución de la excitación del modo de estiramiento OH al momento dipolar inducido, es mayor que la contribución de la excitación del modo de estiramiento CH. Sin embargo, como se observa en la Figura 2.2, las intensidades de las bandas fundamentales de dichos modos parecerían ser del mismo orden. Esto puede explicarse teniendo en cuenta la superposición de modos de absorción en la región de 3550 cm^{-1} . Debido a esta superposición el número de moléculas que pueblan los diferentes niveles vibro-rotacionales en esta región se

distribuyen sobre los estados con energías cercanas. Como resultado la intensidad en la absorbancia, que es proporcional al número de moléculas en cada estado, se distribuye sobre todos los estados de energía similar y la intensidad observada en la transición fundamental ν_{OH} es menor que la se esperaría en el caso de no observarse superposición con otras transiciones.

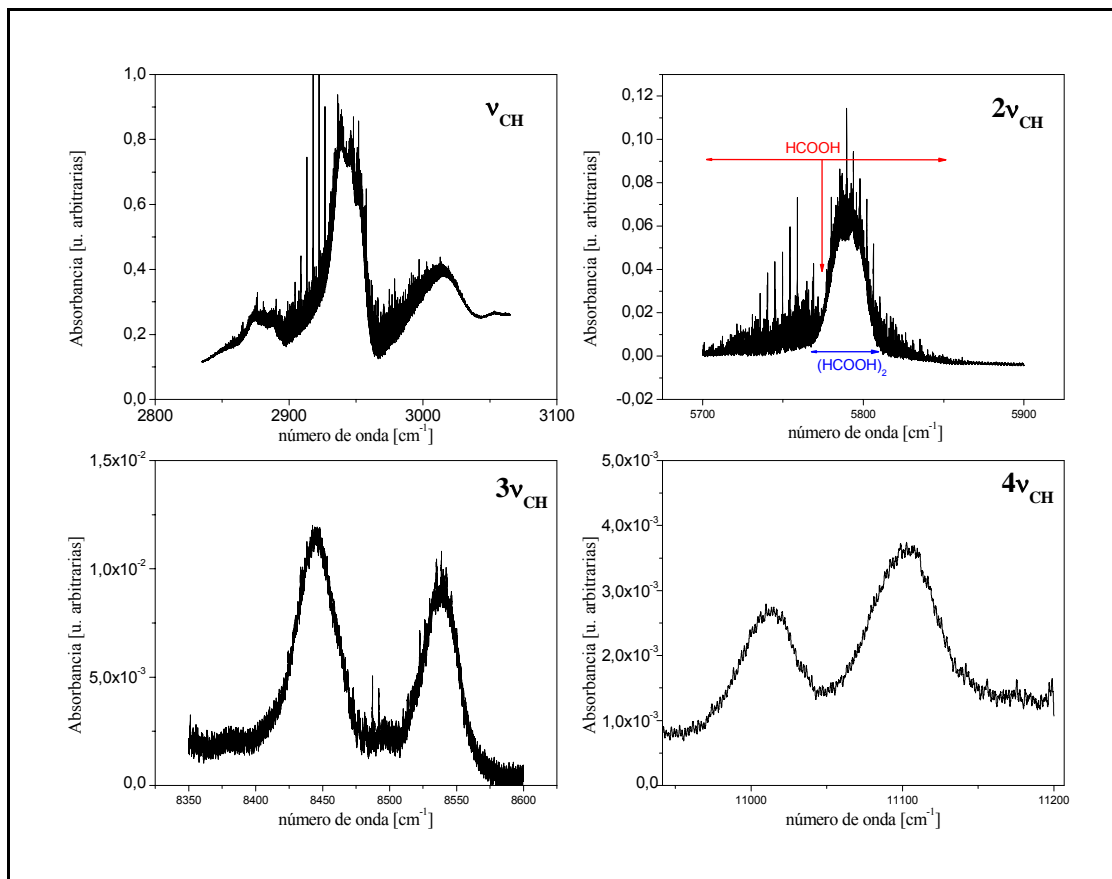


Figura 2.5. Serie de sobretonos del modo vibracional ν_{CH} . Se observan las contribuciones tanto de HCOOH como de $(HCOOH)_2$ en toda la serie, se muestra en azul y rojo en la banda $2\nu_{CH}$.

La Figura 2.5 muestra la serie de sobretonos de la vibración CH, $n\nu_{CH}$. Las condiciones de presión y longitud de la celda de absorción resultan en una inevitable alta contribución de la absorción del dímero de la molécula, $(HCOOH)_2$, y por lo tanto, en esta serie de sobretonos se superponen las bandas de absorción de ambas moléculas. Este efecto no se observa en la serie de sobretonos de la vibración OH debido a que la ligadura OH está directamente involucrada en la dimerización y, en consecuencia, en el dímero la frecuencia correspondiente a esta vibración presenta un corrimiento respecto de la del monómero.

2.1.3 Bandas de Combinación

La Figura 2.6 muestra el espectro de absorción de una muestra de 5 torr de HCOOH en la región entre 4000 y 5000 cm^{-1} registrado utilizando una longitud de absorción de 4800 cm con una resolución de 0,03 cm^{-1} .

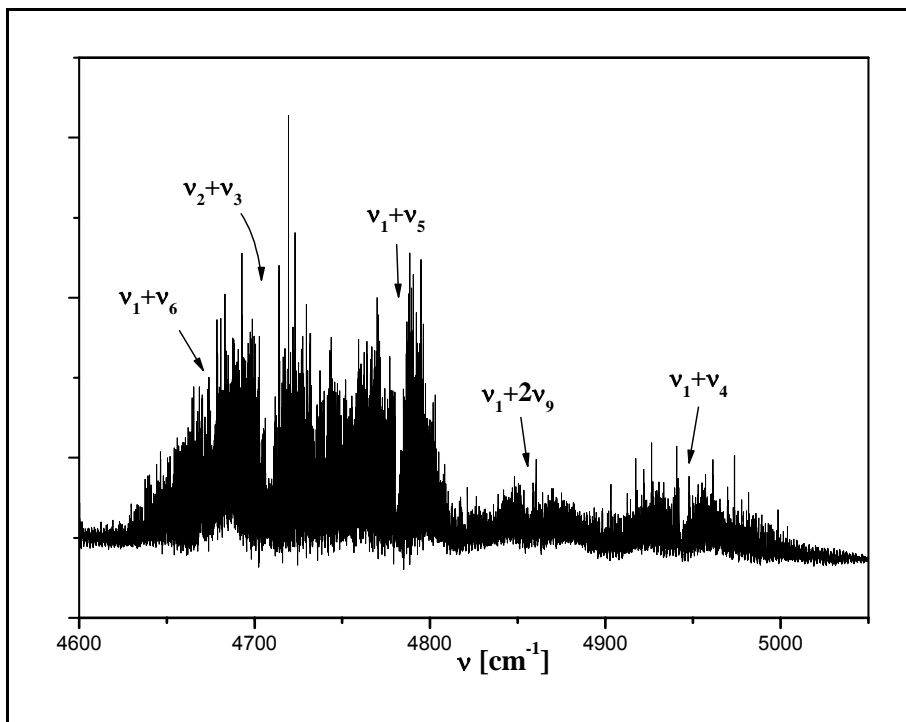


Figura 2.6 Espectro de absorción de una muestra de 5 torr de HCOOH en la región entre 4000 y 5000 cm^{-1} . La longitud de absorción es de 4800 cm y se utilizó una resolución de 0,03 cm^{-1} .

Se muestran las bandas de absorción correspondientes a distintas combinaciones de excitaciones fundamentales $\nu_i\nu_j + \nu_j\nu_i$ observadas y se denotan las correspondientes asignaciones realizadas. La asignación de las bandas de combinación permite completar el esquema de transiciones del cual se extraen las constantes de anarmonicidad x_{ij} . Estos valores permiten a su vez predecir el sucesivo corrimiento de las bandas de absorción de una molécula conforme crece la excitación.

2.1.4 Cálculo de las Constantes de Anarmonicidad x_{ij}

Los niveles de energía vibracional en la región infrarroja del espectro se expresan usualmente en unidades de número de onda, cm^{-1} y, se notan $G(\nu_1, \dots)$. El estado de menor energía o fundamental, $G(0, \dots, 0)$, corresponde al dado por la ecuación (1.16) considerando todos los números cuánticos ν_i , nulos:

$$G(0, \dots, 0) = \sum_i \frac{1}{2} \omega_i + \sum_{ij} \frac{1}{4} x_{ij} + \dots \quad (2.2)$$

Las bandas de absorción fundamentales en un espectro, corresponden a las transiciones entre el estado de menor energía y el estado asociado a la excitación de un solo modo normal, $\nu_i = 1$. Las bandas de absorción correspondientes a las series de sobretonos de un modo normal, estarán dadas de manera análoga por la diferencia de energía entre un estado excitado con $\nu_i > 1$ y el estado fundamental:

$$\begin{aligned} G(0, \dots, \nu_i, \dots, 0) - G(0, \dots, 0) &= G_0(0, \dots, \nu_i, \dots, 0) \\ &= \sum_i \nu_i \omega_i + \sum_{i,j} x_{ij} [\nu_i \nu_j + \frac{1}{2}(\nu_i + \nu_j)] + \dots = \nu_i \omega_i + x_{ii} \nu_i + x_{ii} \nu_i^2 + (\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} x_{ij}) \nu_i + \dots \\ &= (\omega_i + x_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} x_{ij}) \nu_i + x_{ii} \nu_i^2 + \dots = \tilde{\omega}_i^0 \nu_i + x_{ii} \nu_i^2 + \dots \end{aligned} \quad (2.3)$$

donde $\tilde{\omega}_i^0$ se define como:

$$\tilde{\omega}_i^0 = \omega_i + x_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} x_{ij} \quad (2.4)$$

y se utilizó la notación $G_0(0, \dots, l, \dots, 0)$ para designar a la diferencia entre un estado excitado $G(\nu_l, \dots)$ y el estado $G(0, \dots, 0)$.

A partir de las series de sobretonos, es posible determinar las constantes de anarmonicidad x_{ii} . Si en la ecuación (2.3), se desprecian los términos de orden mayor a 2, las series de sobretonos pueden expresarse como:

$$\frac{G_0(0, \dots, \nu_i, \dots, 0)}{\nu_i} = \tilde{\omega}_i^0 + x_{ii} \nu_i \quad (2.5)$$

En las Figuras 2.7 a) y b), se grafican los valores experimentales de $G_0(0, \dots, \nu_i, \dots, 0)/\nu_i$ obtenidos para las series de sobretonos ν_{OH} y ν_{CH} , respectivamente. En las mismas se observa el ajuste, con el método de cuadrados mínimos, de la ecuación (2.5). De este ajuste se extraen las constantes $\tilde{\omega}_1^0$, $\tilde{\omega}_2^0$, x_{11} y x_{22} .

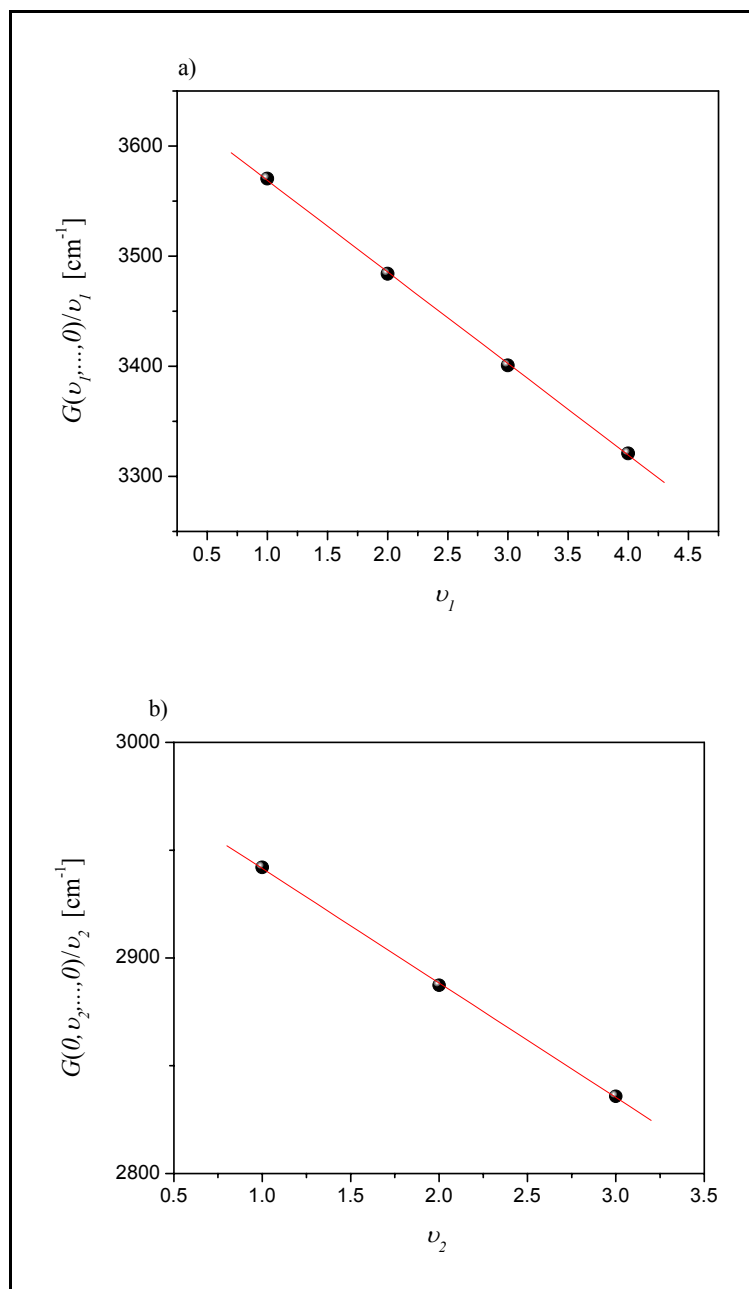


Figura 2.7 a) y b) $G(0, \dots, v_i, \dots, 0)/v_i$ vs. v_i para las series de sobretonos ν_{OH} y ν_{CH} , respectivamente.

En las bandas de combinación, la transición se produce desde el estado fundamental a un estado con números cuánticos $v_i \neq 0$, $v_j \neq 0$, etc. Mediante un procedimiento análogo al utilizado para obtener la ecuación (2.3) y, usando la misma notación, se obtiene la expresión para la energía de una banda de combinación:

$$\begin{aligned}
 G(0, \dots, v_i, v_j, \dots) - G(0, \dots, 0) &= \\
 &= G_0(v_i \nu_i + v_j \nu_j + \dots) = \tilde{\omega}_i^0 + \tilde{\omega}_j^0 + x_{ii} \nu_i^2 + x_{jj} \nu_j^2 + x_{ij} \nu_i \nu_j + \dots
 \end{aligned}
 \tag{2.6}$$

Conociendo las constantes x_{ii} y $\tilde{\omega}_i^0$, las constantes x_{ij} con $i \neq j$ se calculan a partir de la ecuación (2.6), considerando los términos hasta segundo orden como en el caso de las series de sobretonos. Se utiliza también la notación $\tilde{\nu}_0 = G_0(\nu_i \nu_i + \nu_j \nu_j + \dots)$.

La Tabla 1.1 muestra la lista de las 62 bandas de absorción observadas en las experiencias realizadas en el presente trabajo, 32 de las cuales no han sido informadas con anterioridad en la literatura, y se listan a su vez las asignaciones correspondientes a 58 de ellas y, en la Tabla 1.2 se presentan las constantes de anarmonicidad obtenidas a partir del análisis de estas bandas.

Tabla 1.1 Asignación de las bandas de absorción en el espectro de t-HCOOH.

$\tilde{\nu}_0$ [cm ⁻¹]	Banda	$\tilde{\nu}_0$ [cm ⁻¹]	Banda	$\tilde{\nu}_0$ [cm ⁻¹]	Banda
626,16 ^a	ν_7	2876,6 ^g	$\nu_3 + \nu_6$	4941,8 ^f	$\nu_1 + \nu_4$
640,72 ^e	ν_9	2942,06 ^b	ν_2	5274,4 ^g	$3\nu_3$
1033,47 ^d	ν_8	3057 ^g	$2\nu_9 + \nu_3$	5343,4 ^f	$\nu_1 + \nu_3$
1104,85 ^d	ν_6	3106,5 ^g	$\nu_4 + \nu_6 + \nu_7$	5592 ^g	$\nu_2 + 2\nu_4$
1223 ^{g1}	ν_5	3152,3 ^g	$\nu_3 + \nu_4$	5774,59 ^f	$2\nu_2$
1255 ^g	$2\nu_7$	3275 ^g	$3\nu_6$	6439,6 ^g	$\nu_2 + 2\nu_3$
1306,2 ^g	$2\nu_9$	3570,5 ^a	ν_1	6507,4 ^f	$\nu_1 + \nu_2$
1380 ^{g1}	ν_4	3826 ^g	$2\nu_4 + \nu_6$	6773 ^g	$2\nu_2 + \nu_8$
1776,83 ^c	ν_3	3963,6 ^g	$\nu_2 + \nu_8$	6968,25 ^f	$2\nu_1$
1847,8 ^f	$\nu_5 + \nu_7$	4043,4 ^f	$\nu_2 + \nu_6$	7124,1 ^f	$2\nu_2 + \nu_4$
1931,1 ^g	$3\nu_7$	4192 ^g	$\nu_1 + \nu_7$	7584 ^f	$2\nu_1 + \nu_7$
2132 ^g	$\nu_6 + \nu_8$	4209 ^f	$\nu_1 + \nu_9$	7606,6 ^g	$2\nu_1 + \nu_9$
2196,3 ^g	$2\nu_6$	4242 ^g		8065,2 ^f	$2\nu_1 + \nu_6$
2298,6 ^g	$\nu_5 + \nu_6$	4300 ^g	$\nu_2 + \nu_4$	8167 ^f	$2\nu_1 + \nu_8$
2338 ^g		4450 ^g		8336,38 ^g	$2\nu_1 + \nu_4$
2376 ^g	$\nu_3 + \nu_7$	4515,2 ^g	$2\nu_4 + \nu_3$	8453,87 ^f	$2\nu_2 + 2\nu_4$
2400,2 ^g	$2\nu_5$	4600 ^g	$\nu_1 + \nu_8$	8507,56 ^f	$3\nu_2$
2504 ^g	$\nu_4 + \nu_6$	4670,4 ^f	$\nu_1 + \nu_6$	8741 ^g	$2\nu_1 + \nu_3$
2600 ^g	$\nu_4 + \nu_5$	4708 ^f	$\nu_2 + \nu_3$	10202,81 ^f	$3\nu_1$
2745 ^g	$2\nu_4$	4779,9 ^f	$\nu_1 + \nu_5$	13284,08 ^f	$4\nu_1$
2803 ^f	$\nu_3 + \nu_8$	4857 ^f	$\nu_1 + 2\nu_9$		

g: banda no informada con anterioridad en la literatura

^aHurtmans et. al¹⁹ ^bTakami et. al²⁰ ^cWeber et. al²¹ ^dBumgarner et. al²² ^ePerrin et. al²³
^fMorita et. al²⁴ ^{g,g1}este trabajo.

Tabla 1.2 Constantes efectivas de anarmonicidad en cm⁻¹.

$\tilde{\omega}_1^0 = 3660,1$	$x_{11} = -81,54$	$x_{12} = -1,8$	$x_{34} = -2,3$
$\tilde{\omega}_2^0 = 2992,9$	$x_{22} = -52,4$	$x_{13} = -1,2$	$x_{36} = -2,6$
$\tilde{\omega}_3^0 = 1786,1$	$x_{33} = -9,3$	$x_{14} = -3,6$	$x_{37} = -13,5$
$\tilde{\omega}_4^0 = 1387,5$	$x_{44} = -7,5$	$x_{15} = -6,1$	$x_{38} = -3,4$
$\tilde{\omega}_5^0 = 1245,9$	$x_{55} = -22,9$	$x_{16} = -1,8$	$x_{45} = -1,5$
$\tilde{\omega}_6^0 = 1111,4$	$x_{66} = -6,6$	$x_{18} = -1$	$x_{68} = -3$
$\tilde{\nu}_7^0 = 626,2$		$x_{23} = -5,4$	
$\tilde{\nu}_8^0 = 1033$		$x_{26} = -1,8$	
$\tilde{\nu}_9^0 = 640,7$		$x_{28} = -5,7$	

2.2 ESPECTROSCOPIA FT-JET

El esquema de niveles de energía de la molécula (HCOOH)₂ es un esquema más complejo que el de su monómero HCOOH debido al mayor número de grados de libertad del dímero. El número de modos normales de esta molécula es $3 \times 10 - 6 = 24$ y las frecuencias correspondientes a las transiciones fundamentales se muestran en la Tabla 1.3. Se observa que la diferencia de energía entre el modo de vibración más bajo, el modo de torsión ν_{16} , y el más alto, el modo de estiramiento ν_2 , es grande y, como resultado de esto, las bandas de combinación se agrupan alrededor de las bandas de mayor energía. Por ejemplo, las frecuencias vibracionales de los niveles correspondientes a las bandas $\nu_2 \pm n\nu_{16}$ se agruparán en un entorno de la frecuencia del modo ν_2 . Este efecto es en gran parte responsable del ensanchamiento de las bandas de absorción en las moléculas con gran número de átomos.

Como se explicó en 1.2.3, si en la fase inicial de una expansión supersónica el número de colisiones experimentado por las moléculas del gas es suficiente, se completará la relajación rotacional de las mismas. De manera que, en una expansión supersónica de (HCOOH)₂ se esperaría que las intensidades de los modos de torsión correspondientes a la rotación de los dos grupos CO₂ alrededor del eje internuclear C-C se redujesen considerablemente en razón del "enfriamiento" de las moléculas.

Tabla 1.3 Modos normales de vibración de la molécula (HCOOH)₂.

$\tilde{\nu}_0(\text{cm}^{-1}) \text{ exp.}$	Asignación-simetría			$\tilde{\nu}_0(\text{cm}^{-1}) \text{ exp.}$	Asignación-simetría		
<i>nr.</i>	ν_1	O-H	A_g	1050 ^b	ν_{13}	$\delta(\text{C-H}), \text{ op}$	A_u
2949 ^a	ν_2	C-H	A_g	922 ^d	ν_{14}	$\delta(\text{O-H}), \text{ op}$	A_u
1670 ^a	ν_3	C=O	A_g	168,47 ^c	ν_{15}	$\gamma(\text{O-H...O}), \text{ op}$	A_u
1415 ^a	ν_4	C-O-H	A_g	69,2 ^c	ν_{16}	Torsion	A_u
1375 ^a	ν_5	H-C-O	A_g	3084 ^d	ν_{17}	O-H	B_u
1214 ^a	ν_6	C-O	A_g	2938,5 ^d	ν_{18}	C-H	B_u
677 ^a	ν_7	O-C=O	A_g	1746 ^d	ν_{19}	C=O	B_u
<i>nr.</i>	ν_8	O...O	A_g	1454 ^d	ν_{20}	C-O-H	B_u
137 ^a	ν_9	O-H...O, <i>ip</i>	A_g	1364 ^d	ν_{21}	H-C-O	B_u
1060 ^a	ν_{10}	$\delta(\text{C-H}), \text{ op}$	B_g	1218 ^d	ν_{22}	C-O	B_u
<i>nr.</i>	ν_{11}	$\delta(\text{O-H}), \text{ op}$	B_g	698 ^c	ν_{23}	O-C=O	B_u
230 ^a	ν_{12}	O-H...O, <i>op</i>	B_g	268 ^c	ν_{24}	$\nu(\text{O-H...O})$	B_u

nr. Banda no reportada en la literatura; *ip*, plegamiento en el plano; *op*, plegamiento fuera del plano; torsión, rotación de los dos grupos CO₂ alrededor del eje internuclear C-C. ^a Bertie et. al.¹⁴, ^b Millikan et al.¹⁵, ^c Georges et. al.²⁵, ^d este trabajo. La simetría sigue la notación de Shoenflies¹.

2.2.1 Caracterización de la Geometría de la Expansión

En el presente trabajo se utilizó un sistema de múltiples orificios para realizar la expansión del gas. Dicho sistema consiste en un reservorio separado de la cámara de expansión por una serie de orificios de 400 μm de diámetro practicados mecánicamente en una placa de aluminio 21 cm de largo.

La geometría de la expansión a través de un sistema de múltiples orificios es más compleja que la geometría que se muestra en la Figura 1.5 de 1.2.3. A fin de visualizar y caracterizar la estructura de la expansión resultante del sistema de múltiples orificios utilizado en el presente trabajo se implementó la técnica de fluorescencia inducida por láser.

La Figura 2.8 muestra la foto de una experiencia típica realizada con dicho sistema. Se llevó a cabo la expansión de una mezcla de NO₂ y Ar en partes iguales, y se utilizó un láser de Ar⁺, con una longitud de onda de emisión de 488 nm, para inducir la fluorescencia de la molécula de NO₂. La molécula de NO₂ tiene bandas de absorción entre 300 y 500 nm y cuando es irradiada en esta región la misma se excita al estado electrónico A²B₂ desde el cual decae al estado electrónico fundamental, X²A₁^{17,18}, emitiendo fluorescencia.

Las condiciones de trabajo utilizadas fueron $T = 300 \text{ }^\circ\text{K}$, $P_0 = 750 \text{ torr}$, $P_r = 375 \text{ mtorr}$. El haz del láser se hizo incidir paralelo a la hilera de orificios a 6mm de distancia de los

mismos, es decir $\delta_{\text{láser}} = 15$. En esta experiencia el tiempo necesario para que una molécula de NO₂ atravesase la zona de silencio era del orden de 10 μs , mientras que la vida media de NO₂ excitado es del orden de 20 μs , de manera que la fluorescencia de NO₂ permitía visualizar completamente la estructura de la expansión.

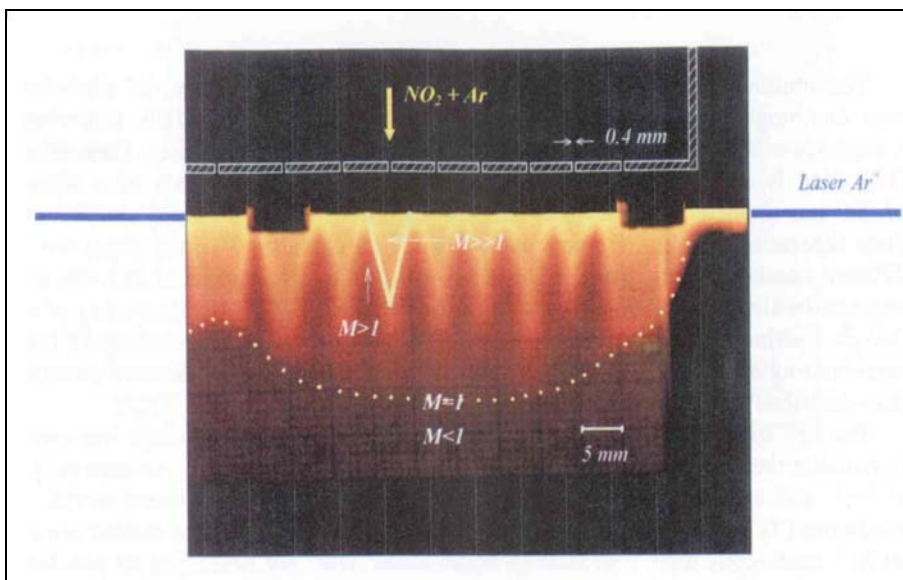


Figura 2.8. Foto de una expansión de una mezcla de NO₂ + Ar a través de un arreglo de múltiples orificios. La geometría de la expansión puede visualizarse debido a la fluorescencia de NO₂ inducida por un láser de Ar¹⁸.

En la Figura 2.8, pueden observarse distintas zonas bien separadas. Las zonas más luminosas, en forma de triángulos en amarillo, conforman las zonas de silencio que contienen el gas enfriado con $M \gg 1$. Esta forma de triángulo es diferente de la forma de barril que aparece en el caso de un solo orificio. Esta diferencia puede explicarse a partir de considerar dos sistemas de ondas de choque vecinos que se cruzan de manera tal que la superposición de las regiones de cada uno define un nuevo sistema oblicuo como el de la Figura 2.8. Puede observarse también, más allá de los vértices de los triángulos amarillos, una línea tenue que se extiende desde un extremo al otro de la figura y que aparece marcada artificialmente con línea punteada sobre la foto. Esta línea marca el final de la zona de fluorescencia de NO₂ y se interpreta como la onda de choque normal al eje, definida como el disco de Mach en el caso de un solo orificio.

2.2.2 Espectroscopia FT-jet de HCOOH

Se llevó a cabo la expansión supersónica de una mezcla de HCOOH en Ar utilizando el sistema de expansión de orificios múltiples descrito en 1.2.3. En condiciones de alta presión y baja temperatura la molécula dimeriza fácilmente. Esto sucede durante el régimen colisional en las primeras etapas de la expansión. De acuerdo a lo detallado en 1.2.3, para que la expansión sea eficiente y se observe una simplificación significativa del espectro de absorción, la diferencia entre las presiones del reservorio y de la cámara de expansión debe ser muy alta para lo cual la mezcla debe estar a alta presión en el reservorio. El ácido fórmico tiene una presión de vapor relativamente baja a temperatura ambiente $P_{293K}^V \approx 30$ torr y a presiones más altas se vuelve líquido. Para superar esta limitación experimental se utilizó un sistema de inyección de la muestra con control de temperatura. Aumentando la temperatura de inyección, se obtiene una presión de vapor más alta.

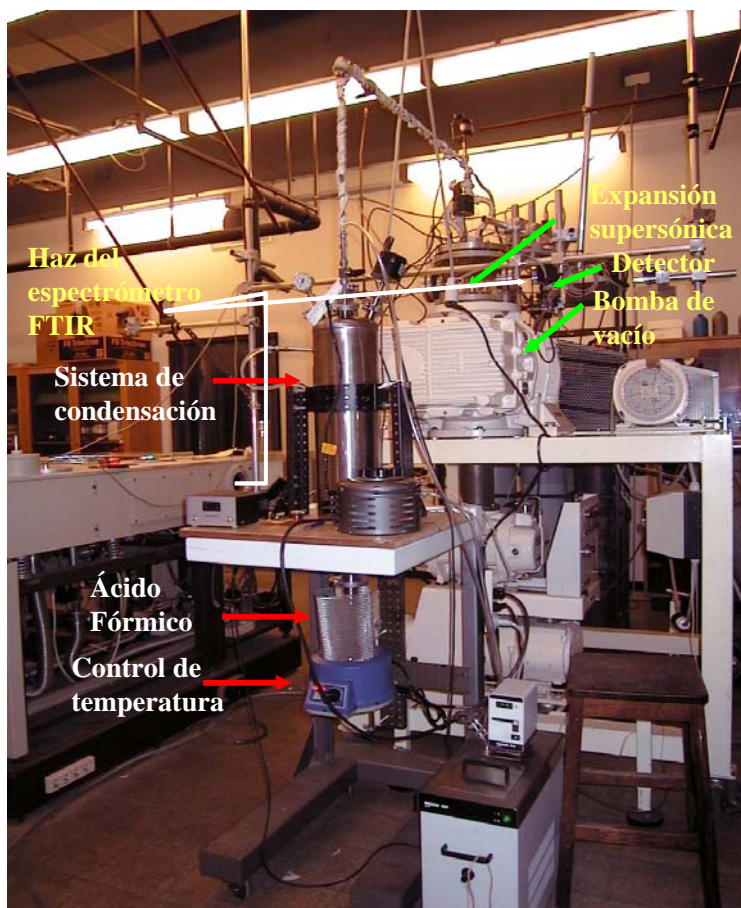


Figura 2.9. Fotografía de la disposición experimental utilizada en el sistema FT-Jet con sistema de inyección de HCOOH en condiciones de alta presión.

Se implementó el sistema de inyección diseñado por Georges et al.¹⁸ en el cual el gas portador, Ar en este caso, mediante un controlador de flujo fluye a través de la muestra de HCOOH líquido contenida en un recipiente de vidrio, inmerso en un baño de agua a una temperatura aproximada de 323 °K. La mezcla de gas con el vapor de HCOOH pasa luego a través de un intercambiador térmico con una superficie de intercambio de 0,4 m² mantenido a 288 °K mediante circulación de agua. Como resultado un exceso del vapor de HCOOH es re-condensado y la mezcla gaseosa que abandona el condensador se incorpora a un flujo primario de gas portador y se expande a través de un sistema de múltiples orificios a la cámara de expansión. La Figura 2.9 muestra una foto de la disposición experimental utilizada.

En la Figura 2.10, se muestran dos espectros de transmitancia del dímero del ácido fórmico en la región entre 2500 y 2850 cm⁻¹ obtenidos en diferentes condiciones experimentales.

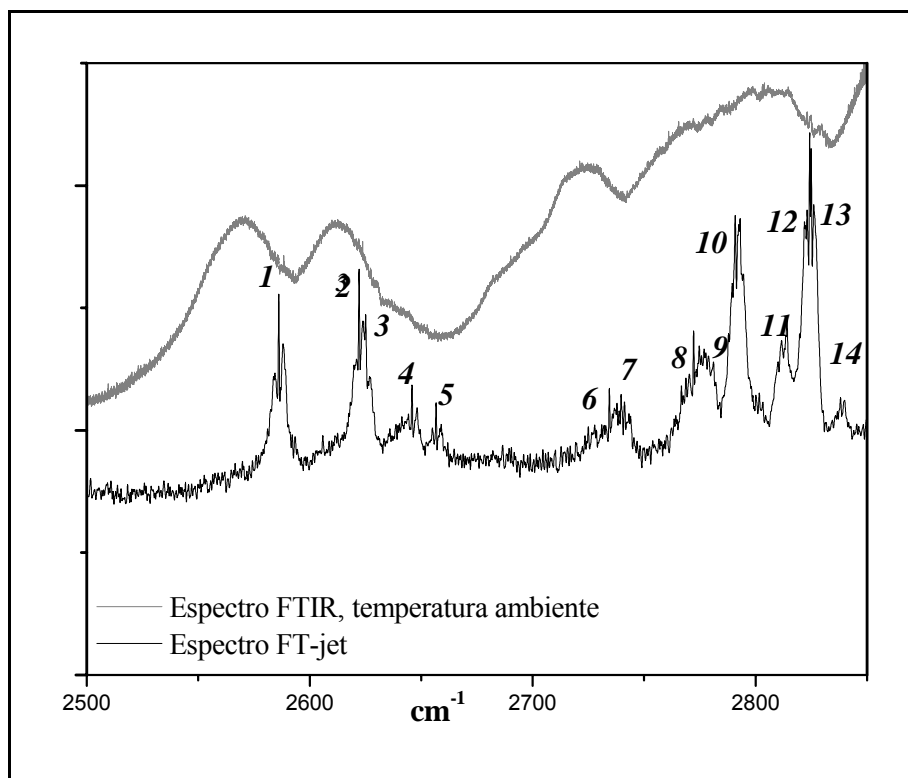


Figura 2.10. Comparación de dos espectros de (HCOOH)₂ obtenidos a temperatura ambiente, en gris, y en un sistema FT-jet, en negro, en el intervalo 2500–2850 cm⁻¹. Los números corresponden a las bandas listadas en la Tabla 1.4.

El espectro superior en la Figura 2.10, en gris, se registró con un espectrómetro FTIR con una resolución de 0,03 cm⁻¹ utilizando una celda estanca de 21,1 cm de longitud con una presión de 3,75 torr de ácido fórmico puro a una temperatura de 283 °K.

El espectro inferior Figura 2.10, en negro, se registró con el sistema FT-jet con el mecanismo de inyección descrito anteriormente. Las presiones en el reservorio y en la cámara de expansión fueron de 255 torr y 0,049 torr, respectivamente, y la expansión se realizó a través del esquema de múltiples orificios descrito en 2.2.1. Se utilizó una resolución más baja, 0,5 cm⁻¹, debido a las limitaciones temporales de la experiencia impuestas por la cantidad de muestra necesaria. Este espectro se obtuvo promediando 1000 interferogramas registrados en el intervalo 1850 cm⁻¹ – 3750 cm⁻¹. En la figura sólo se muestra el intervalo 2500 cm⁻¹ – 2850 cm⁻¹ y en la misma se numeran las bandas de absorción identificadas las cuales se listan en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4. Bandas de absorción observadas en el espectro FT-jet (HOOH)₂.

$\tilde{\nu}_0$ (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}_0$ (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}_0$ (cm ⁻¹)
1934,5	2814,2 (11)	3016,2
1922,2	2823,2 (12)	3028
2135,1	2824,3/2824,9(13)	3049
2373,4	2838,6 (14)	3063
2435,1	2878,2	3084,3
2586,34 (1)	2883	3095,7
2622,1(2) /2625,1(3)	2885,9	3103
2645,9 (4)	2897	3127
2656,6 (5)	2917,8	3139
2728,6 (6)	2938,5	3158
2734,4 (7)	2948,5	3180
2766,6 (8)	2950,4	3211
2772,2 (9)	2974,8	3257
2791,5/2792,5 (10)	2995	3391,7

() números que se corresponden con la Figura 2.10. Las bandas muy próximas se listan en la misma celda

En algunos casos, en las condiciones de la expansión, aparece definida una estructura rotacional simple como la que se observa en las bandas marcadas con los números 1, 4, 5 y 14. La comparación de los dos espectros de la Figura 2.10, muestra que en el espectro FT-jet el origen de las bandas se corre hacia el azul respecto del registrado a temperatura ambiente. Este efecto se debe fundamentalmente a la relajación de varios modos de excitación de la molécula, principalmente los de torsión, producida por las condiciones de la expansión. Esto evidencia en los espectros FT-jet, no sólo la

simplificación de la estructura de una banda de absorción sino también la mayor exactitud en la determinación del origen de la misma.

2.3 CONCLUSIONES

En este capítulo se presentó el estudio experimental del espectro de absorción de las moléculas HCOOH y (HCOOH)₂. Para ello se utilizó un espectrómetro FTIR de alta resolución acoplado a celdas estancas o a un sistema de expansión supersónica.

En el caso de la molécula HCOOH se reportaron un total de 62 bandas de absorción 32 de las cuales no habían sido reportadas anteriormente en la literatura. Se estudiaron en particular la serie de sobretonos de los modos vibracionales ν_{OH} y ν_{CH} . En la serie de sobretonos de la transición ν_{OH} se encontró una disminución de la intensidad de la transición fundamental debido a la superposición de la misma con bandas combinación en la misma región de energía. En la serie de transiciones ν_{CH} se observó superposición entre las bandas que corresponden a HCOOH y a (HCOOH)₂, este efecto no se observó en la serie ν_{OH} debido a que el enlace OH está directamente involucrado en la dimerización y, por lo tanto, las bandas de absorción se corren notablemente respecto de las del monómero. A partir del análisis de los espectros vibro-rotacionales registrados, teniendo en cuenta tanto las series de sobretonos como las bandas de combinación, se calcularon las constantes de anarmonicidad.

Se implementó la técnica FT-jet incorporando al espectrómetro FTIR un sistema de expansión supersónica de orificios múltiples. Se caracterizó la estructura de la expansión de este sistema a través de la fluorescencia inducida por un láser de Ar⁺ en una muestra de NO₂ y Ar.

La técnica FT-jet se utilizó en el análisis del espectro de la molécula (HCOOH)₂ lo que permitió observar con mejor resolución la estructura rotacional de las bandas de absorción registradas, en particular, en el caso de los modos ν_{CH} y ν_{OH} se precisó con mayor exactitud el origen de estas transiciones.

Referencias

1. P.F Bernath. "Spectra of Atoms and Molecules". Oxford University Press. New York (1995).
2. A.K. Petrov, E.N. Chesnokov, S.R. Gorelik, Yu.N. Molin, K.D. Straub, E. Szarmes, J.M.J. Madey. "Isotope selective multiphoton dissociation of formic acid and

nitromethane by a free electron laser". FEL and its Applications in Asia, Ionics Publishing Co., Tokyo, 1996.

3. F.J. Lovas. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 21 (1992) 181.
4. Y. Kim. *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 1522.
5. M. Pettersson, J. Lundell, L. Khriachtchev, M. Rasanen. *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 11715.
6. A. Almennigen, O. Bastiansen, T. Motzfeldt, *Acta Chem. Scand.* 23 (1969) 2848.
7. S.H. Bauer, R.M. Badger. *J. Chem. Phys.* 5 (1937) 852.
8. J.K. Wilmhurst. *J. Chem. Phys.* 25 (1956) 478.
9. R.C. Millikan, K.S. Pitzer. *J. Chem. Phys.* 27 (1957) 1305.
10. T. Miyazawa, K.S. Pitzer. *J. Chem. Phys.* 30 (1959) 1076.
11. K. Nakamoto, S. Kishida. *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 1554.
12. R.L. Redington. *J. Mol. Spectrosc.* 65 (1977) 171.
13. G.M.R.S. Luiz, A. Scalabrin, D. Pereira. *Inf. Phys. Tech.* 38 (1997) 45.
14. J.E. Bertie, K.H. Michaelian. *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 886.
15. R. Jost, J. Nygard, A. Pasinski, and A. Delon. *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 1287.
16. R. E. Smalley, L. Wharton, D.H. Levy. *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 4977.
17. R. Georges, G. Durry, M. Bach, R. Petrisse, R. Jost, M. Herman. *Chem. Phys. Lett.* 246 (1995) 601.
18. M. Herman, R. Georges, M. Hepp, D. Hurtmans. *Int. Rev. Phys. Chem.* 19 (2000).
19. D. Hurtmans, F. Herregodts, M. Herman, J. Lievin, A. A. Kachanov and A. Campargue. *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 1535.
20. M. Takami and K. Shimoda. *Jpn. Appl. Phys.* 13 (1974) 1699.
21. W. H. Weber and P. D. Maker. *J. Mol. Spectrosc.* 121 (1987) 243.
22. R. E. Bumgarner, J. I. Choe, S. G. Kukolich, R. J. Butcher. *J. Mol. Spectrosc.* 132 (1988) 261.
23. A. Perrin, J. M. Flaud, J. Vander Auwera, M. Herman, B. Bakri and J. Demaison. *J. Mol. Spectrosc.* 216 (2002) 203.
24. H. Morita and S. Nagakura. *J. Mol. Spectrosc.* 41 (1972) 54.
25. R. Georges, M. Freytes, D. Hurtmans, I. Kleiner, J. Vander Auwera and M. Herman. *Chem. Phys.* 305 (2004) 187.

3. DISOCIACIÓN MULTIFOTÓNICA IR

La disociación multifotónica infrarroja (DMFIR) es un proceso de absorción secuencial de fotones IR que le permite a una molécula acumular una cantidad de energía mayor que la energía de disociación y, por ende, disociarse. En este proceso, una molécula poliatómica en su estado electrónico fundamental se encuentra bajo la acción del campo de un láser IR intenso de frecuencia resonante con una frecuencia de absorción de la misma. El proceso de DMFIR, esquematizado en la Figura 2.1, se describe como una serie de pasos consecutivos de excitación a través de diferentes zonas de energía⁵⁻⁷:

Zona I. Primeros niveles vibracionales: La excitación de la molécula a través de esta región de energía es un proceso resonante. Al incidir un fotón de frecuencia coincidente con la de una dada transición vibro-rotacional de la molécula, dará lugar a una secuencia de transiciones vibro-rotacionales desde el nivel superior de dicha transición. Esta secuencia estará limitada a unos pocos niveles debido a la baja densidad de niveles vibro-rotacionales de esta región. Como consecuencia de la anarmonicidad de los niveles vibracionales se produce una rápida desintonización entre la frecuencia de excitación y las de las transiciones de los sucesivos niveles vibracionales. Transiciones desde distintos niveles rotacionales de los diferentes niveles vibracionales de la molécula, o el ensanchamiento de la transición por la potencia del láser, pueden compensar parcialmente esta desintonización anarmónica. Sin embargo, en promedio, la sección eficaz de absorción en la zona 1 es generalmente baja y la excitación a través de esta región de energía es el proceso limitante de la DMFIR.

Zona II. Niveles vibracionales altamente excitados o cuasi-continuo vibracional: Esta región de energía vibracional alta está caracterizada por una gran densidad de niveles, de manera que para una dada una frecuencia de excitación, siempre existirá una transición vibracional posible. Una vez que la molécula alcanza esta región de energía, puede acumular energía comparable con la energía de disociación si la fluencia de

irradiación es lo suficientemente alta y la relajación de la energía absorbida es más lenta que la velocidad de la excitación.

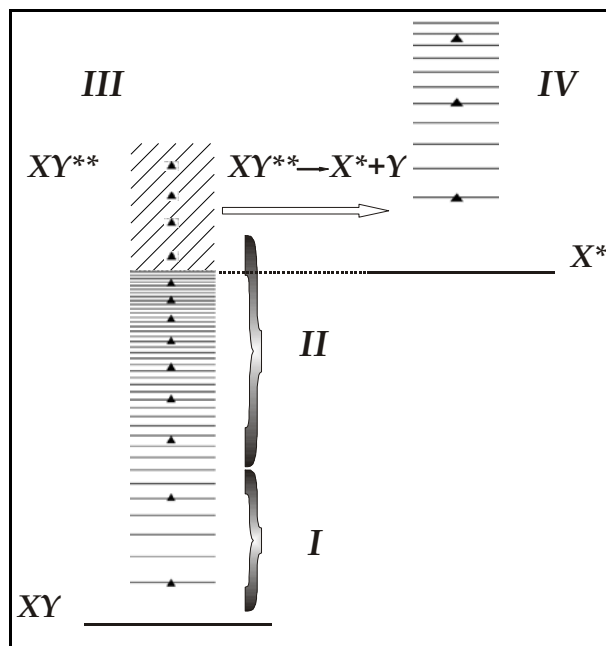


Figura 2.1 Esquema de DMFIR, para una molécula poliatómica XY que se disocia en fragmentos X e Y. El símbolo * denota un estado excitado.

Zona III. Disociación de la molécula excitada por encima del límite de disociación: Si la energía vibracional (E_{vib}) acumulada por la molécula excede la energía de disociación, D , que es la energía necesaria para romper el enlace más débil D_0 , la molécula puede fragmentarse. La velocidad de disociación depende del nivel de excitación molecular. Si la energía vibracional se localiza sobre el enlace D_0 , la disociación ocurrirá muy rápidamente, en un tiempo del orden de un período de vibración. Por otro lado, si la energía está distribuida entre los diferentes grados de libertad vibracionales, tomará un tiempo más largo que un período de vibración para que se acumule en D_0 . Este tiempo disminuye conforme el exceso de energía ($E_{vib}-D$) aumenta. Para que una molécula se disocie durante el pulso de excitación láser, la velocidad de disociación debe ser mayor que la inversa de la duración del pulso. Para que esto suceda la energía absorbida deberá ser mayor que el valor de los datos termoquímicos reportados.

Por otro lado, si la molécula puede experimentar colisiones, la disociación de la misma competirá con la relajación por colisiones. De manera que, para que la DMFIR sea

efectiva, la disociación debe ocurrir más rápido que esta relajación. A presiones más altas será necesario un exceso de energía mayor.

Zona IV. Excitación multifotónica de los fragmentos de la disociación: Cuando uno de los fragmentos producidos en la disociación es, a su vez, una molécula poliatómica, puede adquirir excitación MF si tiene modos de vibración resonantes con la frecuencia de excitación o si se formó con energía vibracional suficiente como para ubicarse en el cuasi-continuo vibracional.

3.1 PRIMEROS NIVELES VIBRACIONALES

3.1.1 Rol de la Intensidad de Excitación en los Primeros Niveles Vibracionales

La intensidad de la radiación IR, esencial para que una molécula pase a través de la región de los primeros niveles vibracionales, zona I, depende substancialmente del tipo de molécula. El grado de anarmonicidad, el número de subniveles rotacionales asociados a cada nivel vibracional y el límite del cuasi-continuo vibracional depende del tipo de molécula.

Para las moléculas triatómicas, por ejemplo, el corrimiento anarmónico es grande, el número de subniveles rotacionales de cada nivel vibracional es chico y el límite del cuasi-continuo vibracional, E_{qc} , está muy cerca de la energía de disociación D . Para la excitación multifotónica de estas moléculas se necesita un campo IR muy intenso. Solamente en escasos experimentos en los cuales se utilizaron densidades de energía muy altas se observó disociación multifotónica IR de moléculas triatómicas.

En el otro extremo están las moléculas poliatómicas complejas, para las cuales el corrimiento anarmónico es moderado, el número de subniveles rotacionales de cada nivel vibracional es muy grande y el límite del cuasi-continuo vibracional se encuentra muy bajo, cercano al primer nivel vibracional. En este caso es posible excitar a las moléculas desde el nivel superior de la transición resonante al cuasicontinuo, y la intensidad del campo IR necesario es muy baja.

La mayoría de las moléculas poliatómicas de interés se encuentran entre estos dos casos extremos. Desafortunadamente es imposible dar una descripción universal para la excitación de las moléculas en la zona I, ya que tal excitación depende de la estructura vibro-rotacional de cada molécula particular. En general, la mayoría de los estudios realizados en esta región ha sido experimental. No obstante esta limitación, pueden

hacerse algunas consideraciones generales sobre la excitación multifotónica, MF, en esta región.

Para que una fracción considerable de moléculas distribuida inicialmente en los primeros niveles vibracionales se vea afectada efectivamente en la excitación MF en la zona I y alcance el cuasi-continuo vibracional, zona II, la radiación del láser debe cumplir con al menos dos condiciones: a) La frecuencia de la radiación (ω) debe coincidir con una banda de absorción vibracional de las moléculas; b) La intensidad de la radiación debe exceder un valor umbral, $P(I)$:

$$P > P(I) \quad (3.1)$$

El valor de $P(I)$ depende fuertemente del tipo de molécula, de la cercanía de la frecuencia de la radiación IR respecto de la frecuencia de excitación MF, ω , y de la fracción de moléculas que debe alcanzar el cuasi-continuo vibracional.

3.1.2 Carácter no-Saturable de la Absorción MF en la Zona I

Desde las primeras experiencias de absorción MF^{4,5}, se observó que la relación entre el número de fotones promedio absorbido, \bar{n} , en un volumen irradiado y la intensidad, P , es continua y casi lineal. Esto implica un incremento gradual del nivel medio de la excitación vibracional conforme aumenta la intensidad P . La saturación de la absorción se da para $\bar{n} \gg 1$, a causa de la disociación de las moléculas que alcanzan la zona III para estos valores de la intensidad.

Para valores pequeños de la intensidad, P , \bar{n} crece linealmente hasta que la transición $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$ se satura. Luego, debido a la ausencia de una resonancia exacta de la frecuencia de irradiación, ω , con las sucesivas transiciones $\nu = 1 \rightarrow \nu = 2 \rightarrow \dots \rightarrow \nu = E/\omega$, la absorción MF decae, y la dependencia de \bar{n} de la intensidad deja de ser lineal. Este régimen no lineal está limitado por la intensidad $P = P(I)$ que compensa la desintonización de las sucesivas transiciones. Por lo tanto, en la región $P < P(I)$ la dependencia $\bar{n}(P)$ es no-lineal como se muestra en la Figura 3.2.

Experimentalmente no siempre se observan los efectos no-lineales en la dependencia del número de fotones promedio absorbido de la intensidad P . Esto se explica a partir de la espectroscopía de la molécula en cuestión. Debido a la distribución de las moléculas en los subniveles rotacionales de cada nivel vibracional, para una fracción de las

moléculas la frecuencia de radiación presenta una resonancia exacta en toda la secuencia de niveles vibracionales hasta alcanzar rápidamente la zona II. Para la fracción restante, la resonancia no es exacta y se necesitan intensidades considerables para alcanzar la zona II. La dependencia del número de fotones promedio absorbido de la intensidad P observada es la suma de las contribuciones de todos los grupos posibles de moléculas que tienen diferentes desintonizaciones en la zona I y, en valor medio, la curva $\bar{n}(P)$ se suaviza como se muestra en la Figura 3.2, zonas II y III.

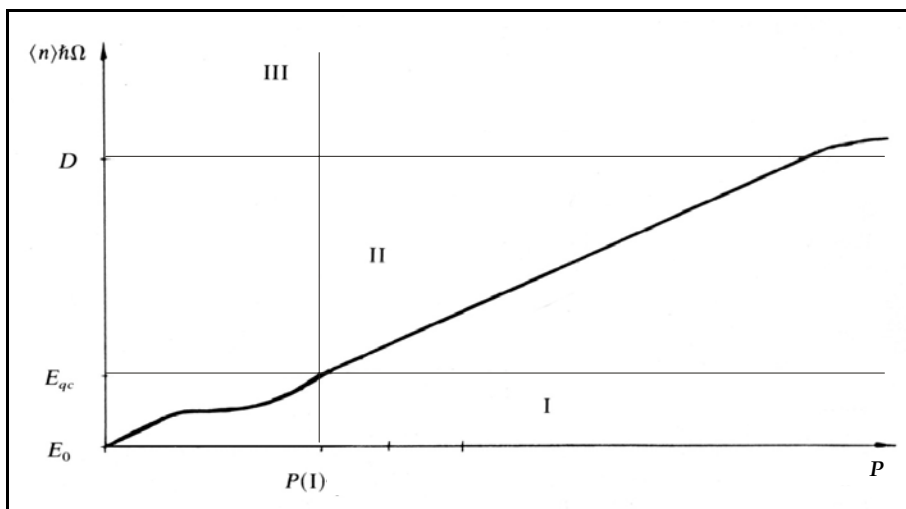


Figura 3.2 Dependencia simplificada de la dependencia del nivel de excitación de la intensidad de la irradiación².

3.1.3 Carácter Resonante de la Absorción MF

La curva del número de fotones absorbidos en función de la frecuencia de irradiación se conoce como espectro de absorción MF. Este espectro tiene un carácter resonante bien pronunciado. Las principales características del espectro de absorción MF encontradas experimentalmente son^{4,6-9}: alta sensibilidad a la intensidad de la radiación, ensanchamiento y corrimiento al rojo con el incremento de la intensidad y, en un cierto intervalo de intensidades, formación de distintas resonancias muy estrechas, es decir, formación de estructuras en el espectro de absorción MF.

El corrimiento al rojo y el ensanchamiento de las bandas de absorción con el incremento de la intensidad se puede explicar cualitativamente teniendo en cuenta la anarmonicidad de los niveles vibracionales. Cuando la intensidad de la radiación se incrementa, se incrementa también el aporte a la absorción MF de transiciones entre estados vibracionales excitados. Como las transiciones entre niveles vibracionales altos se corren hacia longitudes de onda mayores debido a la anarmonicidad, un incremento en

la absorción de fotones va acompañado de un corrimiento al rojo y de un ensanchamiento del espectro.

Las estructuras en el espectro de absorción MF, en algunos casos, están ligadas a la distribución de las moléculas en diferentes niveles vibracionales. Esta distribución de las moléculas complica el espectro de absorción MF ya que existen muchos caminos de excitación posibles. En otro casos, la estructura está ligada nuevamente a la anarmonicidad de los niveles vibracionales. Por ejemplo, la molécula OsO₄ irradiada a temperatura ambiente con un láser de CO₂ resonante con el modo ν_3 , presenta para $P < 30 \text{ kW/cm}^2$ tres picos de absorción MF¹⁰. La separación entre estos picos coincide con el corrimiento debido a la anarmonicidad medido para el modo ν_3 , $2x_{33} = 5.98 \text{ cm}^{-1}$. Al aumentar la intensidad de la radiación, la posición de los picos no varía pero el contraste se reduce, y la banda de absorción MF se ensancha.

3.1.4 Fracción de Moléculas Excitadas

Para intensidades de radiación bajas, cuando la excitación MF de los niveles vibracionales no es aún dominante, el campo monocromático IR, en ausencia de relajación rotacional, interactúa sólo con una pequeña fracción de moléculas distribuida en los subniveles rotacionales J , para los cuales la transición $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$ es posible por su resonancia con la frecuencia de irradiación, ω . La población térmica de estos niveles determina el número máximo de moléculas, N_f , que puede ser excitado al nivel $\nu = 1$. Este efecto se conoce como cuello de botella rotacional.

Experimentalmente se encontró¹¹ que la fracción de moléculas excitada en el proceso de absorción MF, q , es muy superior a la fracción de moléculas que interactúa con un campo IR en el límite lineal, N_f , es decir, $q \gg N_f$. En condiciones típicas de excitación MF, las moléculas forman dos conjuntos: el conjunto de moléculas altamente excitadas, q , y el conjunto, $(1-q)$, formado por las moléculas que no participan de la excitación MF y que pueblan los niveles vibracionales más bajos. De manera que la función de distribución de la energía después de la excitación MF se puede aproximar por:

$$F(E_{vib}) = qF_c(E_{vib}) + (1-q)F_f(E_{vib}) \quad (3.2)$$

donde F_c y F_f , representan las distribuciones de las moléculas en los niveles vibracionales más altos o moléculas calientes y más bajos o moléculas frías, respectivamente.

La fracción de moléculas excitadas, q , está relacionada directamente con el efecto de cuello de botella rotacional, y es fuertemente dependiente tanto de la intensidad como de la frecuencia de la excitación. En condiciones de alta intensidad de irradiación, dado que el ensanchamiento por potencia de la radiación compensa la desintonización por anarmonicidad, casi todas las moléculas participan de la excitación MF, es decir $q \approx 1$ ¹¹.

3.2 EXCITACIÓN MF EN EL CUASICONTINUO VIBRACIONAL

3.2.1 Rol de la Fluencia de Excitación en el Cuasi-Continuo Vibracional

En la región del cuasicontinuo vibracional, zona II, no se necesita un campo IR de gran intensidad para compensar la desintonización entre la frecuencia de excitación, ω , y la frecuencia de la transición vibracional. Esta región de energía vibracional alta está caracterizada por una gran densidad de niveles, de manera que para una dada frecuencia de excitación, siempre existirá una transición vibracional posible. En este sentido, la zona II es universal y se puede describir en términos de la sección eficaz de absorción, $\sigma(\omega, E_{vib})$.

La absorción IR de las moléculas excitadas en la zona II se reduce al calentamiento vibracional de toda la molécula. Para que dicho calentamiento vibracional sea suficientemente alto y alcance energías cercanas a la de disociación, $E_{vib} \approx D$, es necesario un nivel de absorción muy alto en el cuasi-continuo vibracional¹². En el caso de una molécula aislada, en el cual no hay pérdida de energía, esto significa que la fluencia o energía por unidad de área de la radiación, ϕ , de frecuencia ω , debe ser mayor que la fluencia absorbida por la molécula expresada en términos de la energía de un fotón de frecuencia ω , y la sección eficaz de absorción de la misma, es decir:

$$\phi \geq \phi_{cc}(II) \cong \frac{\hbar\omega}{\sigma(\omega)} \quad (3.3)$$

En el caso de la excitación MF debe cumplirse una condición más rígida, ya que en general el número de fotones absorbidos, \bar{n} , para llegar al cuasi-continuo vibracional es

tal que $\bar{n} \approx D/\hbar\omega \gg 1$, debe reemplazarse entonces $\hbar\omega$ en la expresión (3.3) por el valor $\bar{n}\hbar\omega$:

$$\phi \geq \frac{\bar{n}\hbar\omega}{\sigma(\omega)} = \frac{D}{\sigma(\omega)} = \phi(II) \quad (3.4)$$

La excitación de las moléculas poliatómicas en la zona II, no depende de la intensidad de la radiación sino de la fluencia. La condición (3.4) da, a su vez, una estimación del parámetro crítico $\phi(II)$. Esta estimación es cualitativa dado que no tiene en cuenta la variación de la sección eficaz de absorción, $\sigma(\omega, E_{vib})$, a medida que las moléculas son excitadas.

Dado que la excitación MF de las moléculas en las zonas I y II, está gobernada por diferentes parámetros, la intensidad P en la zona I y la fluencia ϕ en la zona II, ambas condiciones, $P > P(I)$ y $\phi > \phi(II)$, deben cumplirse simultáneamente para que las moléculas involucradas en el proceso de DMFIR, alcancen energías suficientes para disociarse.

En condiciones no-colisionales, es posible observar la excitación de las moléculas debida solamente a la absorción MF, para lo cual es necesario que el tiempo de exposición de las mismas a la radiación, τ_p , sea menor que el tiempo en el que las moléculas permanecen sin efectuar colisiones, τ_c . En la mayoría de los experimentos hechos a presiones debajo de 1 Torr, se tiene $\tau_c \sim 10^{-6}$ s. En la práctica se utilizan láseres pulsados, con pulsos cuya duración, τ_p , es menor a 10^{-7} s. En estos casos, el parámetro $\phi(II)$, determina una intensidad superior a $P(I)$ por lo que la condición en la zona I se satisface automáticamente, es decir:

$$P = \phi(II) / \tau_p \gg P(I) \quad (3.5)$$

Esto significa que en experimentos de este tipo la absorción en el cuasi-continuo vibracional es el proceso limitante en la excitación MF.

Por el contrario, en experiencias con τ_c mayores, por ejemplo en experiencias a presiones muy bajas, la condición (3.5) se revierte:

$$\phi(II) / \tau_p \ll P(I) \quad (3.6)$$

y, en este tipo de experimentos, el proceso limitante es la absorción en la zona I. Una excepción a esta regla es el caso de las moléculas con un número muy grande de grados de libertad para las cuales el cuasi-continuo vibracional decae al nivel vibracional $\nu = 1$, en cuyo caso la limitación en intensidad, debida principalmente a la desintonización de los sucesivos niveles vibracionales con la frecuencia de radiación, desaparece.

3.2.2 Espectro de Absorción MF en el Cuasi-Continuo Vibracional

El número de fotones absorbidos en función de la frecuencia de excitación, $\bar{n}(\omega)$, depende de la sección eficaz de absorción MF tanto en la zona I como en la zona II. A fin de diferenciar la absorción en las dos zonas, Ambartzumian et al.¹³ realizaron experimentos de absorción MF de moléculas irradiándolas simultáneamente con dos fuentes de frecuencias diferentes: la primera, con frecuencia resonante con las transiciones desde la zona I a la zona II, ω_1 , e intensidad suficientemente baja como para no producir disociación y, la segunda, con frecuencia ω_2 desintonizada de ω_1 , e intensidad suficiente para disociar las moléculas. En estos experimentos se encontró que la dependencia de la sección eficaz de absorción de la frecuencia, $\sigma(\omega, E_{vib})$, se puede describir a través de una función lorentziana:

$$\sigma_{cc}(\omega_2, E_{vib}) = \sigma(E_{vib}) \frac{1}{\pi} \frac{\delta(E_{vib})}{[\omega_2 - \nu_{\max}(E_{vib})]^2 + \delta^2(E_{vib})} \quad (3.7)$$

donde $\nu_{\max}(E_{vib})$ y $\delta(E_{vib})$ describen la frecuencia central y el semi-ancho de la banda de absorción con energía E_{vib} , respectivamente.

La Figura 3.3, muestra esquemáticamente la evolución del semi-ancho de la banda de absorción, $\delta(E_{vib})$, o de la sección eficaz de absorción, $\sigma(\omega, E_{vib})$ en dicha experiencia. El número de fotones absorbidos, $\bar{n}(\omega)$ resulta de la superposición sucesiva de estos espectros de absorción conforme E_{vib} crece. Se observa que el máximo de la función se corre continuamente al rojo al aumentar E_{vib} . Este efecto relaciona la disminución en el crecimiento de \bar{n} al aumentar la fluencia de irradiación con el corrimiento al rojo de la absorción, por lo que la dependencia $\bar{n}(\phi)$ es más débil que la dependencia lineal esperada, como se mostró en 2.1.2.

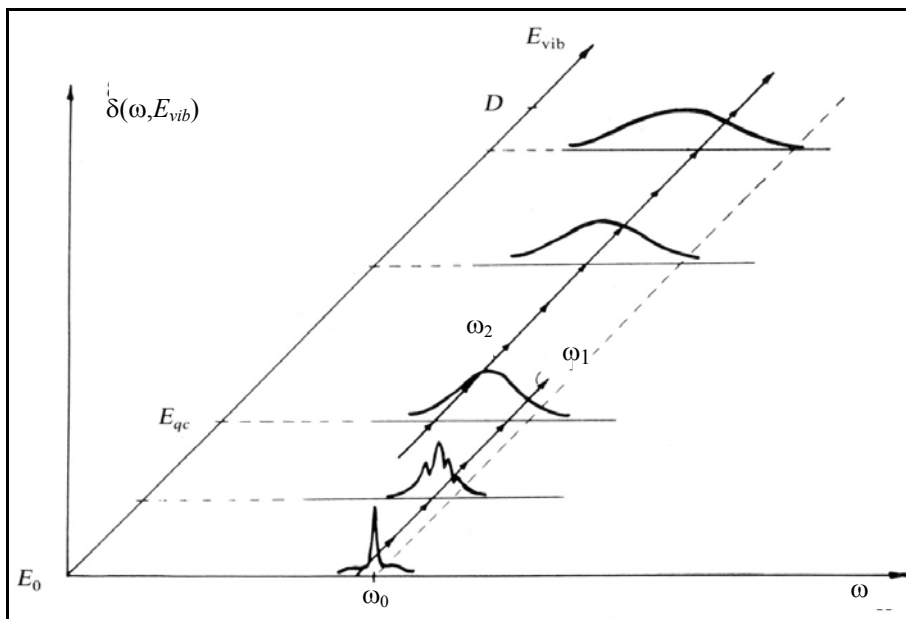


Figura 3.3. Evolución cualitativa del espectro de absorción multifotónica de una molécula en el cuasi-continuo vibracional².

3.2.3 Distribución de la Energía Vibracional en la Excitación MF

Distribución intermolecular. En un conjunto de moléculas poliatómicas en un campo IR intenso la distribución de energía vibracional intermolecular se encuentra necesariamente fuera del equilibrio debido a la formación de los conjuntos de moléculas “calientes” y “frías” descritos por la ecuación (3.2). Es posible reducir la distribución de energía a un solo conjunto. Por un lado, en el caso de utilizar pulsos cortos de gran intensidad, $P \gg P(I)$, es posible excitar a todas las moléculas a la zona II, es decir $q = 1$. Otra opción es agregar un gas monoatómico no reactivo. Las colisiones entre las moléculas y los átomos del gas no reactivo inducirán una fuerte relajación rotacional de las moléculas excitadas, sin producir variaciones de la energía vibracional de las mismas, ya que la probabilidad de producir cambios de energía rotacional en este tipo de colisiones es más alta que la de producir cambios de energía vibracional. De esta manera se elimina el efecto de cuello de botella rotacional y, posteriormente, las colisiones entre las moléculas “frías” y las “calientes” darán por resultado un intercambio de energía vibracional formando un solo conjunto caracterizado por un nivel de excitación intermedio al de ambos conjuntos.

Distribución intramolecular. Dos procesos contribuyen a la distribución de energía en las moléculas en la zona II: a) las transiciones inducidas por la radiación láser y b) la transferencia de energía vibracional intramolecular por interacción entre modos

vibracionales de cada molécula. En presencia de colisiones, particularmente después del pulso de excitación, se espera una distribución de Boltzmann para las moléculas en la zona II. Experimentalmente se observaron distribuciones un poco más angostas que la de Boltzmann caracterizadas por una cola con un rápido decaimiento exponencial². El primer efecto está relacionado con la desintonización de la radiación por la anarmonicidad de los niveles vibracionales en la zona II. Esto produce una disminución de la sección eficaz de absorción y, por tanto, una compresión de la distribución de energía vibracional en la zona II. La diferencia entre la cola de la distribución observada y la de Boltzmann está relacionada con que el decaimiento de la distribución, en muchos casos se extiende más allá del límite de disociación. Esta diferencia se manifiesta en la dependencia de la eficiencia de la disociación de la energía absorbida.

Régimen estocástico de la energía vibracional. En la región de los primeros niveles vibracionales, la función de onda vibracional de una molécula poliatómica se describe en la aproximación armónica como una superposición de las funciones de onda de los modos normales de vibración, como se observó en el capítulo 1. Al aumentar la energía vibracional, la densidad de niveles y la anarmonicidad crecen y, la separación del movimiento vibracional en modos individuales pierde sentido. Si inicialmente se excita un modo vibracional, al aumentar la energía en dicho modo se produce una rápida transferencia de energía a los otros modos y el movimiento vibracional de la molécula se vuelve entonces estocástico. La energía a la cual empieza el régimen estocástico es la que define la zona del cuasi-continuo vibracional.

3.3 EXCITACIÓN POR ENCIMA DEL LÍMITE DE DISOCIACIÓN

3.3.1 Carácter Umbral de la Eficiencia de Disociación

Experimentalmente se encuentra que la probabilidad de disociación de una molécula excitada por un pulso de radiación IR presenta un salto para un determinado valor de la fluencia, $\phi = \phi^*$. Para valores de la fluencia por debajo de ϕ^* , el número de moléculas disociadas es muy bajo mientras que para fluencias mayores éste crece muy rápidamente con ϕ .

En condiciones experimentales usuales, la fluencia $\phi(II)$, que asegura la promoción de las moléculas de la zona II a la zona III, se alcanza con intensidades $P \gg P(I)$ suficientes para que un gran número de moléculas en la zona I alcance la zona II. Las

moléculas excitadas en estas condiciones tienen una distribución de energía $F(E_{vib})$ caracterizada por un fuerte decaimiento exponencial⁵ hacia la zona de más altas energías y por un valor de energía media, $\langle E_{vib} \rangle$, proporcional a la fluencia ϕ .

Para valores de fluencia por debajo de ϕ^* , solamente un pequeño número de moléculas que se encuentra en cola de la distribución de energía alcanza la zona III. A medida que ϕ crece este número aumenta exponencialmente según el resto de la distribución va alcanzando la zona III. Este crecimiento exponencial da la idea de un umbral en la fluencia para el cual la disociación se vuelve apreciable.

3.4 CONCLUSIONES

Se presentó en este capítulo una introducción a la teoría del proceso de disociación multifotónica IR, DMFIR. Se describe la DMFIR a través de un esquema, en el cual un conjunto de moléculas poliatómicas, expuestas a un campo de radiación intenso, absorben fotones secuencialmente, acumulando de esta manera energía suficiente para disociarse.

Se mostró que en la secuencia de absorción, las moléculas pasan por cuatro regiones bien definidas que se relacionan con el esquema de niveles de energía de las mismas. A partir de la descripción de cada una de estas regiones y de la forma en que afectan a la eficiencia final de la disociación se explicó el carácter resonante del proceso de DMFIR del cual es responsable la absorción de la radiación en los niveles de la zona I, o zona de los primeros niveles vibracionales. Se explicó también la dependencia de la excitación de la fluencia y de la intensidad de la radiación. Se mostró que si bien la intensidad de la radiación es el factor limitante de la absorción en la zona I, en la zona II o zona cuasi-continua la limitación al proceso se origina en la fluencia y, que las condiciones que deben cumplir los valores de la fluencia de irradiación, para que el proceso sea apreciable, son mucho más fuertes que las condiciones que deben cumplir los valores de la intensidad de irradiación.

Finalmente, se describió en forma cualitativa la distribución de energía resultante de las moléculas excitadas y se explicaron brevemente los procesos de intercambio de energía tanto intramoleculares como intermoleculares que afectan directamente al proceso. De este análisis se concluye la posibilidad de usar gases no reactivos para disminuir el efecto de cuello de botella rotacional.

Referencias

1. S. Letokhov. "Nonlinear Laser Chemistry. Multiple-Photon Excitation". Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg. New York. (1983).
2. N. Bagratashvili, V. S. Letokhov, A. A. Makarov, E. A. Ryabov. "Multiple Photon Laser Photophysics and Photochemistry". Harwood Academic Publishers. Chur. London. Paris. New York (1985).
3. V.S. Letokhov. "Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules". Ed. C.D. Cantrell. Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg. New York. (1986).
4. V. N. Bagratashvili, I. N. Knyazev, V. S. Letokhov, V. V. Lobko. *Optics Comm.* 18 (1976) 525.
5. R.V. Ambartzumian, Yu. A. Gorokhov, V.S. Letokhov, G.N. Makarov. *Sov. Phys. JETP.* 42 (1975) 993.
6. D. O. Ham, M. Rothschild. *Optics Lett.* 1 (1977) 28.
7. P. L. Houston and J. I. Steinfeld. *J. Mol. Spectr.* 54 (1975) 335.
8. S. S. Alimpiev, N. V. Karlov, B. G. Sartakov and E. M. Khokhlov. *Optics Comm.* 26 (1978) 45.
9. T.F. Deutsch. *Optics Lett.* 1 (1977) 25.
10. R. V. Ambartzumian, I. N. Knyazev, V. V. Lobko, G. N. Makarov, A. A. Poretzky. *App. Phys.* 19 (1979) 75.
11. N. Bagratashvili, V.S. Doljnikov, V. S. Letokhov, E. A. Ryabov. "Laser Induced Processes in Molecules". Springer Series in Chemical Physics Vol.6, Springer Verlag. New York (1979).
12. N. Bloembergen. *Optics Comm.* 15 (1975) 416.
13. R. V. Ambartzumian, N. P. Furzikov, Yu. A. Gorokhov, V. S. Letokhov, G. N. Makarov and A. A. Poretzky. *Optics Comm.* 18 (1976) 517.

4. GEOMETRÍA DE IRRADIACIÓN EN LA DMFIR

En la Disociación Multifotónica Infrarroja, DMFIR, la fracción de moléculas disociadas por pulso está directamente relacionada con la fluencia de la radiación, ϕ . En general, la fluencia puede variar drásticamente en diferentes puntos de las celdas de reacción debido a la distribución no uniforme de la radiación dentro de las mismas. Esto resulta en una fuerte dependencia de la eficiencia de la DMFIR de la geometría de irradiación.

La fracción de moléculas disociada por pulso se define, a su vez, a través de una probabilidad de disociación. A fin de optimizar la misma resulta imprescindible poder comparar la información obtenida con diferentes esquemas de irradiación y describirla a partir de las relaciones teóricas entre la probabilidad de disociación y la fluencia. Para ello es importante disponer de métodos de convolución de las funciones de probabilidad de disociación por pulso, dependientes de la fluencia, propuestas en la teoría, con los resultados de las experiencias llevadas a cabo con diferentes geometrías de irradiación. O bien, de deconvolución de los datos obtenidos con las diferentes geometrías de irradiación, que permitan optimizar dichas geometrías a fin de obtener la máxima disociación.

Un estimador de la eficiencia de la DMFIR es el volumen efectivo de reacción, V_{eff} , que se define como el volumen equivalente en el cual la muestra posee una probabilidad de disociación por pulso unitaria. En este capítulo se estudian diferentes modelos teóricos para calcular los valores del V_{eff} , a partir de la probabilidad de disociación local. Estos modelos permiten, conociendo parámetros moleculares determinados experimentalmente, predecir la evolución del V_{eff} con las diferentes geometrías de irradiación y las condiciones de fluencia.

4.1 FRACCIÓN DE MOLÉCULAS DISOCIADAS

El análisis de las experiencias de DMFIR se basa en el estudio del número de moléculas disociadas el cual se establece experimentalmente determinando las composiciones de la muestra antes y después de cada irradiación. En el presente trabajo se utilizó un láser de CO₂ TEA pulsado. Si N_0 es el número inicial de moléculas en una celda de reacción de volumen V_c , después del primer pulso se disociarán Nd_1 moléculas de forma tal que se cumple¹:

$$Nd_1 = N_0 \frac{V_0}{V_c} f_1(\phi_1) \quad (4.1)$$

donde V_0 es el volumen óptico de irradiación y $f_1(\phi_1)$ es la probabilidad de disociación en un pulso que depende de la fluencia del pulso, ϕ_1 . En el segundo pulso se disociarán Nd_2 moléculas:

$$Nd_2 = (N_0 - Nd_1) \frac{V_0}{V_c} f_2(\phi_2) = N_0 \left[1 - \frac{V_0}{V_c} f_1(\phi_1) \right] \frac{V_0}{V_c} f_2(\phi_2) \quad (4.2)$$

Después de p pulsos restarán sin disociar N_p moléculas con $N_p = N_0 - Nd_p$:

$$N_p = N_0 \prod_{k=1}^p \left(1 - \frac{V_0}{V_c} f_k(\phi_k) \right) \quad (4.3)$$

En general se considera que la probabilidad de disociación f es la misma en cada pulso y luego de p pulsos se le asigna el valor medio $f = \langle f_k \rangle$. La expresión (4.3) resulta entonces:

$$\frac{N_p}{N_0} = \left(1 - \frac{V_0}{V_c} f \right)^p \quad (4.4)$$

La cantidad $(V_0/V_c)f$ se denota comúnmente como γ , y es una medida de la probabilidad de disociación por pulso promedio. En términos de la fracción disociada, N_d/N_0 , y de γ , la ecuación (4.4) se escribe:

$$\left(1 - \frac{N_d}{N_0} \right)^{1/p} = 1 - \gamma \quad (4.5)$$

Para pequeños valores de la fracción disociada, la expresión (4.5), se aproxima por la siguiente expresión:

$$1 - \frac{1}{p} \frac{N_d}{N_0} = 1 - \gamma \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{p} \frac{N_d}{N_0} = \gamma \quad (4.6)$$

y, en este caso, γ es igual a la fracción disociada por pulso, definida como $(N_d/N_0)/p$.

Por otro lado, en la expresión (4.1) se consideró a la probabilidad f , uniforme en el volumen de irradiación, sin embargo, en la mayoría de los casos experimentales esto no se cumple y debe reemplazarse el producto $V_0 f$ por la integral de f en el volumen de irradiación. Esta magnitud se define como volumen efectivo de disociación, V_{eff} y experimentalmente su valor se determina a partir de γ y del volumen de la celda, V_c , como:

$$V_{eff}^{exp} = \gamma V_c \quad (4.7)$$

4.1.1 Valores Experimentales de la Fracción de Moléculas Disociadas y del Volumen Efectivo de Disociación

La Figura 4.1 muestra la evolución de la fracción disociada en función del número de pulsos en una experiencia típica de DMFIR de $CDCl_3$. Dicha experiencia se realizó utilizando como fuente de excitación un láser de CO_2 TEA pulsado, sintonizado en la línea 10P(48) coincidente con el modo ν_4 de la molécula de $CDCl_3$. La energía de salida del láser en esta experiencia fue de 0,5 J y se enfocó en el centro de la celda de reacción conteniendo la muestra, con una lente de Ge de 12,7 cm de distancia focal. El diámetro de la cintura del haz fue de 1 mm. Se utilizó una celda de reacción de vidrio Pyrex, de 10 cm de largo y 2,6 cm de diámetro, con ventanas de KCl selladas con araldite a los extremos.

A fin de obtener la fracción disociada por pulso se determinaron las concentraciones de $CDCl_3$ antes y después de cada irradiación mediante espectrometría IR con un espectrómetro de transformada de Fourier Perkin Elmer, System 2000. La concentración de $CDCl_3$ en cada espectro se determinó usando un programa basado en técnicas de regresión no-lineal. Mediante este programa se compararon las intensidades de las bandas de absorción en los espectros obtenidos con las de espectros patrones. Los

cálculos se realizaron en el intervalo de longitudes de onda entre 600 - 3000 cm^{-1} usando como patrones espectros de CDCl_3 calibrados en presión.

En la experiencia de la Figura 4.1, la presión inicial de CDCl_3 fue de 0,5 Torr. Se irradió la mezcla con un total de 1800 pulsos y se registraron espectros FTIR cada 200 pulsos a fin de seguir la evolución de las concentraciones de CDCl_3 . En esta Figura se observan los valores experimentales de la fracción disociada, N_d / N_0 , y las curvas teóricas calculadas a través de la ecuación (4.5) y de la aproximación dada por la ecuación (4.6), ambas curvas se calcularon con el mismo valor de $\gamma = 3,3 \times 10^{-4}$. Se observa que para valores bajos de N_d / N_0 , para los cuales el número de moléculas disociadas no supera el 25% del número de moléculas iniciales, la aproximación lineal se ajusta bien a los valores experimentales y la relación entre la probabilidad de disociación y la fracción de moléculas disociadas es directa como se expresa en la ecuación (4.6), mientras que para valores mayores de la fracción disociada la aproximación lineal deja de tener validez. Para calcular γ a partir de los datos experimentales de fracción disociada, cuando éstos superan el 25%, debe utilizarse la ecuación (4.5).

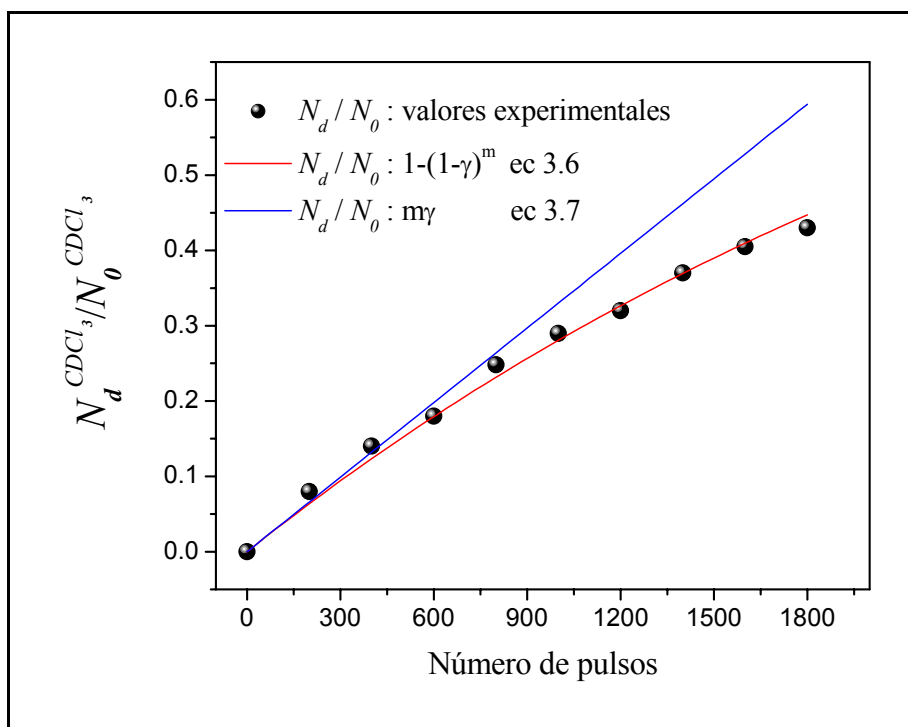


Figura 4.1. Valores experimentales de la fracción disociada de CDCl_3 , N_d / N_0 , en función del número de pulsos. Se muestran, a su vez, las curvas teóricas dadas por las ecuaciones (4.5) y (4.6).

A partir de los datos experimentales como los de la Figura 4.1, se obtienen los valores de γ y del volumen efectivo de disociación, V_{eff} , dado por la ecuación (4.7). En la

Figura 4.2a y b, se observan las evoluciones de los valores de γ y V_{eff} , respectivamente, en experiencias de DMFIR de $CDCl_3$ en mezclas con N_2 , en función de la presión de N_2 . Dichas experiencias se realizaron utilizando la misma configuración experimental que en la experiencia de la Figura 4.1, con la energía de salida del láser de 1 J. La presión inicial de $CDCl_3$ fue de 0,5 Torr y la presión de N_2 se varió entre 0,1 y 10 Torr.

En esta figura se observa un decrecimiento de γ con la presión de N_2 para presiones de N_2 mayores a 1 Torr. A presiones de N_2 menores a 1 Torr, las colisiones ayudan a superar el cuello de botella rotacional, mejorar la eficiencia de la DMFIR y, por lo tanto, incrementar el valor de γ , como se explicó en el capítulo 2. Sin embargo, conforme la presión N_2 crece, el número de colisiones entre las moléculas de éste y las de $CDCl_3$ aumenta; en consecuencia, a altas presiones de N_2 , estas colisiones provocan una desexcitación de las moléculas que alcanzaron el cuasicontinuo vibracional empeorando de esta manera la eficiencia del proceso, como resultado se obtienen valores mas bajos de γ_{CDCl_3} .

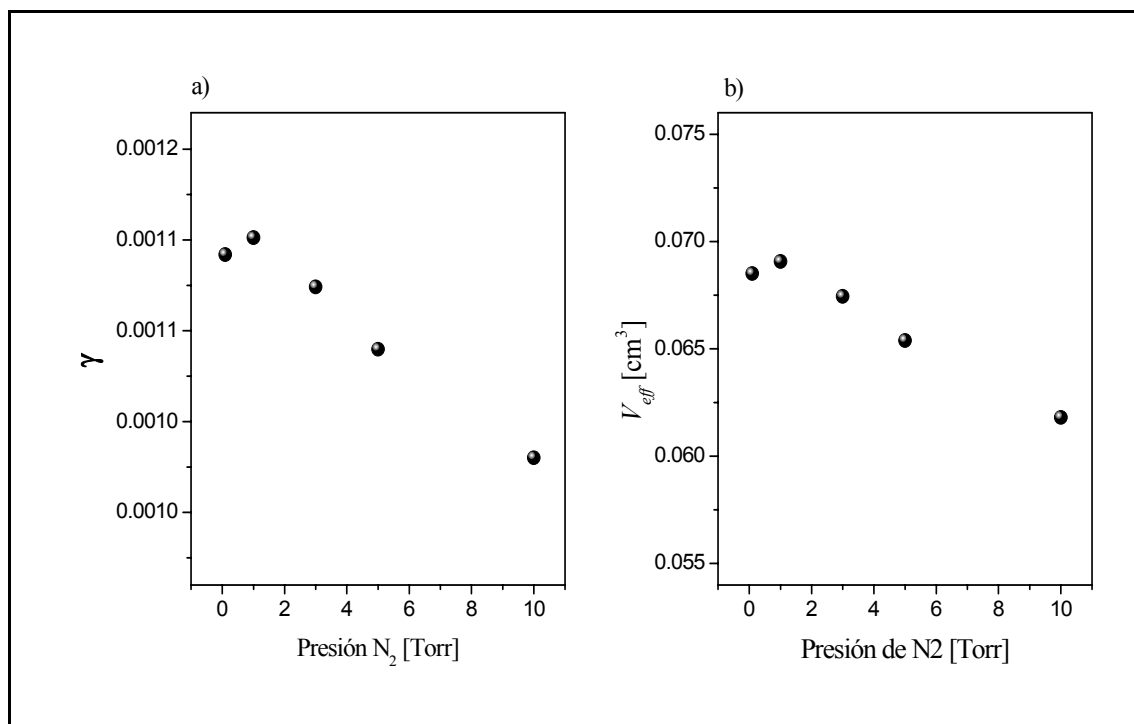


Figura 4.2. a) Probabilidad γ , de disociación por pulso de $CDCl_3$ para diferentes mezclas de $CDCl_3$ y N_2 en función de la presión de N_2 . b) Volumen efectivo, V_{eff} , para diferentes mezclas de, $CDCl_3$ y N_2 en función de la presión de N_2 .

4.2 ANÁLISIS TEÓRICO DEL VOLUMEN EFECTIVO DE DISOCIACIÓN

4.2.1 Probabilidad de Disociación por Pulso

El volumen efectivo definido como el volumen equivalente con probabilidad de disociación unitaria, a una dada presión de la muestra en la celda, se obtiene integrando la probabilidad de disociación en el volumen de la celda de reacción:

$$V_{ef} = \int_{celda} dV f(\phi) \quad (4.8)$$

donde f , la probabilidad de disociación por pulso local, es función de la fluencia ϕ .

Hermann² describe la dependencia funcional de f de la fluencia, $f(\phi)$ a través de una ley de potencia mientras que Barker et al.^{2,3} utilizaron un modelo que describe a $f(\phi)$ como una función de distribución log-normal, CLND. Takeuchi⁸ comparó los modelos CLND y de ley de potencia, mostrando que ambos coinciden en un amplio rango de fluencias pero que, sin embargo, el modelo de ley de potencia sobrestima el rendimiento de la DMFIR para fluencias cercanas a la fluencia donde se produce la saturación de la disociación. En la literatura⁸⁻¹⁰ se reporta que si bien el modelo CLND para $f(\phi)$ es uno de los modelos factibles de ser incorporados a métodos analíticos de DMFIR más acertados, resulta uno de los más tediosos de utilizar, por lo que muchas veces en la práctica, se utiliza el modelo de ley de potencia de Hermann. En el presente trabajo se analizan ambos modelos.

De acuerdo con el modelo de ley de potencia, la probabilidad de disociación por pulso se describe como:

$$f^H(\phi) = \begin{cases} 1 & \phi \geq \phi_{sat} \\ \left(\frac{\phi}{\phi_{sat}}\right)^m & \phi < \phi_{sat} \end{cases} \quad (4.9)$$

donde ϕ_{sat} es la fluencia de saturación característica, definida como la fluencia necesaria para obtener una probabilidad de disociación de 1. Tanto ϕ_{sat} como m se determinan experimentalmente y dependen de la molécula empleada en la DMFIR.

Debido a que la función dada por la ecuación (4.9) es una función partida, para la aplicación de este modelo deben distinguirse tres casos:

- I. La fluencia es menor que la de saturación, ϕ_{sat} , en toda la celda.
- II. La fluencia es mayor que ϕ_{sat} en la cintura del haz y en una zona aledaña al mismo pero menor que ϕ_{sat} en el resto de la celda.
- III. La fluencia es mayor que ϕ_{sat} en toda la celda.

En el caso de la formulación CLND, $f(\phi)$ se expresa como:

$$f^B(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\kappa}} \int_{-\infty}^{\ln(\phi)} d \ln(\phi') e^{-\left(\frac{\ln(\phi') - \ln(\phi_{sat})}{\sqrt{2\kappa}}\right)^2} \quad (4.10)$$

En este modelo $f(\phi)$ depende también de dos parámetros, ϕ_{sat} y κ , los que, a su vez, dependen de la molécula empleada en la DMFIR y se determinan experimentalmente al igual que en el modelo de ley de potencia.

En ambos casos la dependencia espacial de la probabilidad de disociación por pulso local, f , estará dada por la dependencia espacial de la fluencia.

4.2.2 Dependencia Espacial de la Fluencia en una Geometría Enfocada

En los láseres utilizados como fuentes de radiación, la distribución espacial de la fluencia varía según el modo de la radiación emergente de los mismos. La forma funcional de este modo puede describirse mediante las funciones de Hermite-Gauss⁶. Estas funciones son esencialmente ondas planas o cuasi-planas multiplicadas por la función que describe el perfil transversal de la amplitud y de la fase de la radiación. Las componentes principales de esta radiación están polarizadas perpendicularmente a la dirección de propagación como es en el caso de las ondas planas, por lo que los modos se denotan TEM_{mn} (transverso electro-magnético), con los subíndices m y n correspondientes al orden de la función de Hermite-Gauss. Un láser que emite radiación en un solo modo se denomina monomodo, mientras que un láser multimodo emitirá en una superposición de modos $TEM_{m,n}$.

En un láser ideal operando solamente en el modo TEM_{00} , la distribución transversal de energía es una función gaussiana como la que se muestra en la Figura 4.3 y, en este

caso, se define el radio transversal del haz como el semi-ancho de la distribución gaussiana, w^{00} . En el caso de un láser real estable, el mismo operará en un modo que puede describirse como una combinación lineal de los modos TEM_{mn} . Dependiendo del tipo de láser utilizado, el modo en que opere podrá ser muy cercano a un modo TEM_{00} , o bien, una combinación tal que la distribución de energía resulte uniforme alrededor del eje óptico, es decir el eje que coincide con la dirección del haz láser. En este caso el modo se describe con una función tipo “Top Hat”⁶, como la que muestra la Figura 4.3 para la cual la distribución de energía es uniforme para radios menores que w^{TH} y cero para radios mayores que w^{TH} y se define el radio transversal del haz como w^{TH} .

Para aumentar la fluencia en los esquemas experimentales de DMFIR es necesario enfocar la radiación láser en la celda de reacción. Así como el modo en el que funciona el láser define la distribución de energía transversal al eje óptico, la forma en que se enfoca la radiación define la distribución de la fluencia, o la energía por unidad de área, en la dirección paralela al mismo. Se define $w(z)$ como la función que describe la variación del radio del haz en función de la distancia, z , a lo largo del eje óptico y con origen en la cintura del haz. En el caso de un haz gaussiano TEM_{00} , la función $w(z)$ se escribe:

$$w^{00}(z) = w_0^{00} \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi (w_0^{00})^2} \right)^2} \quad (4.11)$$

donde w_0 es el radio del haz en $z = 0$, λ es la longitud de onda del láser y el supra-índice 00 se refiere al modo TEM_{00} . Definiendo la longitud de Rayleigh del modo gaussiano, z_R , como la distancia en la cual $w(z)$ aumenta en un factor $\sqrt{2}$ desde el valor w_0 , de la ecuación (4.11) se obtiene la relación:

$$z_R = \frac{\pi (w_0^{00})^2}{\lambda} \quad (4.12)$$

En el caso de un láser real que opera en una superposición de modos $TEM_{m,n}$, el perfil transversal de la intensidad mantendrá su forma y el cociente entre el radio del mismo y el del modo TEM_{00} se mantendrá constante en todos los planos perpendiculares al eje z . La propagación del radio del haz multimodo seguirá la curva caústica de la ecuación (4.11)⁵:

$$w(z) = M^2 w_0^{00} \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2} = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2} \quad (4.13)$$

donde z_R es la longitud de Rayleigh correspondiente a un haz gaussiano. Se define el factor de calidad del haz, M^2 , como el cuadrado del cociente entre el radio del mismo y el del modo TEM_{00} , $M^2 = (w_0/w_0^{00})^2$. El factor de calidad del haz es una medida de la distribución de la energía de salida del láser sobre los diferentes modos $TEM_{m,n}$ en el haz multimodo.

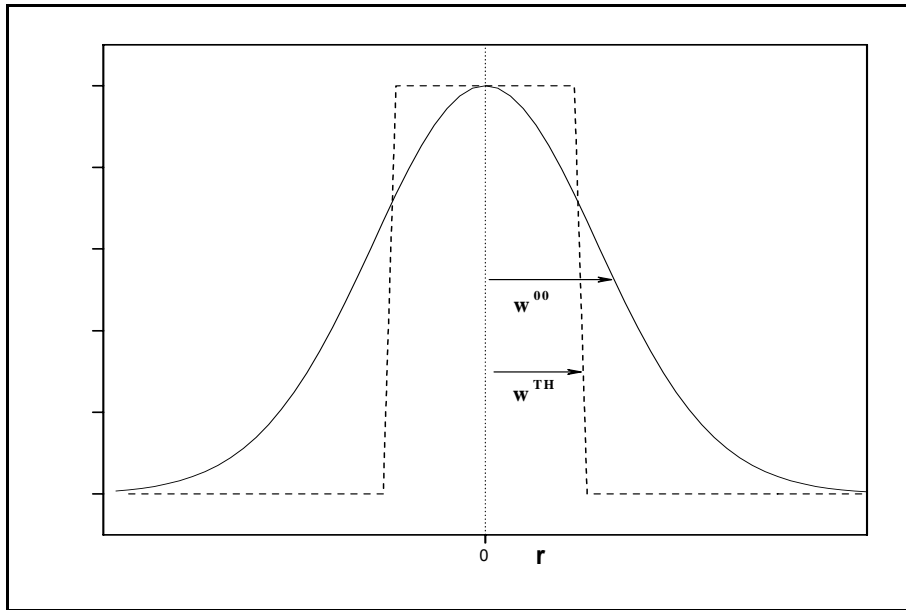


Figura 4.3 Modos transversales de un láser: modo TEM_{00} en línea sólida, modo tipo “Top Hat” en línea punteada. r es la distancia al eje de propagación.

En el presente trabajo se utilizó como fuente de radiación un láser de CO_2 TEA multimodo y en la Figura 4.4 se observa el esquema de una geometría de irradiación típica. Si se considera una distribución espacial de la fluencia homogénea en el plano transversal, considerando un modo tipo “Top Hat”, y una cáustica en la dirección longitudinal como la expresada a través de la ecuación (4.13), se tiene entonces para la fluencia la expresión:

$$\phi(r, z) = \begin{cases} \frac{E}{\pi w^2(z)} & r \leq w(z) \\ 0 & r > w(z) \end{cases} \quad (4.14)$$

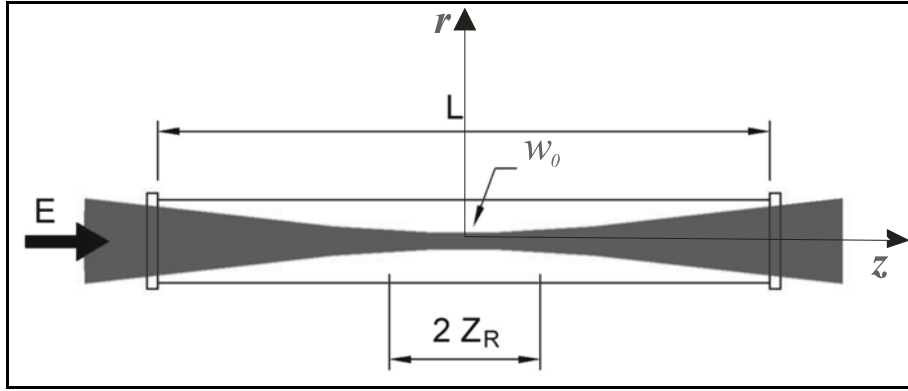


Figura 4.4 Geometría de irradiación. E: energía incidente, L: longitud de la celda de reacción, w_0 : radio del modo en $z = 0$, z_R : longitud de Rayleigh.

4.2.3 Volumen Efectivo de Disociación

Para el cálculo del volumen efectivo de disociación, V_{eff} , debe incorporarse en la integral de la ecuación (4.8), la forma funcional de la probabilidad de disociación por pulso teniendo en cuenta la distribución espacial de la fluencia expresada en la ecuación (4.14).

A fin de simplificar el análisis de las ecuaciones se definen números adimensionales para las distintas variables:

$$\eta = \frac{\phi_0}{\phi_{sat}} \quad (4.15)$$

donde ϕ_0 y ϕ_{sat} son las fluencias en la cintura del haz y de saturación, respectivamente,

$$\delta = \frac{L}{2z_R} \quad (4.16)$$

donde L y z_R son las longitudes de la celda de reacción y de Rayleigh, respectivamente,

$$V_0 = 2\pi w_0^2 z_R \quad (4.17)$$

donde w_0 , el radio del haz en la cintura del mismo y, se calcula a partir del factor de calidad del haz:

$$w_0^2 = M^2 (w_0^{00})^2 = M^2 \frac{\lambda z_R}{\pi} \quad (4.18)$$

Para obtener el V_{eff} usando el modelo de ley de potencia y considerando una distribución espacial de la fluencia de tipo “Top Hat”, se integra la ecuación (4.8), con la probabilidad de disociación dada por la ecuación (4.9) para las diferentes condiciones, I, II y III y la distribución espacial de la fluencia dada por la ecuación (4.14). Se obtiene entonces:

$$V_{eff}^H = \begin{cases} V_0 \eta^m \int_0^{\delta} dx (1+x^2)^{1-m} & \eta \leq 1 \\ V_0 \left\{ \sqrt{\eta-1} + \frac{1}{3}(\eta-1)^{3/2} + \eta^m \int_{\sqrt{\eta-1}}^{\delta} dx (1+x^2)^{1-m} \right\} & 1 < \eta \leq 1 + \delta^2 \\ V_0 \left(\delta + \frac{1}{3} \delta^3 \right) & 1 + \delta^2 < \eta \end{cases} \quad (4.19)$$

En el caso del modelo CLND y una distribución espacial de la fluencia de tipo “Top Hat”, la ecuación (4.8) se integra con la probabilidad dada por la ecuación (4.10) y la distribución espacial de la fluencia dada por la ecuación (4.14). Para este caso el V_{eff} resulta:

$$V_{eff}^B = \frac{1}{2} V_0 \int_0^{\delta} dx (1+x^2) (1 + Erf(Q)) \quad (4.20)$$

con:

$$Q = \frac{1}{\sqrt{2\kappa}} \ln \left[\frac{\eta}{1+x^2} \right] \quad \text{y} \quad Erf[y] = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y dt e^{-t^2} \quad (4.21)$$

Takeuchi et al.^{9,10} derivaron una relación entre la desviación estándar, κ , del modelo CLND y el exponente m del modelo de ley de potencia, $\kappa = 2,2/m$, en el intervalo de probabilidades $0,01 \leq f \leq 0,1$. En la Figura 4.5, se muestra un gráfico de los volúmenes efectivos teóricos obtenidos con ambos modelos en base a esta relación con $m = 1,5$. Se consideró un haz gaussiano de longitud de onda $\lambda = 10,9 \times 10^{-4}$ cm con $M^2 = 1$ y una longitud de Rayleigh $z_r = 10$ cm. Se grafican los volúmenes efectivos en función del cociente adimensional de fluencias, η , para diferentes valores de la longitud adimensional δ .

Se observa una buena concordancia entre ambos modelos para valores de fluencias hasta dos órdenes de magnitud inferiores a la de saturación. A fluencias mucho mayores que la de saturación, $\eta \gg 1$, las curvas de ambos modelos saturan en un valor correspondiente a un volumen equivalente al de un cilindro de longitud igual a la longitud de la celda de reacción, L , y de radio igual al máximo radio alcanzado por el haz dentro de la celda, $w(z=L/2)$. En este régimen, el volumen efectivo de disociación está limitado geoméricamente por la longitud de la celda de reacción y por el radio del haz de irradiación. En el régimen de muy bajas fluencias respecto de la de saturación, $\eta \ll 1$, las curvas para diferentes valores de $\delta \geq 1$ tienden a juntarse. Este efecto es más notorio en el modelo CLND y se produce debido a que en este régimen la probabilidad de disociación toma valores muy pequeños fuera de la longitud de Rayleigh y, en consecuencia, el volumen efectivo se vuelve insensible para longitudes de la celda de reacción mayores a dicho intervalo.

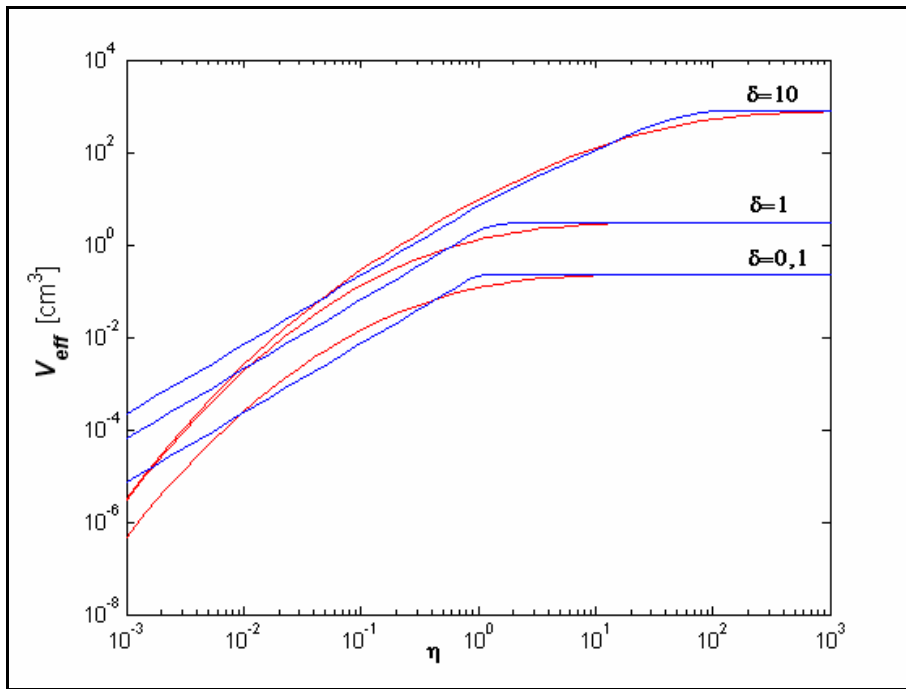


Figura 4.5. Curvas de $V_{\text{eff}}(\eta)$, para valores de $\delta = 0,1, 1$ y 10 . En rojo, $V_{\text{eff}}(\eta)$ utilizando el modelo CLND con $\kappa = 1,47$ y en azul, $V_{\text{eff}}(\eta)$ utilizando el modelo de ley de potencia con $m = 1,5$.

En la Figura 4.6 se comparan las curvas de $V_{\text{eff}}(\eta)$ obtenidas con el modelo CLND con $\kappa = 1,5$ y valores de longitud de onda $\lambda = 10,9 \times 10^{-4}$ cm y de la longitud de Rayleigh $z_r = 0$ cm para diferentes valores del factor de calidad del haz, M^2 .

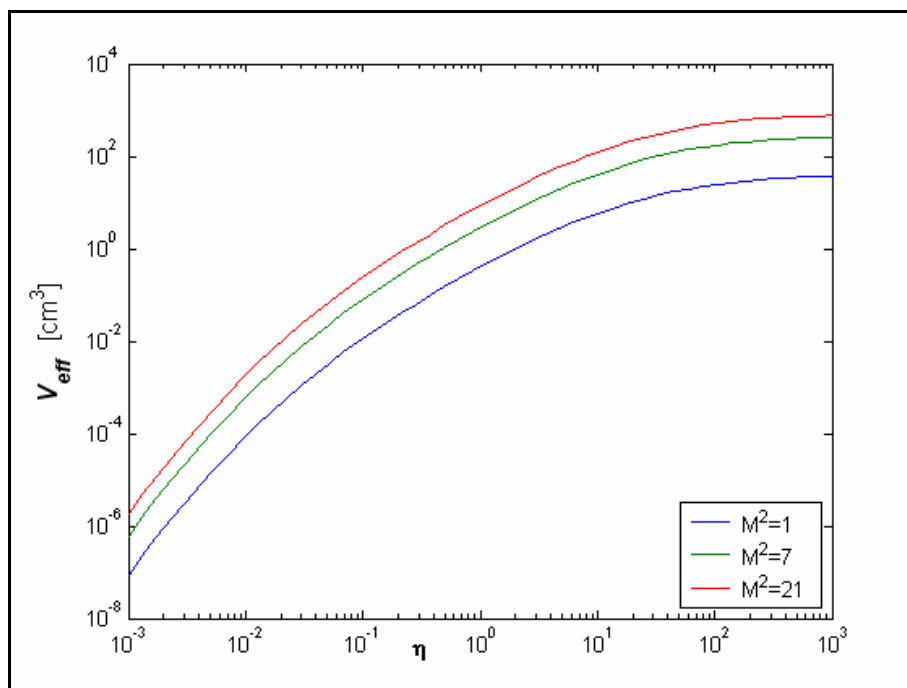


Figura 4.6. Curvas de $V_{eff}(\eta)$, utilizando el modelo CLND con $\kappa = 1,5$ para valores de $M^2 = 1, 7$ y 21 .

Se observa que para un valor dado del cociente de fluencias, el volumen efectivo crece con M^2 . Esto se debe a que al aumentar M^2 , crece el área de irradiación y, por lo tanto, aumenta también el volumen irradiado.

4.3 VOLUMEN EFECTIVO DE DISOCIACIÓN EN LA DMFIR DE CDCl_3

4.3.1 Disposición Experimental

Las experiencias de DMFIR de CDCl_3 , se realizaron en celdas de vidrio Pyrex con mezclas de 1% de CDCl_3 en CHCl_3 . Como fuente de excitación se utilizó, al igual que en 4.1.1, un láser de CO_2 TEA pulsado, sintonizable con energía de salida de 1 J. El láser se enfocó en el centro de las celdas de reacción y se sintonizó en la línea 10P(48), $10,9 \mu\text{m}$, coincidente con el modo ν_4 de la molécula de CDCl_3 . Las concentraciones de CDCl_3 y CHCl_3 antes y después de la irradiación se determinaron mediante espectrometría IR.

La geometría de irradiación se modificó variando esencialmente el enfoque de la radiación en la celda, utilizando para ello diferentes lentes de Ge y espejos curvos con recubrimiento de oro.

La geometría de irradiación se caracteriza a través del volumen de irradiación, V_0 , y la longitud adimensional, δ , los cuales, a su vez, se relacionan directamente con la longitud de Rayleigh, z_R , y el factor de calidad del haz, M^2 , a través de las ecuaciones (4.16) – (4.18).

La determinación de los parámetros z_R y M^2 , se realizó midiendo en cada enfoque la variación del tamaño del haz, $w(z)$, a lo largo del eje óptico. Para ello se utilizó una pantalla recubierta de papel termosensible. La posición de esta pantalla se varió, en la dirección del haz y alrededor de la posición de la cintura del mismo, en un intervalo de longitud igual a dos distancias focales de la lente utilizada. Los resultados de estas mediciones se ajustaron con la ecuación (4.13). En la Figura 4.7 se muestran las mediciones del área del haz, $\pi w(z)^2/4$, en función de la distancia a una lente de 50 cm de distancia focal y el ajuste teórico a partir del cual se determinaron los parámetros z_R , w_0 y M^2 . Finalmente, en la Tabla 4.1 se listan los valores de la longitud de Rayleigh y del radio del haz en la cintura, obtenidos con las diferentes geometrías de irradiación utilizadas. Cada geometría de irradiación se definió a partir de la distancia focal de la lente o del espejo utilizado en el enfoque, d_f .

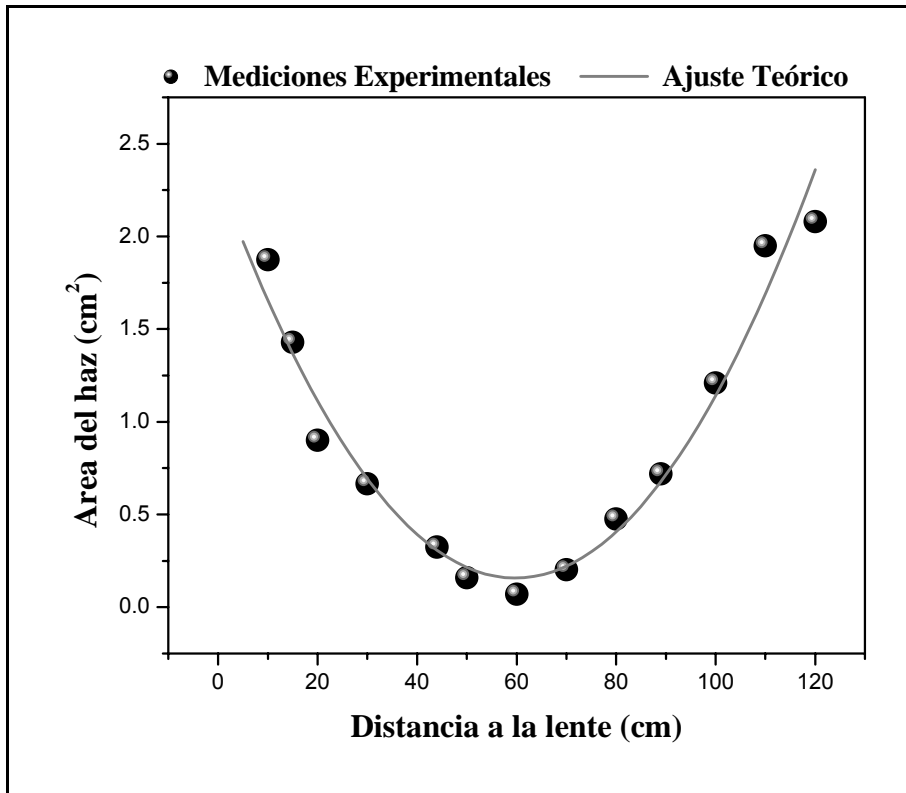


Figura 4.7. Área del modo versus distancia a la lente de enfoque, se usó en este caso una lente de distancia focal 50 cm.

Tabla 4.1. Parámetros que definen las geometrías de irradiación utilizadas

d_f [cm]	z_r [cm]	w_0 [cm]
135 ± 7	59 ± 15	$0,315 \pm 0,090$
50 ± 3	$5,4 \pm 1,3$	$0,110 \pm 0,033$
$12,0 \pm 0,6$	$1,2 \pm 0,3$	$0,055 \pm 0,016$

4.3.2 Resultados

Se irradiaron mezclas de 1% de CDCl_3 en CHCl_3 , variando la presión total de las mismas entre 1 y 10 Torr. La fracción de moléculas disociada se obtuvo a partir de la determinación de la concentración de CDCl_3 antes y después de la irradiación. El volumen efectivo de disociación, V_{eff} , se calculó siguiendo el procedimiento explicado en 4.1.1. De la curva de la fracción disociada en función del número de pulsos y utilizando las ecuaciones (4.5) y (4.6) se calculó el valor de γ y, el V_{eff} experimental se calculó, a través del producto de γ y el volumen de la celda de reacción.

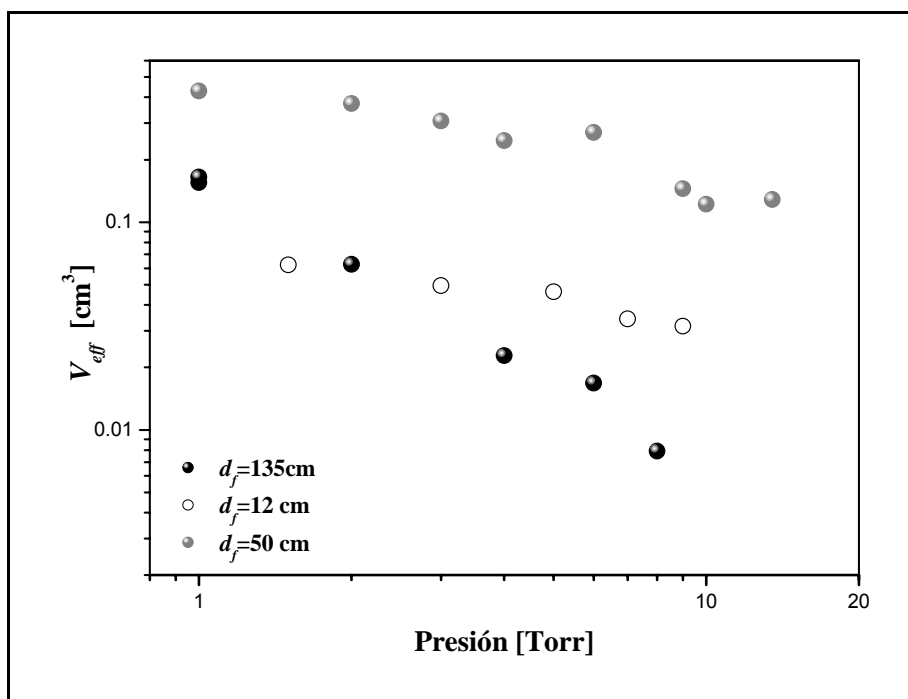


Figura 4.8. Curvas experimentales de V_{eff} para tres geometrías de irradiación diferentes.

En la Figura 4.8 se observan los valores experimentales de V_{eff} en función de la presión total de la muestra, para las tres geometrías de irradiación utilizadas. Como se explicó en 4.1.1, tanto la presión total de la muestra como la relación entre las presiones de $CDCl_3$ y total, $P_{CDCl_3}/(P_{CHCl_3}+P_{CDCl_3})$, afectan fuertemente a la probabilidad de disociación por pulso resultando, según el modelo que se utilice, en una dependencia de la presión de los parámetros ϕ_{sat} como κ o m . Lyman et al.⁷ utilizaron el modelo de ley de potencia para la realizar la deconvolución de los datos experimentales de la DMFIR de SF_6 y encontraron valores para ϕ_{sat} en el intervalo 13 - 63 J/cm² y para m en el intervalo 1,8 - 2,8 en experiencias con presiones de SF_6 entre 0,15 y 0,5 Torr, en las que se mantuvo constante la relación entre la presión de SF_6 y la presión total. A fin de dar cuenta de las variaciones de ϕ_{sat} y m obtenidas contrastaron los datos experimentales con las curvas teóricas de V_{eff} calculadas utilizando el modelo de ley de potencia con dos alternativas para ϕ_{sat} y m . En el primer caso supusieron m constante y una relación lineal entre ϕ_{sat} y la presión de SF_6 y en el otro, ϕ_{sat} constante y una relación lineal entre m y la presión de SF_6 . Con ambas proposiciones obtuvieron un buen ajuste de los datos experimentales, pero estos autores no informan valores de ϕ_{sat} y m concluyentes. Takeuchi et al.¹¹ estudiaron la DMFIR de CTF_3 en mezclas con CHF_3 variando tanto las presiones parciales como la presión total. Utilizaron el modelo de ley de potencia y encontraron también fuertes variaciones en ϕ_{sat} y m de manera que tampoco pudieron definir las relaciones funcionales de estos parámetros con la presión.

En el análisis de las experiencias presentadas en la Figura 4.8, se propuso una función potencial de la presión para dar cuenta de la variación de ϕ_{sat} :

$$\phi_{sat}(p) = \phi_{sat}^0 p^\beta \quad (4.22)$$

Se llevó a cabo el ajuste de los datos experimentales con los modelos de ley de potencia y CLND. En el proceso de deconvolución se impuso a ϕ_{sat} la condición (4.22) y se ajustaron los valores de ϕ_{sat}^0 y β , de forma tal de minimizar la diferencia entre los valores obtenidos experimentalmente y los calculados utilizando estos parámetros. Los parámetros m y k se ajustaron en cada experiencia.

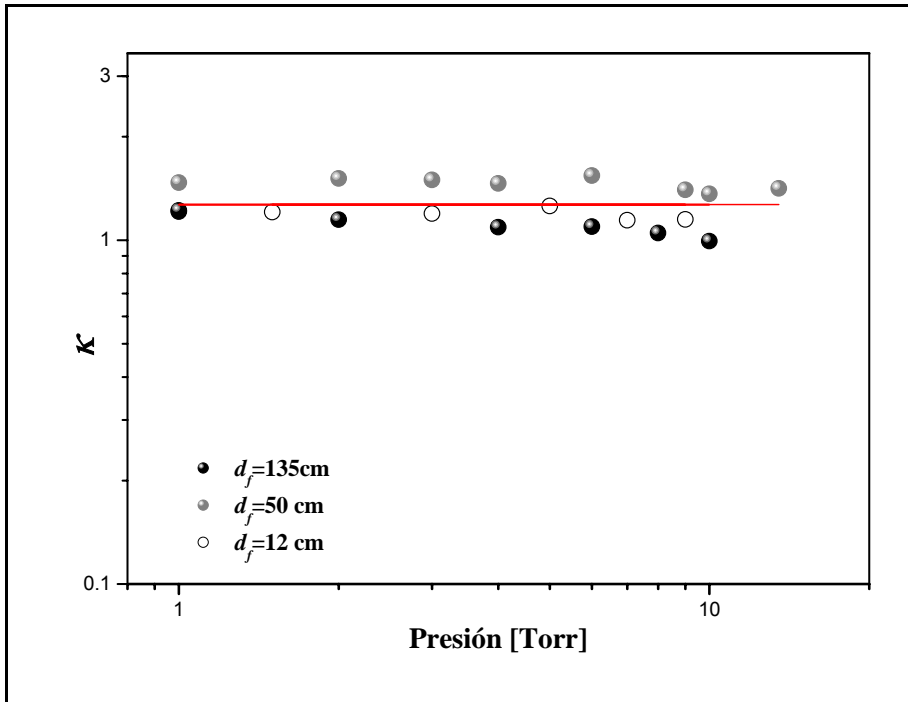


Figura 4.9. Valores de κ , en el modelo CLND, extraídos del ajuste de las distintas experiencias de DMFIR con tres geometrías de irradiación diferentes.

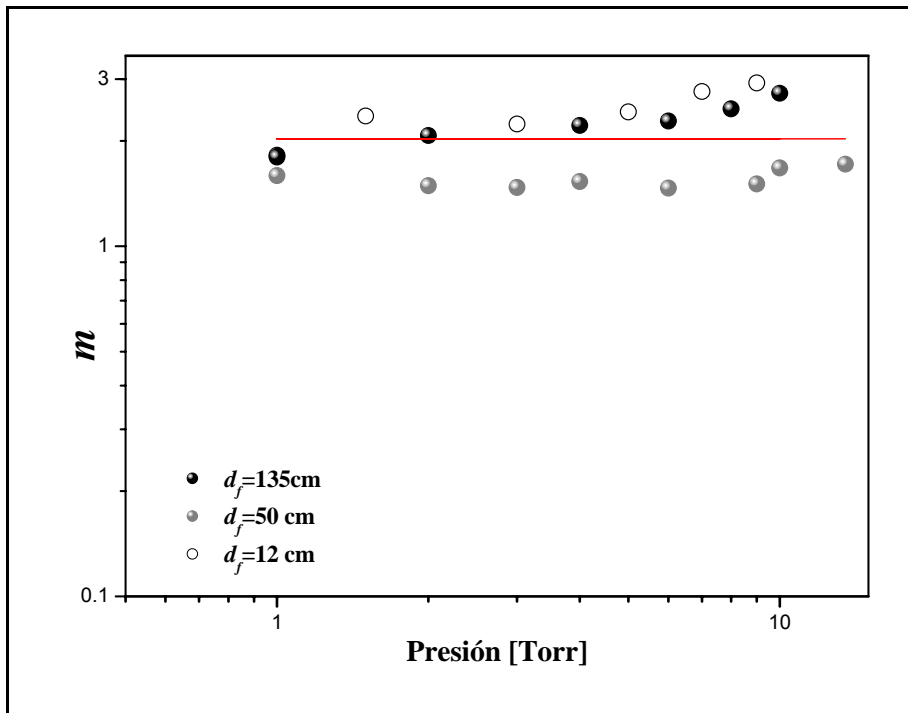


Figura 4.10. Valores del exponente, m , en el modelo de ley de potencia, extraídos del ajuste de las distintas experiencias de DMFIR con tres geometrías de irradiación diferentes.

En las Figuras 4.9 y 4.10 se muestran en cada caso los valores de m y κ en función de la presión para cada geometría de irradiación. En el intervalo de presiones utilizado en este

trabajo no se observa una variación clara de κ o m con la presión, si bien debe notarse la gran dispersión de dichos valores que llega hasta un 20 % del valor medio. En la Tabla 4.2 se listan los valores medios de ambos parámetros. Se observa por otro lado que la relación obtenida entre m y κ es muy próxima a la relación propuesta en la comparación teórica por Takeuchi ($\kappa = 2,2/m$)^{9,10}.

Tabla 4.2. Valores de los parámetros m y κ , según el modelo utilizado.

Modelo	$\langle \kappa \rangle$	σ_κ	$\langle m \rangle$	σ_m
CLND	1,27	0,17	-	-
Ley de potencia	-	-	2,03	0,48

σ_κ, σ_m : desviación estándar de los valores de κ y m respectivamente.

Debido a la menor dispersión obtenida en la deconvolución de los datos con el modelo CLND, se decidió utilizar dicho modelo en el análisis subsiguiente del volumen efectivo de disociación.

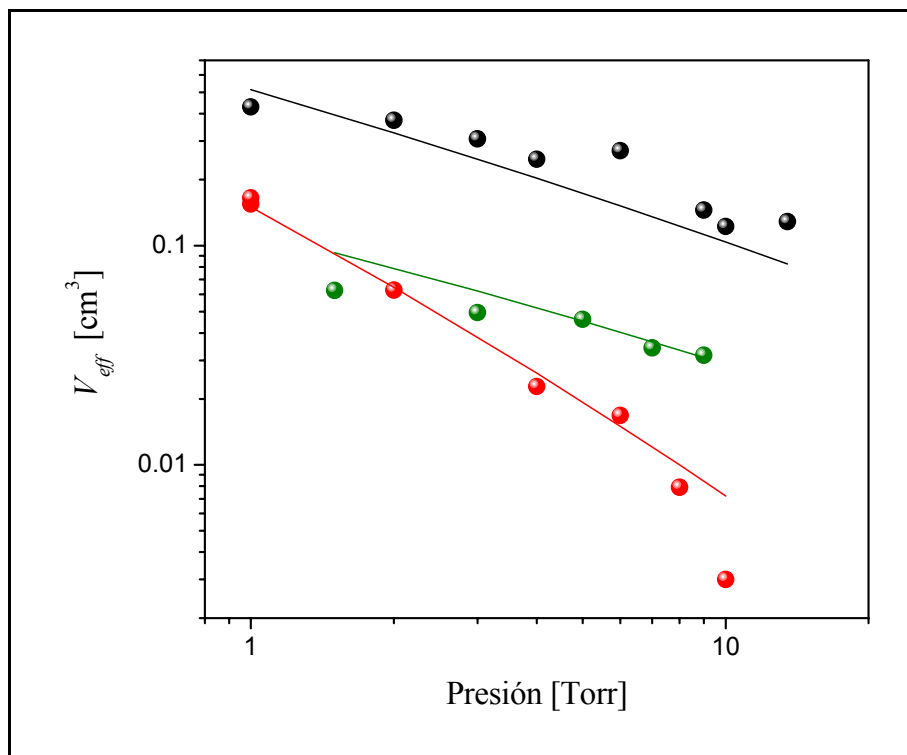


Figura 4.11. Curvas de V_{eff} en tres geometrías de irradiación diferentes. Se observa el ajuste teórico con el modelo CLND. indicar a que corresponden los símbolos

Teniendo en cuenta estos resultados se llevó a cabo un nuevo ajuste de los datos experimentales, considerando κ constante para todas las experiencias y la variación de ϕ_{sat} dada a través de la ecuación (4.22). En la Figura 4.11 se observa este nuevo ajuste teórico de V_{eff} . Se muestran a su vez, los valores experimentales para las diferentes geometrías, observando que las curvas teóricas obtenidas aproximan bien a los valores experimentales.

Finalmente en la Tabla 4.3 se listan los valores de κ , ϕ_{sat}^0 y β , que resultan del ajuste teórico.

Tabla 4.3. Valores de los parámetros κ , β y ϕ_{sat}^0 para el ajuste con el modelo CLND, con $\kappa=cte.$ y $\phi_{sat}=\phi_{sat}^0 P^\beta$.

κ	β	ϕ_{sat}^0
1,15	0,43	35 J/cm ²

4.3.3 Simulación del Volumen Efectivo de Disociación en Diferentes Geometrías

Los valores ϕ_{sat} y κ obtenidos en 4.3.2, permiten realizar una simulación numérica del volumen efectivo para un amplio rango de geometrías de irradiación.

Con los valores ϕ_{sat} y κ listados en la Tabla 4.3, puede realizarse un análisis preliminar de la variación de la probabilidad de disociación en el volumen de la celda. En la Figura 4.12 se muestra en mapa de color la probabilidad de disociación por pulso dentro de la celda de reacción en un entorno de la distancia focal, delimitada por las curvas cáusticas que describen el radio del haz láser, $w(z)$, para las tres geometrías de irradiación utilizadas. Los cálculos se realizaron para una energía de irradiación de 2 J y valores de w_0 de 0,05, 0,1 y 0,3 cm; utilizando valores de la longitud de Rayleigh, z_r de 1, 6 y 60 cm, respectivamente.

Se observa que en el caso de las experiencias con geometrías más enfocadas, para energías del orden de 2 J, se obtienen altas probabilidades locales de disociación en un entorno de la cintura del haz, mientras que al alejarnos del mismo, los valores de probabilidad caen rápidamente. A una presión dada, el número de moléculas disociadas permanece reducido dado que la energía disponible se concentra en pequeños volúmenes.

En las geometrías menos enfocadas, como en el caso de la Figura 4.12c, se observa que la variación de la probabilidad de disociación local con la distancia a la cintura del haz es más suave y que los volúmenes con probabilidad de disociación local del mismo orden que en la cintura del haz resultan mucho mayores. Para energías del orden de 2 J, la fluencia es menor que la mitad de la fluencia de saturación en toda la celda de reacción. Sin embargo, a partir de la fluencia disponible puede obtenerse una probabilidad local de disociación tal que, integrada en toda la celda, resulte en un volumen efectivo comparable al que se obtiene en experiencias más enfocadas con menor longitud de Rayleigh, tal como se observa en los resultados obtenidos en 4.2.2.

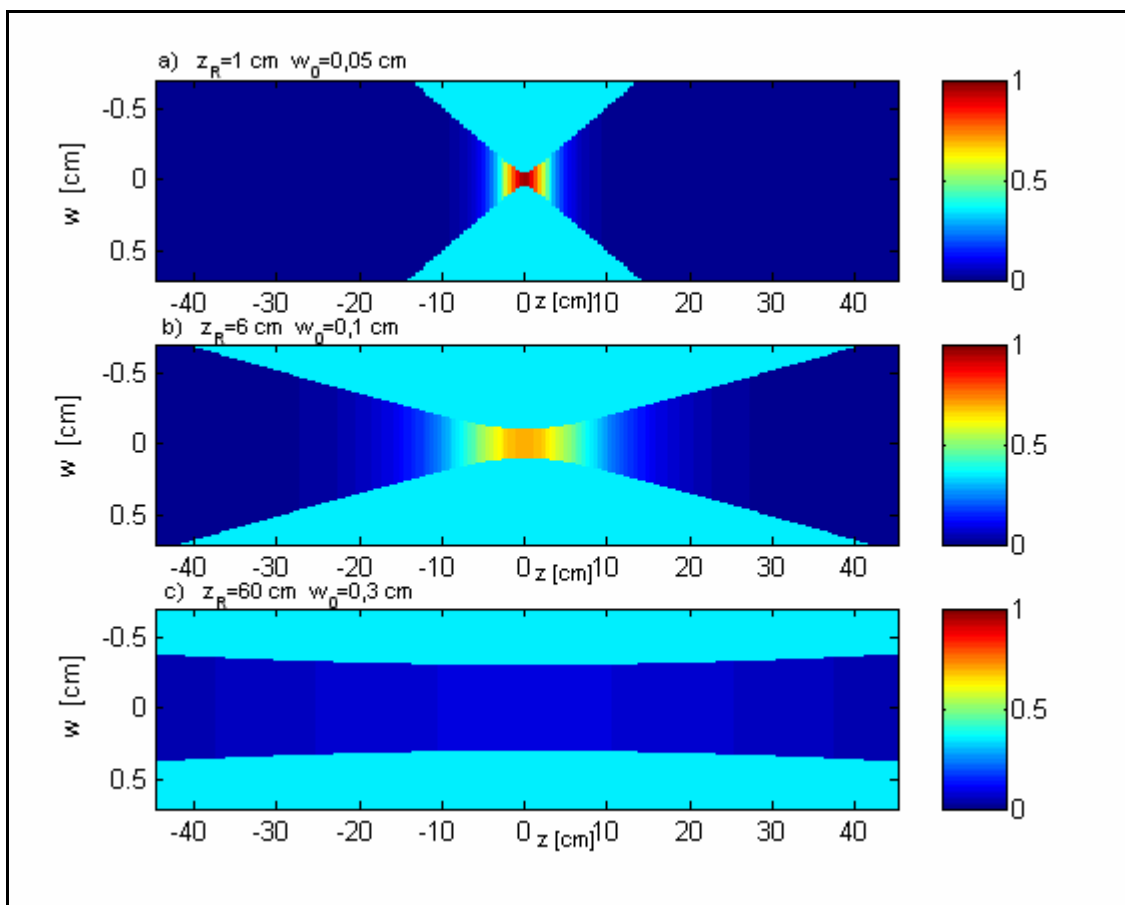


Figura 4.12 Simulación de la probabilidad de disociación por pulso con energía de irradiación de 2 J, para diferentes geometrías de enfoque. En intensidad de color la probabilidad de disociación por pulso, w es la distancia radial al eje óptico, z la distancia a lo largo del eje óptico y $z = 0$ corresponde a la posición de la cintura del haz.

En los datos experimentales de V_{eff} que se exponen en la Figura 4.8, se observan los mayores volúmenes efectivos en una condición intermedia similar a la de la Figura 4.12 b). En esta condición se tiene una distribución de fluencia en la celda de reacción que

garantiza una alta probabilidad de disociación en un volumen menos acotado que en la geometría más enfocada.

Estos resultados llevaron a buscar una geometría que optimice el V_{eff} . De las ecuaciones (4.19)-(4.21), se observa que el volumen efectivo de disociación depende, además de la fluencia, de la geometría de irradiación definida por la longitud de la celda de reacción, L y la óptica de enfoque utilizada. Los valores de fluencia necesarios para obtener altos valores de V_{eff} , están determinados por κ y ϕ_{sat} , parámetros característicos de cada molécula y que para CDCl_3 fueron determinados en 4.2.2. La óptica de enfoque determina por su lado, los valores del radio de modo en la cintura del haz, w_0 y la longitud de Rayleigh, z_R , parámetros que están relacionados entre sí por medio de la ecuación (4.12). En términos de estos conceptos buscar una geometría que optimice el V_{eff} implica, dados los valores de κ y ϕ_{sat} , encontrar las dimensiones óptimas de la celda de reacción y de la distancia focal de la óptica de enfoque; en particular, encontrar valores óptimos para la longitud del fotorreactor, L , y para el radio del haz en la cintura, w_0 . Siguiendo esta idea se llevó a cabo una simulación numérica del V_{eff} en función de los parámetros L y w_0 . La longitud de Rayleigh, z_R , se calculó a partir de w_0 y M^2 con la expresión (4.18) y se utilizaron los valores de ϕ_{sat} y κ listados en la Tabla 4.3.

En la Figura 4.13, se muestran en intensidad de color, los resultados de la simulación numérica del V_{eff} . Se definió a su vez un valor umbral de fluencia de daño para las ventanas en la celda de reacción, ya que en la práctica las altas fluencias en los procesos de DMFIR pueden superar la resistencia del material del que están constituidas dichas ventanas. La región en azul a la izquierda indica valores de la fluencia en las ventanas del fotorreactor superiores al umbral de daño del material de las mismas.

Se observa que a bajos valores de w_0 , el V_{eff} se mantiene reducido independientemente de la longitud de la celda de reacción, debido a que estos valores corresponden a geometrías fuertemente enfocadas con longitudes de Rayleigh muy reducidas similares a la representada en la Figura 4.12(a). Para valores de w_0 cercanos a 1 cm, la geometría de enfoque es similar a la representada en la la Figura 4.12(c), con grandes longitudes de Rayleigh y, por ende, bajas probabilidades de disociación en toda la celda por lo que los valores de V_{eff} son bajos también. La situación óptima se encuentra como era de esperar según el análisis anterior para valores intermedios de w_0 . En el caso de la Figura 4.13, las condiciones óptimas se consiguen para w_0 del orden de 4 mm y longitudes de la celda de reacción mayores a 3,5 m. Esta última condición, $L > 3,5$ m, se explica

observando que para valores bajos de la longitud de la celda de reacción, se desperdicia la mayor parte de la zona con alta probabilidad de disociación. La condición $L > 3,5$ m, asegura que toda esta zona está contenida dentro de la celda de reacción.

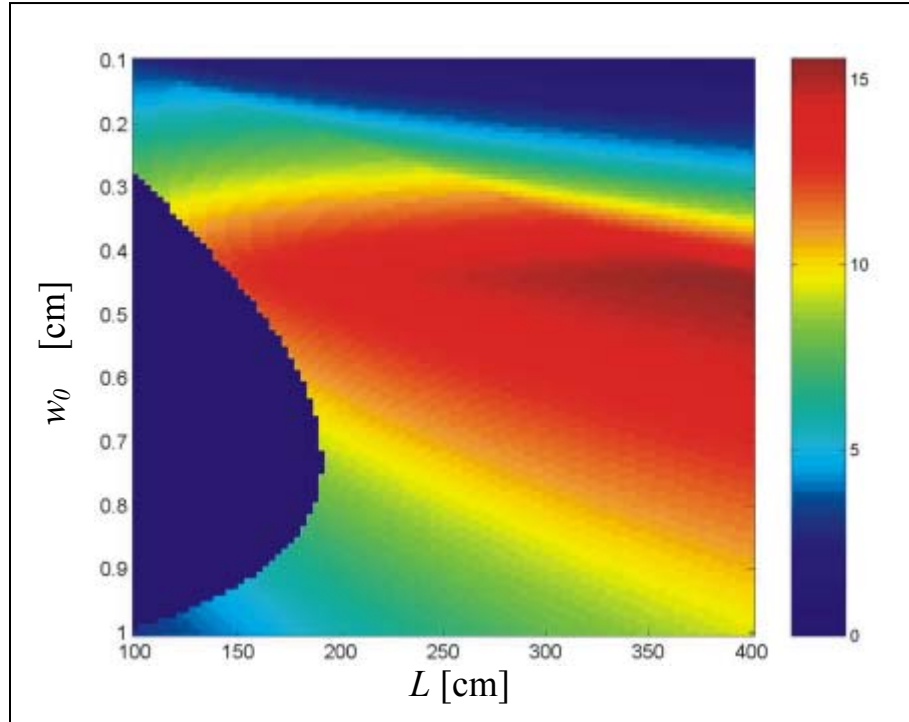


Figura 4.13. Simulación del volumen efectivo con el modelo al variar tanto el radio del modo en la cintura del haz como la longitud del fotorreactor manteniendo fijos los otros parámetros del mismo.

4.4 CONCLUSIONES

En el presente trabajo, se estudiaron dos modelos teóricos, de ley de potencia y CLND, para el cálculo del volumen efectivo de disociación, V_{eff} , en experiencias de DMFIR. Estos modelos se basan en la dependencia funcional de la probabilidad de disociación de la molécula de la fluencia de la fuente de radiación. En el análisis teórico de estos modelos se observó una buena concordancia entre ambos en un amplio rango de fluencias.

Experimentalmente se evaluó el V_{eff} , en tres geometrías de irradiación distintas. Subsiguientemente se contrastaron estos valores experimentales con los obtenidos con los dos modelos propuestos en la teoría. Se analizó la dependencia de los parámetros κ o m según el modelo, y ϕ_{sat} de la presión de la muestra estudiada. No se encontró una dependencia clara ni de m ni de κ de la presión, aunque se observó una gran dispersión

en los valores deconvolucionados de los datos experimentales, dispersión que resultó mayor en el caso del modelo de ley de potencia. Paralelamente se propuso una función potencial para la dependencia de la presión de ϕ_{sat} . Teniendo en cuenta esta función potencial y un valor fijo para κ , con el modelo de CLND se encontró un buen ajuste de los datos experimentales y se hallaron los valores de los parámetros del modelo que se utilizaron en el ulterior análisis del V_{eff} .

Posteriormente con los valores de κ y ϕ_{sat} obtenidos, se realizaron las simulaciones de la distribución de la probabilidad de disociación por pulso en la celda de reacción que permitió analizar cualitativamente los resultados obtenidos.

Finalmente, se llevó a cabo una simulación numérica del V_{eff} en función de la geometría de irradiación, teniendo en cuenta para ello la variación del radio del modo en la cintura del haz y de la longitud del fotorreactor. En concordancia con la simulación de la probabilidad de disociación en la celda de reacción se encontró que los valores máximos del volumen efectivo de disociación se observan para geometrías de enfoque con valores del radio del haz en la cintura del orden de 4 mm. Para estos valores se observó que el V_{eff} está limitado por la longitud de la celda de reacción para la que se encontró un valor óptimo de 3,5 m. Este análisis numérico del V_{eff} permitió optimizar la geometría de irradiación en las experiencias de DMFIR.

Referencias

1. G. A. McRae, A.B. Yamashita and J.W. Goodale. J. Chem. Phys. 92 (1990) 5997.
2. I. P. Herman. Opt. Lett. 4 (1979) 403.
3. J. R. Barker. J. Chem. Phys. 72 (1980) 3686.
4. A. C. Baldwin and J. R. Barker. J. Chem. Phys. 74 (1981) 3813.
5. A. E. Siegman and S. W. Townsend. IEEE J. of Quantum Electron. 29 (1993) 1212.
6. A. E. Siegman. "Lasers". Ed. Univ. Science Books, Mill Valley (1986).
7. J.L.Lyman, S.D. Rockwood and S.M. Freund. J. Chem. Phys. 67 (1977) 4545.
8. S.Kato and K.Takeuchi. App. Phys. B. 53 (1991) 268.
9. K. Takeuchi, Y. Makide and I. Inoue. J. Chem. Eng. of Japan. 16 (1983) 136.
10. K. Takeuchi and I. Inoue. J. Chem. Eng. of Japan. 19 (1986) 81.
11. K.Takeuchi, I. Inoue, R. Nakane, Y. Makide, S. Kato and T. Tominaga. J. Chem. Phys. 76 (1982) 398.

5. DISEÑO DE UNA CAVIDAD EN V PARA DMFIR

Las geometrías de irradiación enfocadas, como las que se estudiaron en el capítulo 4, resultan de gran utilidad cuando es preciso aumentar la fluencia de irradiación en la DMFIR de moléculas con alto umbral de disociación. Sin embargo, los volúmenes de disociación obtenidos en estos sistemas son pequeños y, en consecuencia, el proceso resulta poco eficiente. Los resultados obtenidos en el capítulo 4, en experiencias realizadas con energía de salida del láser de 1 J, mostraron que en las geometrías menos enfocadas la distribución de energía es más uniforme que en las geometrías más enfocadas y el volumen de irradiación es mayor. Sin embargo, el volumen efectivo de disociación permanece reducido debido a los bajos valores de la fluencia en todo el volumen de irradiación para esta energía. Una manera de aumentar dicho volumen de disociación, es incrementando la energía incidente en una geometría de irradiación poco enfocada.

El diseño de una celda de reacción o fotorreactor para un mejor aprovechamiento de la energía del láser llevó a analizar la posibilidad de realizar un sistema intracavidad, en el cual el fotorreactor se ubica dentro de la cavidad óptica del láser. Esto permite tener una alta densidad de energía en volúmenes más grandes. Sin embargo, la introducción de un fotorreactor con gas absorbente a alta presión dentro de la cavidad del láser, produce una fuerte variación en el sistema láser con cambios significativos en los parámetros del mismo por lo que debe estudiarse el riesgo tecnológico que implica este sistema.

En este capítulo se presenta el estudio de un sistema intracavidad para el proceso de DMFIR.

5.1 DISEÑO DEL SISTEMA INTRACAVIDAD

Los sistemas láser están contenidos en cavidades resonantes; la más simple de ellas es una cavidad formada por dos espejos, entre los cuales se sitúa un medio activo. El medio activo emite fotones y aquellos que viajan en direcciones distintas al eje de la cavidad salen del sistema y no participan de la emisión láser mientras que, los que son

emitidos en la dirección del eje, viajan una y otra vez entre los espejos estimulando, a su vez, la emisión de más fotones en el medio activo. La radiación entre los espejos se establece en una onda estacionaria, cuya longitud de onda depende del medio activo y de las dimensiones de la cavidad¹. Cuando la transmisión de uno de los espejos es diferente de cero, se obtiene emisión láser a la salida de la cavidad.

En los capítulos precedentes se utilizó un láser de CO₂ TEA, cuya cavidad resonante consta de un espejo de salida de radio de curvatura $R = 1000$ cm y 30% de transmisión, y de una red de difracción que reemplaza al segundo espejo. Esta red si bien geoméricamente es equivalente a un espejo plano, permite sintonizar la longitud de onda según las diferentes líneas de emisión de la molécula de CO₂, dentro de las transiciones vibro-rotacionales entre los modos ν_3 y ν_2 de esta molécula.

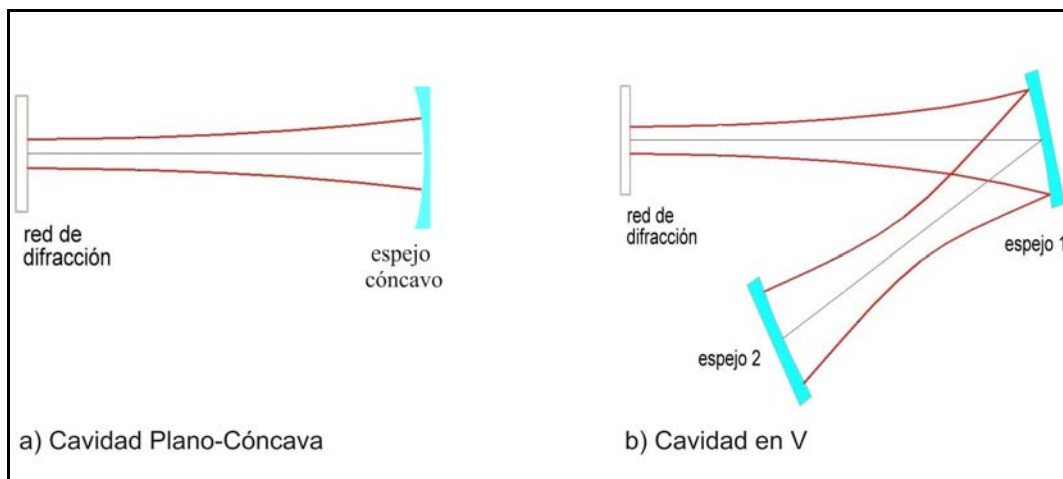


Figura 5.1. Comparación entre la cavidad plano-cóncava utilizada en experiencias extracavidad y la cavidad plegada en V, utilizada en las experiencias intracavidad.

En las cavidades plano-cóncavas, formadas por dos espejos uno de los cuales es plano, la cintura del haz dentro de la cavidad se sitúa sobre dicho espejo como se observa en la Figura 5.1a. En esta disposición la radiación se enfoca sobre la red de difracción y no es posible introducir un fotorreactor intracavidad enfocando la radiación en el centro del mismo. Para enfocar la radiación en el fotorreactor intracavidad se eligió una cavidad plegada en V formada por la red de difracción y dos espejos de radios de curvatura de 50 y 100 cm, como se observa en la Figura 5.1b. De esta manera, en la rama de la V limitada por la red de difracción y uno de los espejos, la cintura del haz se ubica sobre la red de difracción como en el caso de la cavidad plano-cóncava, mientras que en la otra rama limitada por los dos espejos curvos la cintura del haz se ubicará en un punto entre ambos espejos. La ubicación de la cintura del haz en esta rama depende de la

elección de las longitudes de ambas ramas y de los radios de curvatura de los espejos. La adecuada elección de estos parámetros permite introducir un fotorreactor intracavidad y enfocar la radiación dentro del mismo.

5.1.1 Análisis de Estabilidad

La trayectoria de los haces en la cavidad resonante de un láser se calcula por medio del formalismo de matrices ABCD de propagación de rayos¹. Para ello, en la aproximación paraxial, se considera un haz que viaja aproximadamente en la dirección z como se observa en la Figura 5.2. Se tiene en cuenta un desplazamiento pequeño de dicho haz, $r(z)$, transversal al eje óptico, z , de pendiente dr/dz también pequeña y, se define un vector cuyas coordenadas son r y $n(z)dr/dz$, en el cual $n(z)$ es el índice de refracción del medio en que se propaga el haz. Para la mayoría de los componentes ópticos paraxiales, las coordenadas del haz a la entrada y a la salida del mismo, r_e y r_s respectivamente, se conectan por una relación del tipo:

$$r_s = Ar_e + B \frac{\partial r_e}{\partial z} \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial r_s}{\partial z} = Cr_e + D \frac{\partial r_e}{\partial z} \quad (5.2)$$

o, lo que es lo mismo, en notación matricial:

$$\begin{bmatrix} r_s \\ \frac{\partial r_s}{\partial z} \end{bmatrix} = \mathbf{M} \begin{bmatrix} r_e \\ \frac{\partial r_e}{\partial z} \end{bmatrix} \quad \mathbf{M} = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \quad (5.3)$$

donde \mathbf{M} se define como la matriz de rayos o matriz ABCD del componente óptico. Al atravesar un sistema compuesto por p componentes ópticos, la matriz del sistema, \mathbf{M}_s , que vincula al vector del haz a la salida del sistema con el vector del haz a la entrada se expresa:

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_p \mathbf{M}_{p-1} \dots \mathbf{M}_2 \mathbf{M}_1 \quad (5.4)$$

con \mathbf{M}_i , la matriz asociada al componente i .

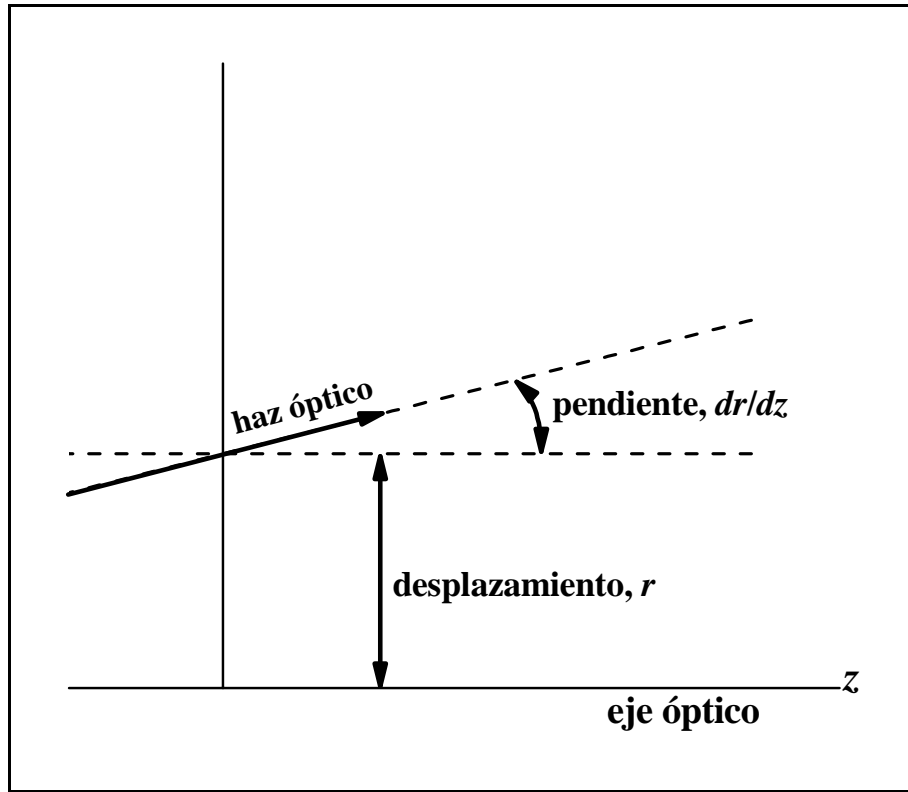


Figura 5.2. Definición de los parámetros geométricos de un haz.

La cavidad resonante de un láser puede modelarse como un sistema de enfoque periódico, donde en cada período el haz pasa una vez a través de todos los componentes ópticos de la cavidad. Dado un plano genérico en un punto z sobre el eje de la cavidad y la matriz de rayos \mathbf{M} asociada a un período dentro de la misma, la relación entre los vectores del haz en los períodos $n+1$ y n -ésimo, r_{n+1} y r_n , respectivamente, está dada por:

$$r_{n+1} = \mathbf{M} r_n = \mathbf{M}^{n+1} r_0 \quad (5.5)$$

donde r_0 es el vector inicial del haz. La ecuación (5.5) puede resolverse diagonalizando la matriz \mathbf{M} . De esta manera se obtienen los autovalores λ_a y λ_b y los autovectores r_a y r_b de dicha matriz y r_0 y r_n pueden escribirse en la base de autovectores como:

$$r_0 = c_a r_a + c_b r_b \quad (5.6)$$

$$r_n = \mathbf{M}^n r_0 = \mathbf{M}^n (c_a r_a + c_b r_b) = c_a \lambda_a^n r_a + c_b \lambda_b^n r_b \quad (5.7)$$

Si los autovalores son números complejos, la solución (5.7) es una función periódica, típicamente una combinación de funciones senos y cosenos, y la trayectoria de los haces

dentro de la cavidad está confinada dentro de la misma. En este sentido se dice que la cavidad es estable. En la Figura 5.3a se representa esquemáticamente la trayectoria de un haz dentro de una cavidad estable.

Si los autovalores son número reales, la solución (5.7) es una combinación de funciones senos y cosenos hiperbólicos, la trayectoria de los haces no está confinada dentro de la cavidad y diverge exponencialmente como se observa en la Figura 5.3b. Estas cavidades se clasifican como inestables.

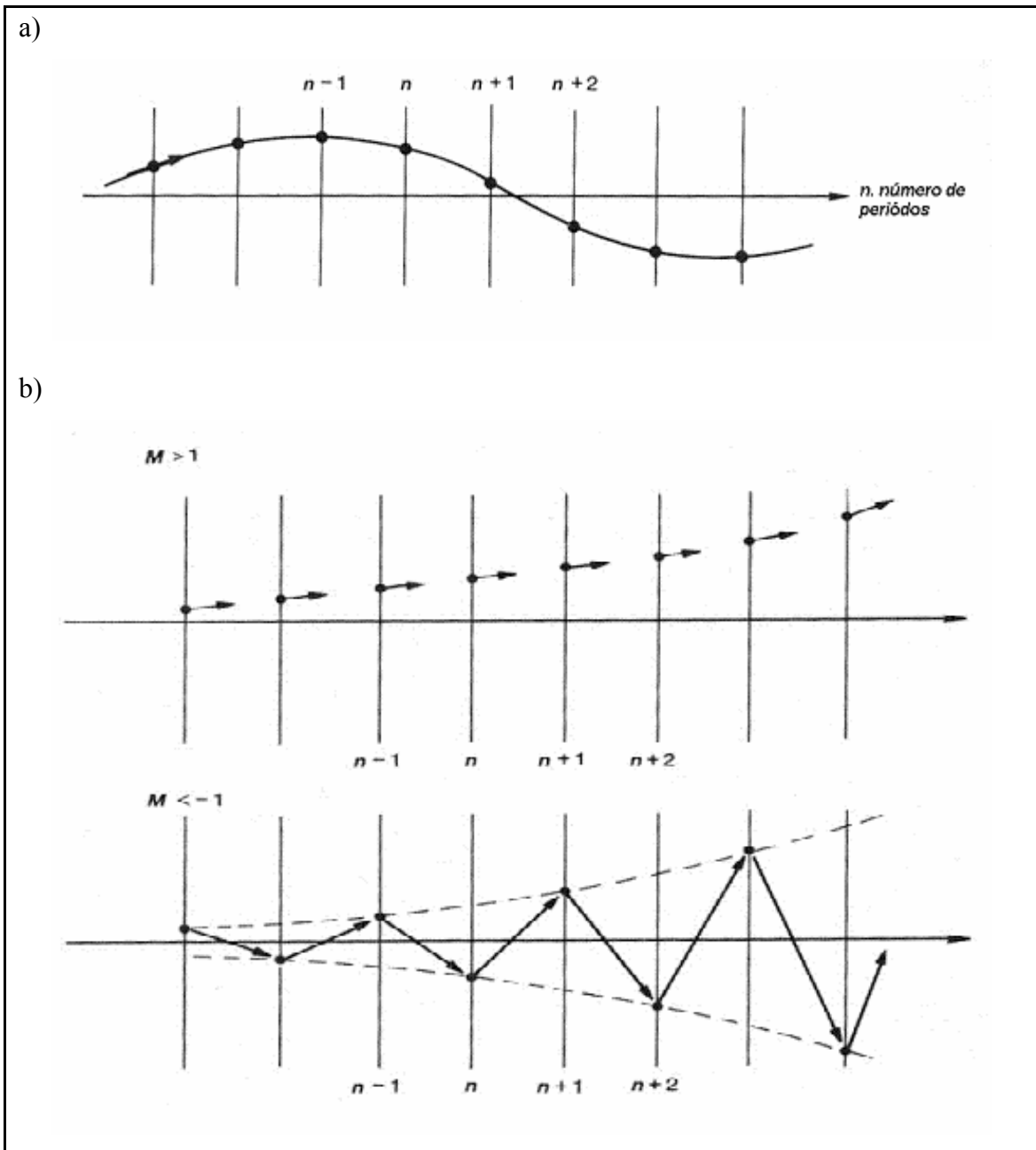


Figura 5.3. a) Trayectoria de un haz en un sistema periódico estable. b) Trayectoria de un haz en un sistema periódico inestable.

Los autovalores de la matriz ABCD se escriben como:

$$\lambda_a, \lambda_b = \left(\frac{A+D}{2} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{A+D}{2} \right)^2 - 1} \quad (5.8)$$

De esta manera, definiendo η como la semi-traza de la matriz ABCD, $(A+D)/2$, la cavidad se dirá estable si se cumple la condición:

$$-1 < \eta < 1 \quad (5.9)$$

Si $\eta > 1$ o $\eta < -1$, la cavidad será inestable.

La cavidad en V dispuesta en este trabajo para las experiencias de DMFIR intracavidad se muestra en la Figura 5.4. El medio activo se ubica en la rama (a) de la cavidad, entre la red de difracción y el espejo 1 y, el fotorreactor en la rama (b), entre los espejos 1 y 2, de alta reflectividad.

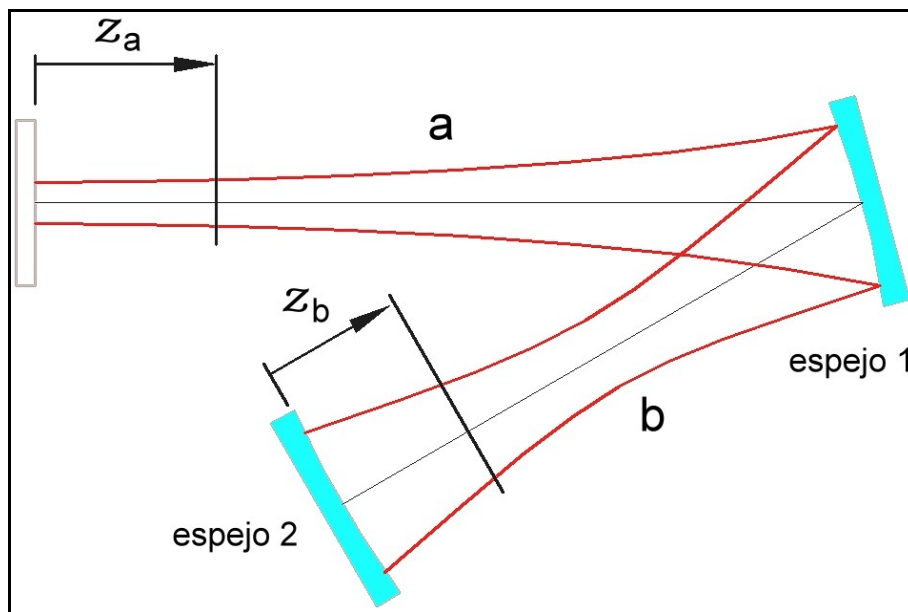


Figura 5.4.Esquema de una cavidad láser en V.

Para el cálculo de la matriz ABCD asociada a esta cavidad deben tenerse en cuenta las matrices que representan una propagación del haz en una distancia z , \mathbf{M}_z^1 :

$$\mathbf{M}_z = \begin{pmatrix} 1 & z \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.10)$$

y las matrices que representan una reflexión del haz en un espejo de distancia focal f ,

\mathbf{M}_f :

$$\mathbf{M}_f = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f} & f \end{pmatrix} \quad (5.11)$$

Situándose en un punto z en la rama (a) de la cavidad, la matriz ABCD que representa la trayectoria de un haz dando una vuelta completa a la cavidad está dada por:

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_{a+z} \mathbf{M}_{f1} \mathbf{M}_b \mathbf{M}_{f2} \mathbf{M}_b \mathbf{M}_{f1} \mathbf{M}_{a-z} \quad (5.12)$$

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & a+z \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f_1} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & b \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f_2} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & b \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f_1} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & a-z \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.13)$$

donde a y b son las longitudes de las ramas (a) y (b), respectivamente, y f_1 y f_2 las distancias focales de los espejos 1 y 2, respectivamente. Redefiniendo estas magnitudes como $a = f_1 + x$ y $b = f_1 + f_2 + y$, la semi-traza de la matriz, η , resulta:

$$\eta = \frac{A+D}{2} = \frac{xf_2^2 + y(f_1^2 - xy)}{f_1^2 f_2} \quad (5.14)$$

y, la condición de estabilidad dada por la ecuación (5.9) queda:

$$-1 < \frac{xf_2^2 + y(f_1^2 - xy)}{f_1^2 f_2} < 1 \quad (5.15)$$

En la Figura 5.5 se observa el diagrama de estabilidad para la cavidad en V propuesta con espejos 1 y 2 de distancias focales, $f_1 = 50$ cm y $f_2 = 100$ cm, respectivamente. En el mismo se grafican en falso color los valores de η en la región estable como función de las longitudes a y b , y la región uniforme, en verde, corresponde a los valores de a y b para los cuales la cavidad es inestable, es decir $|\eta| \geq 1$.

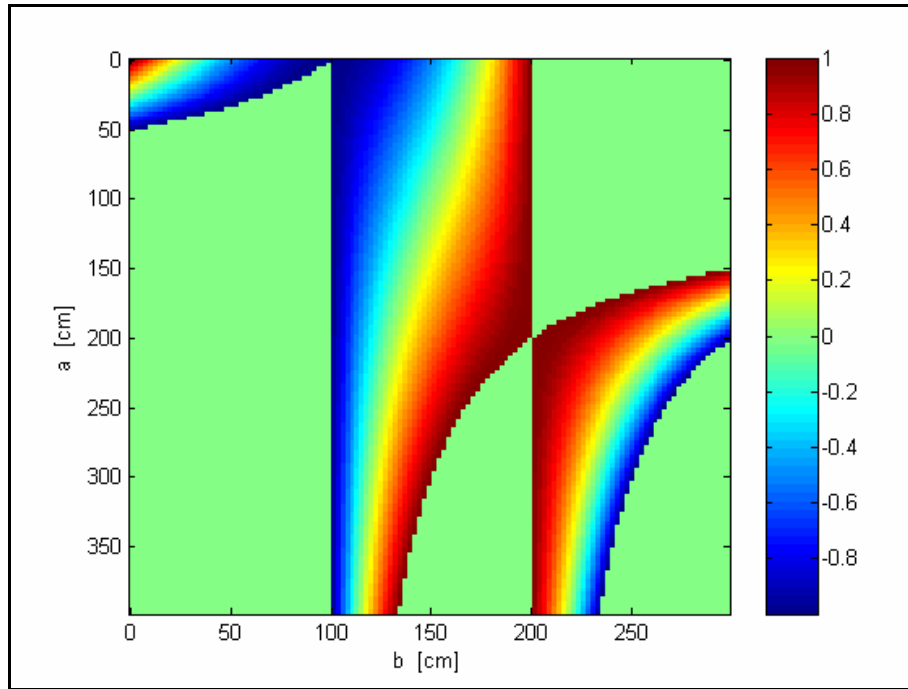


Figura 5.5. Diagrama de estabilidad para la cavidad de la Figura 1. En mapa de color los valores de η , el parámetro de estabilidad, en la región estable. En verde uniforme la región inestable. $f_1=50$ cm y $f_2=100$ cm.

5.1.2 Cálculo de la Posición de las Cinturas y del Radio del Haz

Geoméricamente, una onda esférica puede propagarse con el formalismo matricial. Para ello se analiza la onda esférica de radio $R(z)$, en el punto z del eje óptico, como una colección de rayos que diverge desde un punto común, como se observa en la Figura 5.6. En esta figura se esquematiza un frente de onda esférico, en el que cada punto del frente está asociado a un rayo que diverge del centro de curvatura del mismo. Estos rayos están definidos como en la Figura 5.2 a través del desplazamiento respecto del eje óptico, $r(z)$, y de la pendiente respecto del mismo eje, dr/dz . En la aproximación paraxial, considerando pequeños desplazamientos, los desplazamientos y la pendiente, $r(z)$ y dr/dz , del vector de cada rayo se relacionan geoméricamente con el radio de la onda esférica en el punto z , $R(z)$, de la siguiente manera:

$$\frac{r(z)}{R(z)} = \frac{\partial r}{\partial z} \quad (5.16)$$

Multiplicando en ambos lados de la ecuación (5.16) por el índice de refracción del medio $n(z)$, se tiene:

$$n(z) \frac{\partial r}{\partial z} = \frac{n(z)r(z)}{R(z)} \quad \text{o} \quad \frac{R(z)}{n(z)} = \frac{r(z)}{n(z)\partial r(z)/\partial z} \quad (5.17)$$

La propagación del radio de la onda esférica a través de un sistema paraxial representado por una matriz ABCD, se obtiene reemplazando en la ecuación (5.17), la propagación de $r(z)$ y dr/dz descrita en 4.1.1 Para ello se definen R_1 y R_2 como los radios de la onda esférica a la entrada y a la salida del sistema paraxial y cada uno se asocia a un sistema de rayos, definidos a su vez por sus respectivos desplazamientos y pendientes, r_1 , dr_1/dz y r_2 , dr_2/dz . Reemplazando entonces las ecuaciones (5.1) y (5.2) en la ecuación (5.17) se obtiene:

$$\frac{R_2}{n_2} = \frac{r_2}{(\partial r / \partial z)_2} = \frac{Ar_1 + B(\partial r / \partial z)_1}{Cr_1 + D(\partial r / \partial z)_1} = \frac{A(R_1 / n_1) + B}{C(R_1 / n_1) + D} \quad (5.18)$$

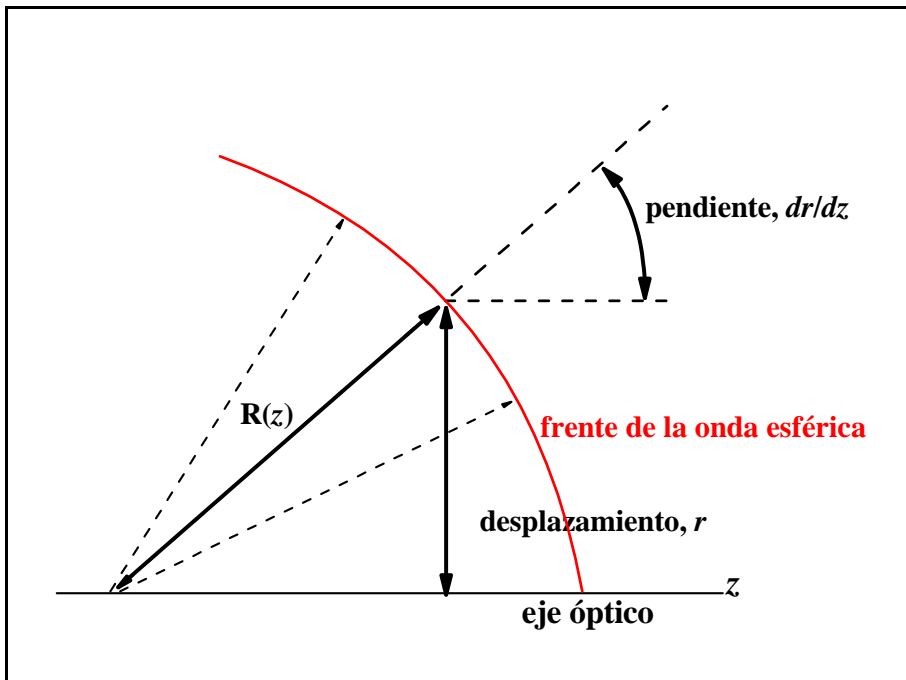


Figura 5.6. Representación de una onda esférica como un conjunto de rayos.

Esta propagación geométrica para una onda esférica puede extenderse para haces gaussianos como los que se describieron en el capítulo 4. Estos haces se caracterizan a través de su radio de curvatura $R(z)$ al igual que la onda esférica y, del radio transversal del haz, $w(z)$, en un punto z situado sobre el eje de la cavidad como se observa en la Figura 5.7. Se define el parámetro complejo Q como:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{R} + i \frac{\lambda}{\pi w^2} \quad (5.19)$$

con λ , la longitud de onda del haz. La ecuación (5.18) se extiende para haces gaussianos de la siguiente forma¹:

$$\frac{Q_2}{n_2} = \frac{A(Q_1/n_1) + B}{C(Q_1/n_1) + D} \quad (5.20)$$

Para simplificar la notación se define Q^* como Q/n .

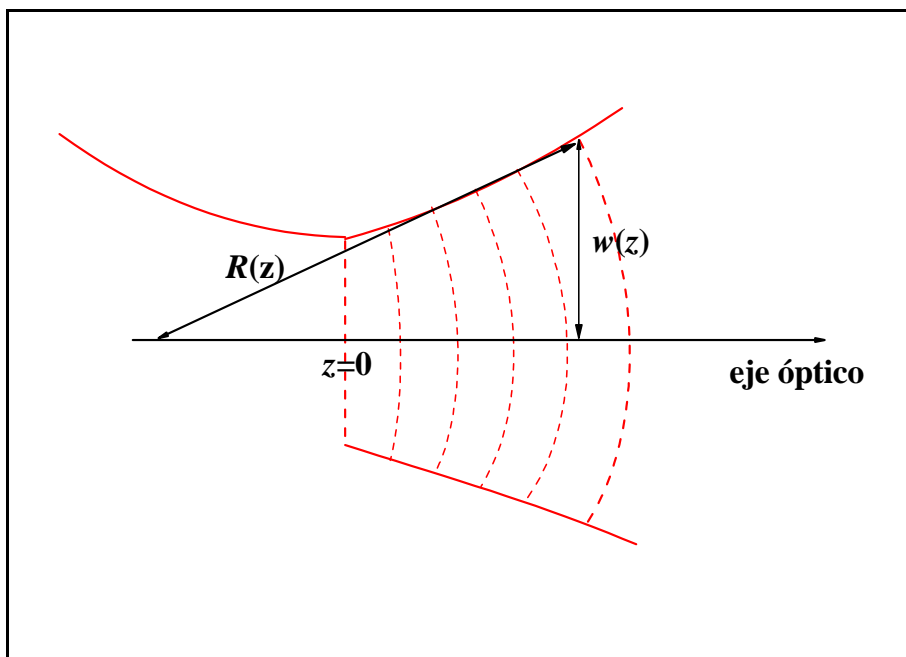


Figura 5.7. Parámetros en un haz Gaussiano. $w(z)$: radio trasversal del haz , $R(z)$: radio de curvatura, z : posición a lo largo del eje óptico.

En el caso de una cavidad estable, existe una solución periódica de tal manera que propagando un haz a través de todos los componentes óptico de la cavidad, éste tendrá el mismo parámetro Q^* al volver al mismo punto después de una vuelta completa a la misma. Definiendo Q_1^* y Q_2^* como los parámetros del haz antes y después de propagarse en una vuelta completa y utilizando la ecuación (5.20), debe cumplirse:

$$Q_2^* = \frac{AQ_1^* + B}{CQ_1^* + D} = Q_1^* \quad (5.21)$$

La ecuación (5.21) puede describirse como:

$$\left(\frac{1}{Q^*}\right)^2 + \frac{A-D}{B}\left(\frac{1}{Q^*}\right) + \frac{1-AD}{B} = 0 \quad (5.22)$$

de donde la solución confinada resulta:

$$\frac{1}{Q_a^*}, \frac{1}{Q_b^*} = \frac{D-A}{2B} \mp \frac{1}{B} \sqrt{\left(\frac{A+D}{2}\right)^2 - 1} = \frac{D-A}{2B} \mp \frac{1}{B} \sqrt{\eta^2 - 1} \quad (5.23)$$

Comparando entonces la solución (5.23) con la definición (5.19), se obtienen el radio de curvatura, R , y el radio del haz, $w(z)$ en cada punto como:

$$R(z) = \frac{2B(z)}{D(z) - A(z)} \quad (5.24)$$

y

$$w^2(z) = \frac{\lambda}{\pi} \frac{|B(z)|}{\sqrt{1 - \eta^2}} \quad (5.25)$$

donde la matriz ABCD se calcula partiendo del punto z a lo largo del eje óptico de la cavidad y volviendo al mismo punto después de pasar por todos los elementos de la misma.

En la Figura 5.7 se observa que en la cintura del haz, el frente de onda es plano, o lo que es equivalente, el radio de curvatura del mismo tiende a infinito. Se calcula entonces la posición de la cintura del haz como el valor de z para el cual $R(z) \rightarrow \infty$ y de la ecuación (5.24) resulta que esta condición se cumple para $A(z) = D(z)$.

Como se describió en el capítulo 4, en un láser la distribución espacial de la energía varía según el modo de la radiación emergente de los mismos. La forma funcional de los modos se describe mediante las funciones de Hermite-Gauss y éstos se denotan TEM_{mn} con los subíndices m y n correspondientes al orden de la función de Hermite-Gauss¹.

Las ecuaciones (5.24) y (5.25) son válidas en el caso de un láser operando en el modo TEM_{00} . En general, el láser operará en una superposición incoherente de modos y, para ese caso, se define el factor de calidad del haz $M^2 = (w/w^{00})^2$, donde w es el radio del haz

multimodo y w^{00} es el radio del haz en el modo TEM_{00} . Con esta definición las ecuación (5.25) toma la misma forma que la ecuación (3.4).

En el caso de la cavidad en V de la Figura 5.4, el radio del haz a cualquier distancia z^a de la red de difracción se describe utilizando la ecuación (5.25) con los elementos de matriz dados por la ecuación (5.13):

$$w_a(z) = \sqrt{\frac{\lambda z_R^a}{\pi} M^2 \left(1 + \left(\frac{z_a - z_f^a}{Z_R^a} \right)^2 \right)} \quad (5.26)$$

La longitud de Rayleigh, z_R^a , en este caso se expresa:

$$z_R^a = \sqrt{\frac{(f_1^2 - xy)^2 - x^2 f_2^2}{f_2^2 - y^2}} \quad (5.27)$$

Evaluando la condición $A(z)=D(z)$ en esta rama de la cavidad, la posición la cintura del haz, z_f^a , resulta:

$$z_f^a = 0 \quad (5.28)$$

es decir, está ubicada en la red de difracción, de modo que el diámetro del haz en la misma está dado por:

$$d_{RED} = 2w_{foco} = \sqrt{\frac{\lambda z_R^a}{\pi} M^2} \quad (5.29)$$

Para calcular los parámetros del haz en los espejos 1 y 2 y en la cintura del haz en la rama (b), se calcula la matriz ABCD en esta rama de la cavidad. Situándose en un punto z en la rama (b) de la cavidad, la matriz ABCD que representa la trayectoria de un haz dando una vuelta completa a la cavidad está dada por:

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_z \mathbf{M}_{f_2} \mathbf{M}_b \mathbf{M}_{f_1} \mathbf{M}_{2a} \mathbf{M}_{f_1} \mathbf{M}_{b-z} \quad (5.30)$$

$$M = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & z \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f_2} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & b \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f_1} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2a \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f_1} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & b-z \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.31)$$

Nuevamente se calcula el radio del haz para cualquier distancia z^b al espejo 2:

$$w_b(z) = \sqrt{\frac{\lambda z_R^b}{\pi} M^2 \left(1 + \left(\frac{z_b - z_f^b}{Z_R^b} \right)^2 \right)} \quad (5.32)$$

y la longitud de Rayleigh y la posición de la cintura del haz, se expresan en esta rama como:

$$z_R^b = \frac{\sqrt{f_2^2 - y^2}}{f_1^2 - 2xy} \sqrt{(f_1^2 - xy)^2 - x^2 f_2^2} \quad (5.33)$$

y

$$z_{foco}^b = \frac{(f_2 + y)(f_1^2 - xy - xf_2)}{f_1^2 - 2xy} \quad (5.34)$$

Los valores de los diámetros del modo en la cintura del haz y en los espejos 1 y 2, respectivamente, son:

$$d_{foco} = 2 \sqrt{\frac{\lambda z_R^b}{\pi} M^2} \quad (5.35)$$

$$d_1 = 2 \sqrt{\frac{\lambda z_R^b}{\pi} M^2 \left(1 + \left(\frac{f_1 + f_2 + y - z_{foco}^b}{Z_R^b} \right)^2 \right)} \quad (5.36)$$

$$d_2 = 2 \sqrt{\frac{\lambda z_R^b}{\pi} M^2 \left(1 + \left(\frac{z_{foco}^b}{Z_R^b} \right)^2 \right)} \quad (5.37)$$

En el diseño de la cavidad se busca que la cintura del haz esté relativamente centrada en la rama (b) donde se colocará el fotorreactor, con lo cual $z_{foco} \approx b/2$. Con esta condición y, redefiniendo las distancias focales como $f_2 = mf$ y $f_1 = f$, resulta:

$$y = f \frac{2x + m^2(m-1)f}{2x(m-1) + m^2f} \quad (5.38)$$

El único valor de m para que esta condición se cumpla independientemente del valor de x , o lo que es lo mismo, del largo de la rama (a), es $m = 2$. En este caso se tiene $y = f$ y, por lo tanto, $b = 4f$. Estos valores de y y de b llevan al sistema al borde de la estabilidad, $\eta = 1$. No obstante, si se trabaja en un entorno de esta zona, pero dentro de la región de estabilidad, se logra el menor radio del haz en la cintura del mismo, en una posición relativamente centrada en el fotorreactor, y se obtienen modos grandes en los espejos. Sin embargo, en dicha región, tanto el radio del modo en la cintura del haz como la longitud de Rayleigh resultan poco predecibles.

5.2 ANÁLISIS DE RIGROD PARA LA ENERGÍA INTRACAVIDAD

En la implementación de un sistema de DMFIR intracavidad es necesario conocer la variación de la energía dentro de la cavidad láser. Por un lado, como se estudió en el capítulo 4, en el análisis de las experiencias de DMFIR es necesario tomar en cuenta la fluencia, o energía por unidad de área, en el volumen de irradiación. Por otro lado, la inserción de una celda de reacción intracavidad, introduce fuertes pérdidas en el sistema láser. En el proceso de DMFIR, la muestra dentro de la celda de reacción absorbe parte de la energía que circula intracavidad y, dependiendo de la cantidad de energía absorbida, puede alcanzarse un umbral en el cual la ganancia en el medio activo del láser sea insuficiente para compensar las pérdidas y el sistema deje de ser operativo. El estudio de la intensidad dentro de la cavidad permite analizar este límite de operabilidad. Por último, en el diseño del sistema es importante tener en cuenta los valores que toma la fluencia en los componentes ópticos, a fin de que no supere el límite de daño del material de dichos componentes.

La variación de la intensidad a lo largo de la cavidad se obtiene a partir de un análisis tipo Rigrod². En este análisis se estudian las intensidades $I_+(z)$ e $I_-(z)$ que viajan en la dirección $+z$ y $-z$ a lo largo del eje de la cavidad. En el caso de la cavidad en V se considera un sistema como el que se muestra en la Figura 5.8, en la cual se observa la cavidad formada por dos espejos y una red de difracción. En la rama (a) se encuentra el medio activo y un separador de haz que sirve para introducir una pérdida adicional a través de la cual se mide la energía durante el desarrollo de la experiencia. Finalmente, en la rama (b) se encuentra la celda de reacción.

Se analiza entonces la variación de las intensidades dentro de la cavidad, para lo cual las mismas se numeran en cada trayecto como se indica en la Figura 5.8. Los efectos de los

espejos 1 y 2, de la red de difracción, de las ventanas tanto del fotorreactor como del medio activo y del separador de haz, BS, se tienen en cuenta a través de las respectivas transmitancias y reflectividades.

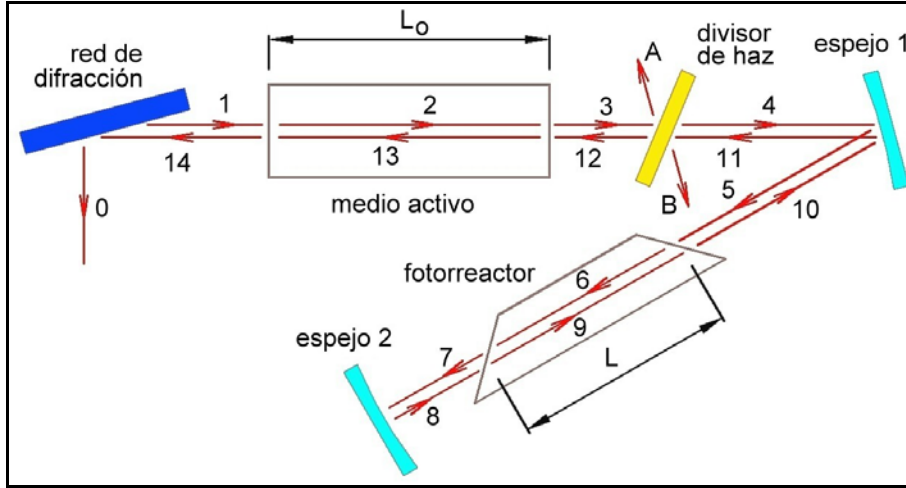


Figura 5.8. Esquema de intensidades en una cavidad láser en V.

Los efectos del medio activo de longitud \$L_0\$, y del absorbente, representado en este caso por la celda de longitud \$L\$, se analizan mediante la ecuación diferencial asociada.

Para calcular la variación de la intensidad en el medio activo, se tiene en cuenta que para una onda que viaja a través de un medio la intensidad crecerá o disminuirá con la distancia de acuerdo a la ecuación diferencial¹ :

$$\frac{dI}{dz} = \pm \alpha_I I \quad (5.39)$$

el signo + o -, dependerá de si se trata de un medio con ganancia, como en el caso del medio activo de un láser, o un medio absorbente y, \$\alpha_I\$ es el coeficiente de ganancia o de absorción en el medio. Este coeficiente está relacionado con la diferencia de poblaciones entre los niveles de energía moleculares que intervienen en la emisión o absorción y con la sección eficaz de emisión o de absorción según el caso.

Para el medio activo se consideran transiciones entre estados de energía molecular, homogéneas en la emisión. En este caso el coeficiente de ganancia saturará conforme aumente la intensidad de la forma¹ :

$$\alpha_I = \frac{\alpha}{1 + I/I_{sat}} \quad (5.40)$$

donde α se define como el coeficiente de ganancia de pequeña señal que equivale al coeficiente de ganancia cuando la intensidad incidente en el medio tiende a cero, e I_{sat} es la intensidad de saturación de la ganancia, que es la intensidad a la cual el coeficiente de ganancia se reduce a la mitad del valor del coeficiente de pequeña señal.

Para el cálculo en la cavidad en V, se normalizan por simplicidad, todas las intensidades a la intensidad de saturación del medio activo. La intensidad normalizada en cada trayecto i a lo largo de la cavidad se designa como β_i .

Para el cálculo de las intensidades β_2 y β_{13} en el medio activo, se reemplaza I/I_{sat} por $\beta_2 + \beta_{13}$ en la ecuación (5.40), y se inserta esta ecuación en (5.39). Resulta entonces para β_2 y β_{13} la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{1}{\beta_2} \frac{d\beta_2}{dz} = -\frac{1}{\beta_{13}} \frac{d\beta_{13}}{dz} = \frac{\alpha}{1 + \beta_2 + \beta_{13}} \quad (5.41)$$

En el caso del medio absorbente, dentro de la celda de reacción, la variación de las intensidades según la ecuación (5.39) estará dada por:

$$\frac{1}{\beta_6} \frac{d\beta_6}{dz} = -\frac{1}{\beta_9} \frac{d\beta_9}{dz} = -\Gamma_{(\beta_6 + \beta_9, P)} \quad (5.42)$$

donde Γ es función de la fluencia dentro del fotorreactor, y por lo tanto, función de la posición del mismo y de la presión de la muestra.

De la primera igualdad de la expresión (5.41) se deduce que el producto $\beta_2\beta_{13}$ es constante para cualquier punto dentro del medio activo. Se tiene entonces, para la segunda igualdad:

$$\frac{1}{\beta_2} \frac{d\beta_2}{dz} = \frac{\alpha}{1 + \beta_2 + \frac{c}{\beta_2}} \quad (5.43)$$

Para resolver esta ecuación se tienen en cuenta las condiciones en los extremos:

$$\begin{aligned} \tau_V \beta_2(L_0) &= \beta_3 & \beta_2(0) &= \tau_V \beta_1 \\ \beta_{13}(L_0) &= \tau_V \beta_{12} & \tau_V \beta_{13}(0) &= \beta_{14} \end{aligned} \quad (5.44)$$

donde τ_v es la transmitancia de las ventanas del medio activo. Se define además el parámetro q :

$$q = \frac{\beta_2(L_0)}{\beta_2(0)} = \frac{\beta_{13}(0)}{\beta_{13}(L_0)} \quad (5.45)$$

En una primera aproximación se considera que el medio absorbente es un absorbente lineal por lo que se puede definir la transmitancia del fotorreactor, χ , de la siguiente manera:

$$\chi = e^{-\Gamma L} \quad (5.46)$$

Con esta expresión y, relacionando β_{i+1} con β_i a través de las respectivas transmitancias, τ_i , y reflectancias, r_i , es posible seguir la evolución de la intensidad en una vuelta completa dentro de la cavidad y obtener la siguiente relación:

$$1 = q^2 \tau_v^8 \tau_{BS}^2 r_1^2 \chi^2 r_2 r_R \quad (5.47)$$

de donde q resulta:

$$q = \frac{1}{\tau_v^4 \tau_{BS} r_1 \chi \sqrt{r_2 r_R}} \quad (5.48)$$

Resolviendo la ecuación (5.43), en términos de las condiciones dadas por las ecuaciones (5.44) – (5.46) y (5.48) se obtiene una expresión para β_2 . Las expresiones para las otras β_i se obtienen utilizando un mecanismo análogo relacionando β_{i+1} con β_i en cada tramo del trayecto.

Las magnitudes que se pueden medir son la intensidad a la salida del separador de haz, β_A , y la intensidad en el orden cero de la red de difracción, β_0 . Definiendo τ_R como la fracción de la intensidad incidente en la red de difracción que sale por el orden cero, el cociente entre β_0 y β_A resulta:

$$\frac{\beta_0}{\beta_A} = \tau_R \frac{\tau_{BS}}{1 - \tau_{BS}} r_1 \tau_v^2 \chi \sqrt{\frac{r_2}{r_R}} \quad (5.49)$$

Este cociente depende de χ , es decir de la presión y de la sección eficaz de absorción de la muestra en el fotorreactor.

La fluencia dentro del fotorreactor estará dada por:

$$\beta_{fotorreactor} = \beta_6(z) + \beta_9(z) \quad (5.50)$$

y se evalúa a través de las expresiones obtenidas para β_6 y β_9 resultando:

$$\beta_{fotorreactor} = \frac{\alpha L_0 + Ln(r_1 \tau_{BS} \chi \tau_V^4 \sqrt{r_2 r_R})}{1 - r_1 \tau_{BS} \tau_V^4 \chi \sqrt{r_2 r_R}} \frac{r_1 \tau_{BS} \tau_V^2 \chi \sqrt{r_R}}{r_1 \tau_{BS} \tau_V^2 \chi \sqrt{r_2} + \sqrt{r_R}} \left(e^{-\Gamma(z-L)} + \tau_V^2 r_2 e^{\Gamma(z-L)} \right) \quad (5.51)$$

5.3 DMFIR DE $CDCl_3$ EN CONFIGURACIÓN INTRACAVIDAD

5.3.1 Disposición Experimental

Se dispuso la cavidad del láser de CO_2 TEA como se muestra en las Figuras 5.9 y 5.10. La celda de reacción intracavidad, se diseñó y construyó en forma de T lo cual permite registrar la composición de la muestra antes y después de cada irradiación con un espectrofotómetro FTIR. El fotorreactor en T de 92 cm de largo y 2 cm de diámetro con brazos del mismo diámetro y largo 7 cm c/u, se construyó en vidrio Pyrex con cabezales de acero inoxidable 316L que soportan ventanas de ZnSe en ángulo de Brewster.

Para armar la cavidad en V, se eligieron los espejos y la longitud de la rama (b) de tal forma de situarse en la región de operación estable del láser y, tal que, la condición dada por la ecuación (5.38) sea independiente de la longitud de la rama (a). Para ello se utilizaron una red de difracción, (150 l/mm), que permite sintonizar el láser entre 9 y 11 μm y dos espejos cóncavos de 100 % de reflectividad y de radios $R_1 = 100$ cm y $R_2 = 200$ cm. En la Figura 5.9, se muestra una fotografía de la disposición experimental utilizada.

El divisor de haz intracavidad de ZnSe se caracterizó previamente considerándolo como una lámina de cara paralelas y analizando la transmitancia y la reflectividad del mismo en función del ángulo con el eje de la cavidad que se fijó finalmente en 45° . Como se observa en las Figuras 5.9 y 5.10, el haz emergente del separador de haz es desviado hacia un punto donde alternativamente se ubicaron un láser de He-Ne, un medidor de

energía, GenTec ED500 y un analizador espectral para CO₂, Optical Engineering 16A. El láser de He-Ne permitió llevar a cabo una alineación preliminar del sistema intracavidad. El analizador espectral se utilizó para sintonizar el láser en la línea P(48) de la banda de emisión de 10,6 μm, resonante con el modo ν₄ de CDCl₃. Finalmente con el medidor de energía se evaluó la energía intracavidad.

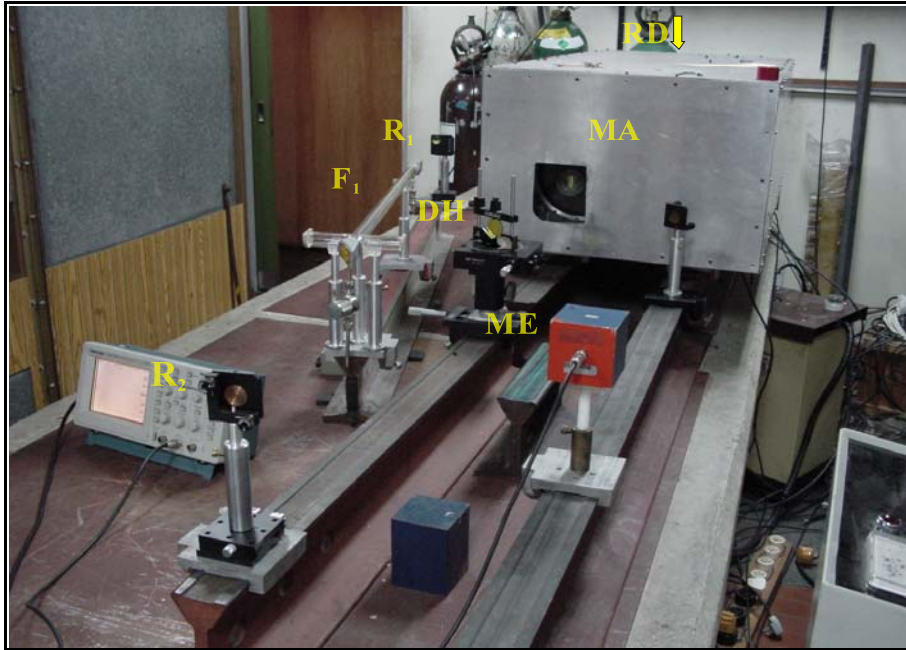


Figura 5.9. Fotografía de la disposición experimental en el sistema intracavidad. F₁: fotorreactor, R₁ y R₂: espejos, RD: red de difracción, DH: divisor de haz, MA: medio activo, ME: medidor de energía.

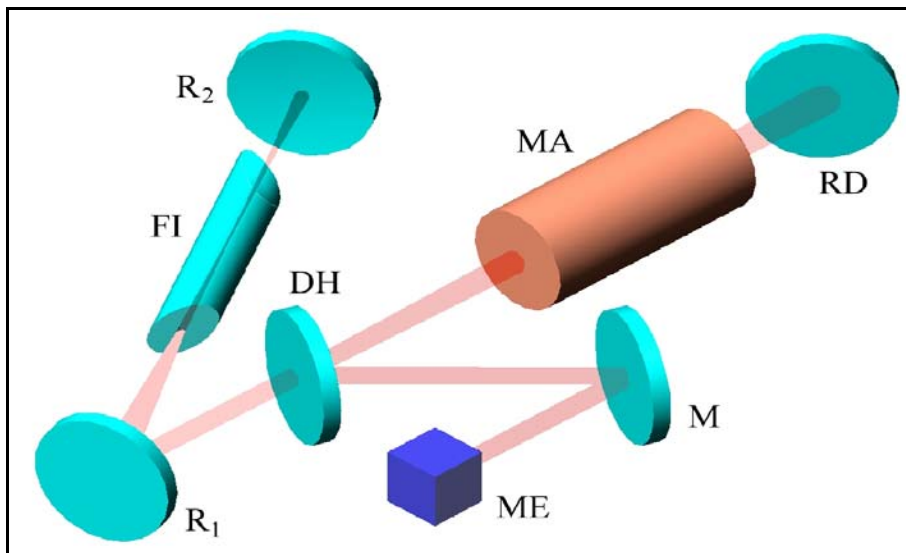


Figura 5.10. Esquema de la disposición utilizada. F₁: fotorreactor, R₁ y R₂: espejos, RD: red de difracción, DH: divisor de haz, MA: medio activo, ME: medidor de energía. $\overline{RDR_1}$ y $\overline{R_1R_2}$: longitudes de la ramas (a) y (b).

Como se concluyó en 4.1.2 al analizar la ecuación (5.38), con esta disposición se logra el menor tamaño del haz en su cintura, en una posición relativamente centrada en la celda y se obtienen modos grandes en los espejos, lo que permite trabajar sin dañar los componentes ópticos de la cavidad. Sin embargo, es importante resaltar que este sistema se encuentra al borde de la estabilidad, lo que implica que las distintas características del haz láser varían muy rápidamente con los parámetros de la cavidad. Los gráficos presentados en la Figura 5.11 ilustran las consecuencias de pequeñas variaciones en los parámetros de la cavidad.

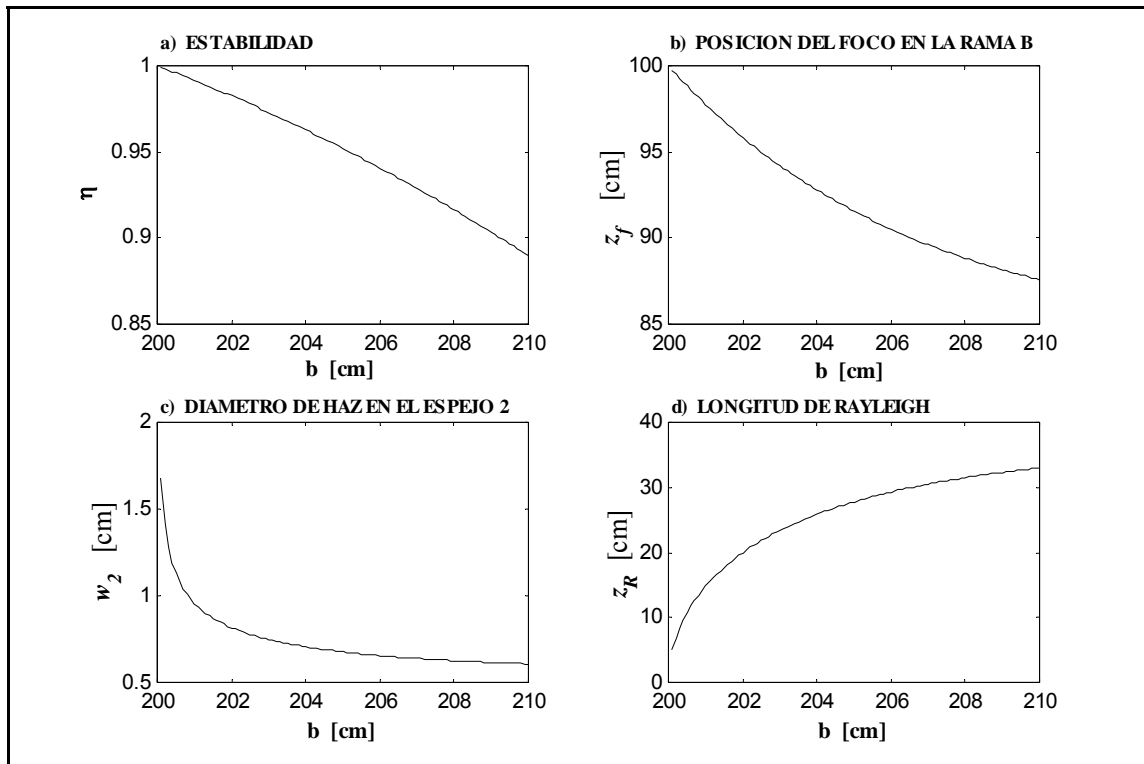


Figura 5.11. Variación de las características del haz láser con la longitud de la rama (b) de la cavidad en la cual se encuentra el fotorreactor, para una longitud de la rama (a) de 241 cm, y distancias focales $f_1 = 100$ cm y $f_2 = 50$ cm. a) parámetro de estabilidad, η . b) posición de la cintura del haz en la rama (b), z_f . c) diámetro del haz en el espejo 2 de la cavidad (ver Figura 5.4), w_2 . d) longitud de Rayleigh en la rama (b), z_R .

En la Figura 5.11 se muestran los gráficos calculados de la estabilidad, η , la posición de la cintura del haz en la rama (b) de la cavidad, z_f , el diámetro del haz en el espejo 2 para el modo TEM_{00} , w_2 , y la longitud de Rayleigh, z_R , en función de la longitud de la rama (b). La variación de b se realizó a partir del valor límite, $b = 4f_2$, de 200 cm para $f_2 = 50$ cm que resulta en $\eta = 1$ y $z_R = 0$. El cálculo se realizó considerando una longitud de la rama (a) de 241 cm y distancias focales $f_1 = 100$ cm y $f_2 = 50$ cm, valores que son representativos de la disposición experimental utilizada. Se observa que en pocos

centímetros de variación en la longitud de la rama (b), la longitud de Rayleigh, alcanza valores de 30 cm y el diámetro del haz en el espejo 2 cae por debajo de la mitad de su valor máximo.

En el proceso de alineación de la cavidad pueden producirse este tipo de variaciones abruptas del diámetro del haz en los espejos y, por ende, fuertes variaciones de la fluencia que provoquen daños en los mismos. Un efecto similar puede darse en las ventanas del fotorreactor intracavidad, tanto por la variación del diámetro del haz como de la posición de su cintura. Por otra parte, una variación de la longitud de Rayleigh afecta fuertemente al volumen efectivo de irradiación y, por lo tanto, a la cantidad de muestra disociada.

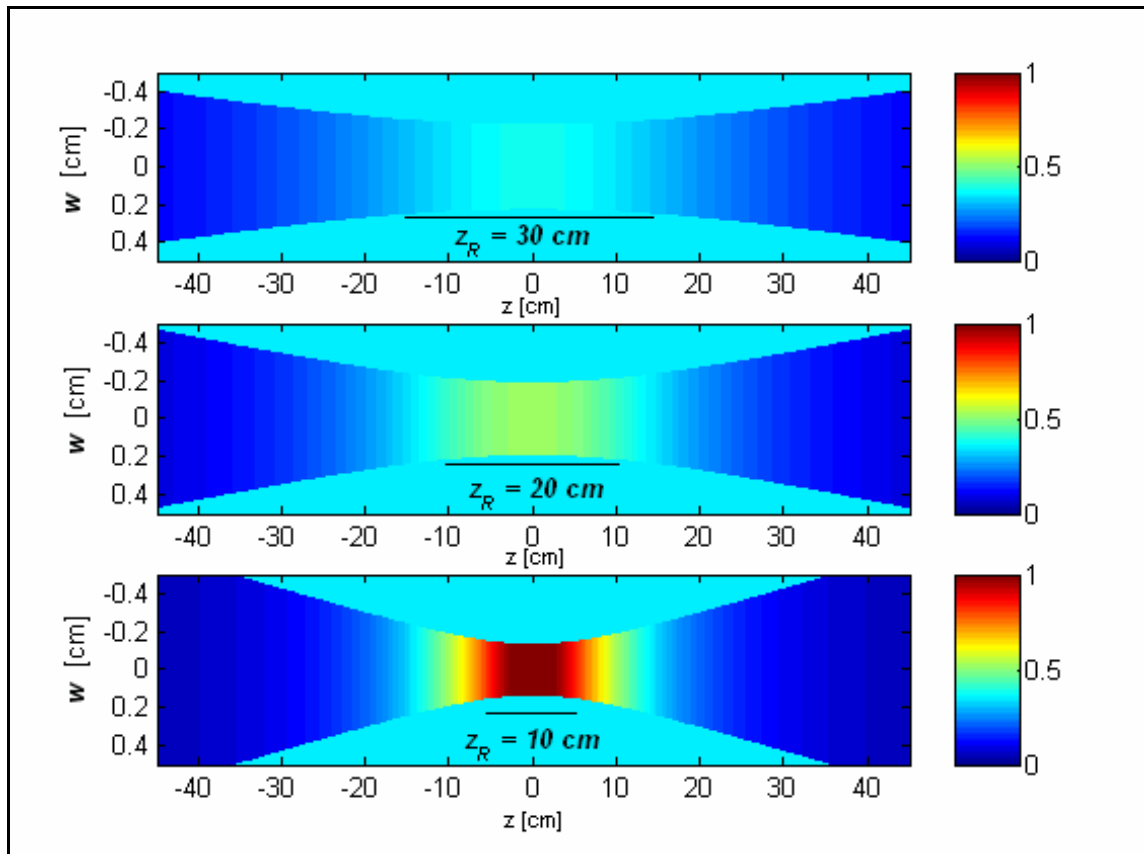


Figura 5.12. Simulación del cociente entre las fluencias de irradiación y de saturación con energía de irradiación de 2 J, para diferentes geometrías de enfoque. En intensidad de color el cociente de fluencias, w es la distancia radial al eje óptico de la cavidad, z la distancia a lo largo del eje óptico y $z = 0$ corresponde a la posición del foco.

En la Figura 5.12 se muestra en mapa de color el cociente entre las fluencias de irradiación y de saturación dentro del fotorreactor en un entorno de la distancia focal, delimitado por las curvas cáusticas que describen el radio del haz láser, $w(z)$. La fluencia de saturación, ϕ_{sat} , se definió en el capítulo 4 como la fluencia necesaria para

obtener una probabilidad de disociación de 1. Los cálculos se realizaron para una energía de irradiación de 2 J y un valor del factor de calidad del haz, $M^2 = 4,5$. Se utilizaron valores de longitud de Rayleigh, z_r , de 30 cm, 20 cm y 10 cm, que en la configuración intracavidad propuesta, ($a = 241$ cm, $f_1 = 100$ cm, $f_2 = 50$ cm), se alcanzan para longitudes de la rama (b) de 207 cm, 202 cm y 200,5 cm, respectivamente. Se observa que pequeñas variaciones, del orden del 2%, en la longitud b , producen variaciones que duplican o triplican la longitud de Rayleigh. Esto resulta en fuertes variaciones de la geometría de enfoque y, por lo tanto, de la distribución de la fluencia dentro del fotorreactor.

En el caso de las experiencias con geometrías más enfocadas, para energías del orden de 2 J, se obtienen fluencias cercanas a la de saturación en un entorno de la cintura del haz, mientras que al alejarnos del mismo, los valores de fluencia disminuyen rápidamente. A una presión dada, el número de moléculas disociadas permanece reducido dado que la energía disponible se concentra en pequeños volúmenes.

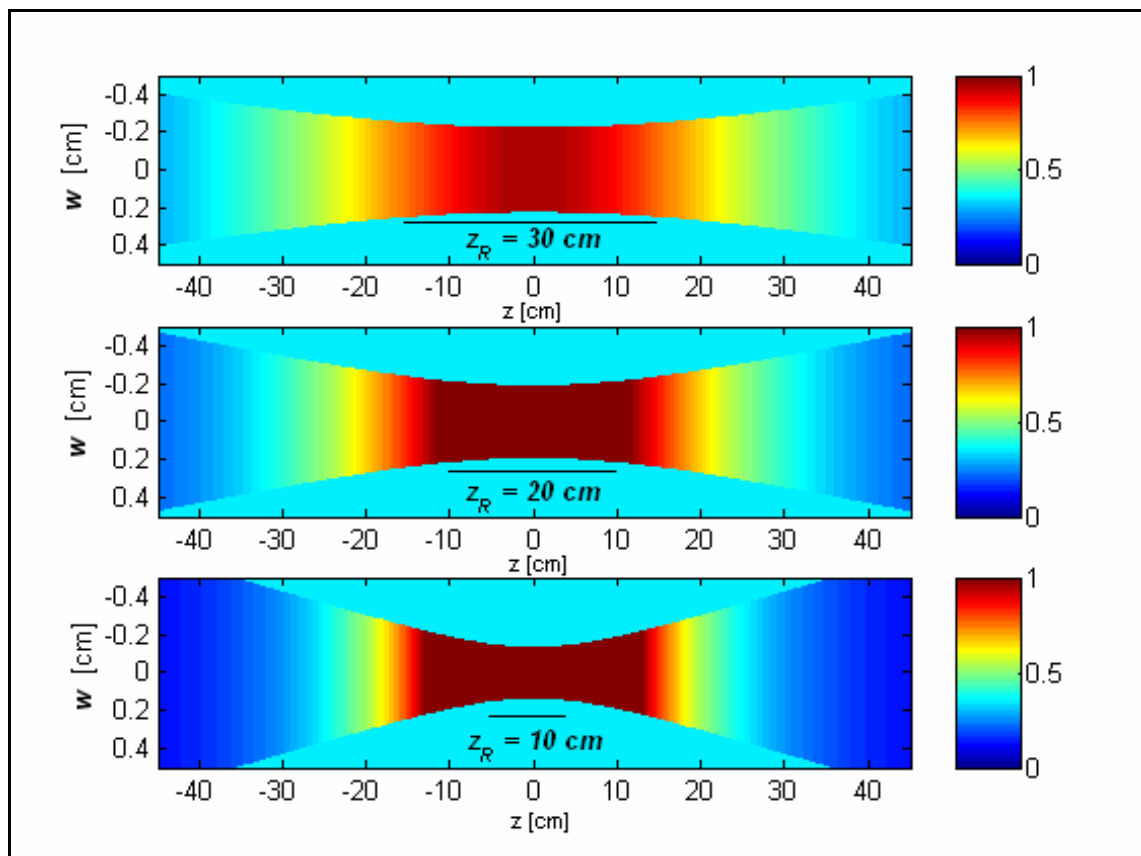


Figura 5.13. Simulación del cociente entre las fluencias de irradiación y de saturación con energía de irradiación de 5 J, para diferentes geometrías de enfoque. En intensidad de color el cociente de fluencias, w es la distancia radial al eje óptico de la cavidad, z la distancia a lo largo del eje óptico y $z = 0$ corresponde a la posición del foco.

En las geometrías menos enfocadas se observa que la variación de la fluencia con la distancia a la posición de la cintura del haz es más suave y que los volúmenes irradiados con fluencias del mismo orden de las fluencias en la cintura del haz, resultan mucho mayores. Para energías del orden de 2 J, la fluencia es menor que la mitad de la fluencia de saturación en toda la celda de reacción, obteniéndose nuevamente volúmenes efectivos reducidos.

No obstante en configuración intracavidad puede obtenerse energía suficiente para lograr un gran volumen con fluencias cercanas a la de saturación, como se observa en la Figura 5.13, donde se muestra el cociente entre las fluencias de irradiación y de saturación para las mismas disposiciones experimentales que las de la Figura 5.12, difiriendo solamente en que la energía de irradiación es de 5 J.

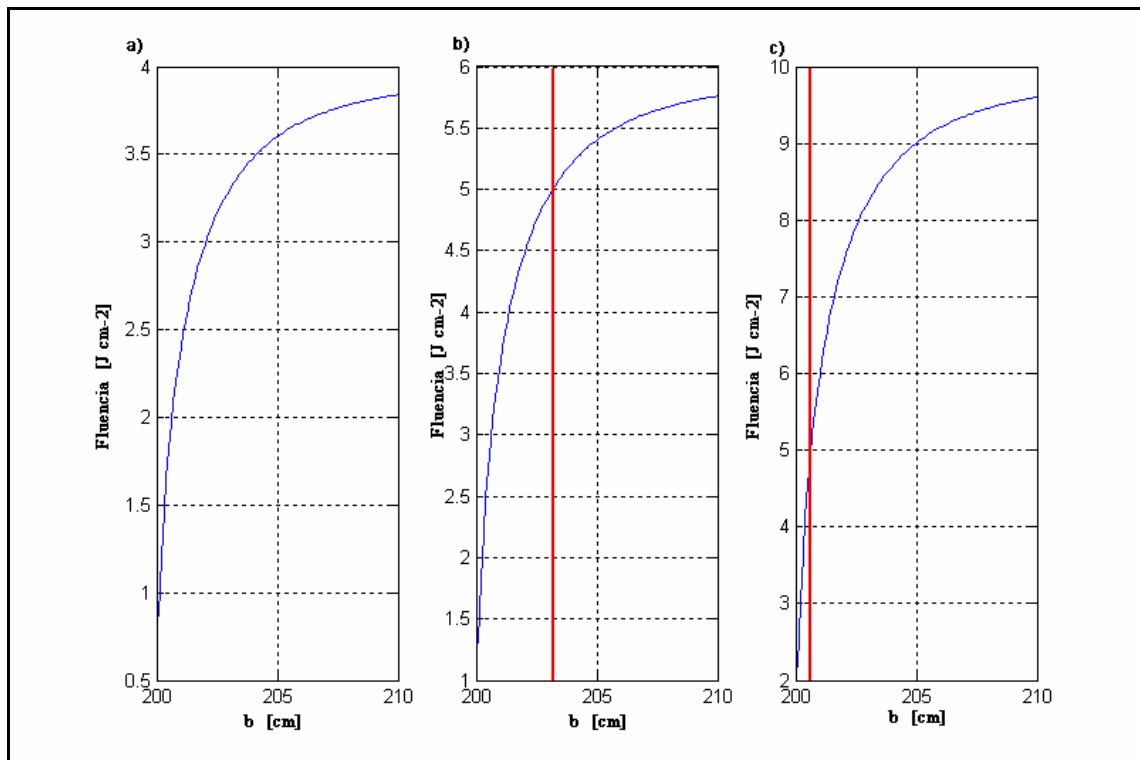


Figura 5.14. Variación de la fluencia en las ventanas de un fotorreactor intracavidad, para diferentes energías de irradiación: a) 2 J, b) 3 J y c) 5 J. En línea roja el umbral de daño de 5 Jcm⁻² para ventanas de SeZn.

Sin embargo en estos casos la alineación se vuelve más crítica. En la Figura 5.14 se muestran las variaciones de la fluencia sobre las ventanas al variar la longitud de la rama (b) de la cavidad, para diferentes energías de irradiación, 2 J, 3 J y 5 J, en el caso de un fotorreactor de 90 cm cuyo centro coincide con la cintura del haz en la rama (b) de la cavidad. Se trazó sobre estos gráficos la recta que corresponde al umbral de daño,

5 J cm^{-2} , para ventanas de SeZn. Se observa que este umbral se alcanza con variaciones cada vez más pequeñas de la longitud b , conforme aumentamos la energía.

En este sentido las experiencias intracavidad son más sensibles que las experiencias extra-cavidad. A fin de obtener resultados repetibles y de no dañar los componentes ópticos, en este trabajo se tuvo especial cuidado en garantizar la mayor precisión posible en las dimensiones de la cavidad así como de las condiciones de alineación. Para esto se utilizaron sistemas de posicionamiento micrométricos para los distintos elementos de óptica.

5.3 RESULTADOS

5.3.1 Respuesta del Láser en Configuración Intracavidad

Se llevaron a cabo experiencias preliminares sin el fotorreactor intracavidad. Estas experiencias tenían como fin analizar la energía intracavidad sin el medio absorbente y probar las condiciones de estabilidad de la cavidad en V. La energía intracavidad alcanzó valores de hasta 7 J por pulso. Con estos valores de energía, la fluencia en las ventanas del fotorreactor alcanzaría valores superiores al umbral de daño de las mismas. Por este motivo se colocó un iris en una posición cercana a una de las ventanas del fotorreactor, mediante el cual se limitó la energía intracavidad a 3 J y la fluencia en las ventanas a valores inferiores a los de daño.

Posteriormente se dispuso el fotorreactor intracavidad y se llevaron a cabo experiencias manteniendo la energía intracavidad constante y variando la presión de la muestra.

En la Figura 5.15 se muestra el gráfico de la eficiencia del láser a energía intracavidad constante de 1 J en función de la presión total de la muestra. Dicha eficiencia se define como el cociente entre la energía intracavidad obtenida y la energía entregada al láser, considerando a ésta última como la energía almacenada en el capacitor de carga del mismo. Se observa que la eficiencia del láser disminuye al aumentar la presión del gas absorbente, y que a presiones mayores de 8 Torr en el fotorreactor, el láser deja de operar.

A partir de la ecuación (5.51), puede analizarse como afecta la presión del gas absorbente en el fotorreactor a la intensidad del láser. Considerando la intensidad en un extremo del fotorreactor y teniendo en cuenta que la transmitancia del mismo está dada por la ecuación (5.46), $\chi = e^{-TL}$, la ecuación (5.51) queda:

$$\beta_{fotorreactor} = \frac{\alpha L_0 + \text{Ln}(r_1 \tau_{BS} \chi \tau_V^4 \sqrt{r_2 r_R})}{1 - r_1 \tau_{BS} \tau_V^4 \chi \sqrt{r_2 r_R}} \frac{r_1 \tau_{BS} \tau_V^2 \sqrt{r_R}}{r_1 \tau_{BS} \tau_V^2 \chi \sqrt{r_2} + \sqrt{r_R}} (1 + \tau_V^2 r_2 \chi^2) \quad (5.52)$$

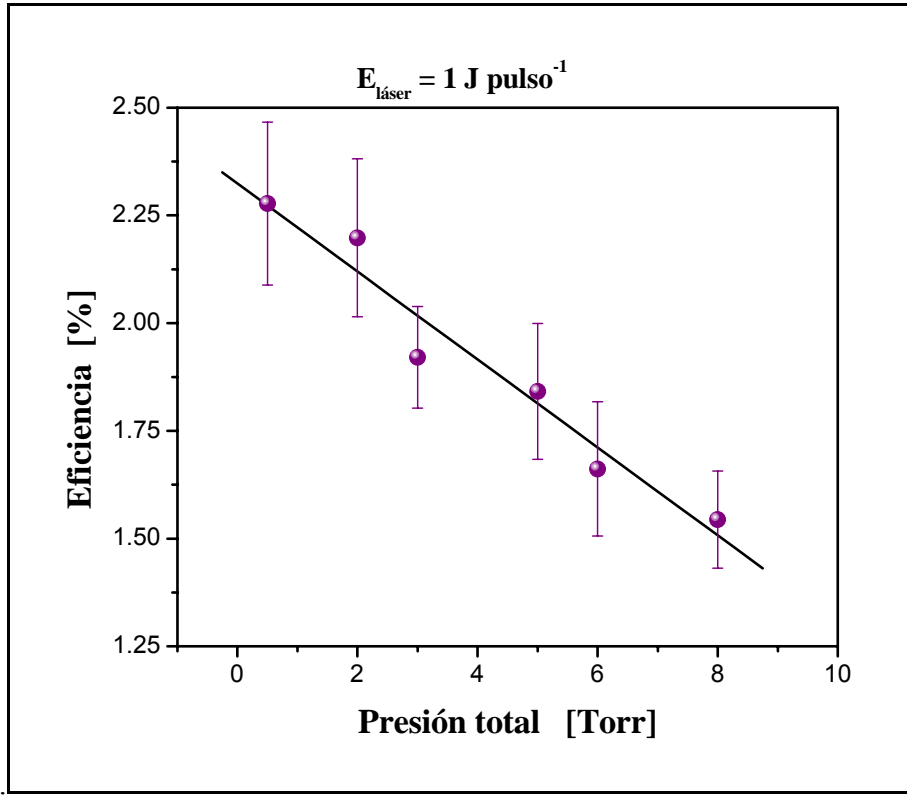


Figura 5.15. Eficiencia del láser en función de la presión total del gas absorbente, mezcla de 1% de CDCl_3 en CHCl_3 .

Definiendo χ_c como:

$$\chi_c = r_1 \tau_{BS} \tau_V^4 \sqrt{r_2 r_R} \quad (5.53)$$

la ecuación (5.52) resulta:

$$\beta_{fotorreactor} = \frac{\alpha L_0 + \text{Ln}(\chi \chi_c)}{1 - \chi \chi_c} \frac{\sqrt{r_R}}{\chi \sqrt{r_2}} \frac{1}{1 + \frac{\tau_V^2 r_R}{\chi \chi_c}} (1 + \tau_V^2 r_2 \chi^2) \quad (5.54)$$

En la aproximación límite en que las únicas pérdidas fueran producidas por la absorción del gas en el fotorreactor, $\chi_c = 1$, y se tiene:

$$\beta_{fotorreactor} = \frac{\alpha L_0 + \text{Ln}(\chi)}{1 - \chi} \frac{1}{\chi + 1} (1 + \chi^2) \quad (5.55)$$

La absorbancia del gas está dada por $\xi = \Gamma L = n\sigma L$, donde n es la concentración de la muestra en molec cm^{-3} y σ es la sección eficaz de absorción en $\text{cm}^2 \text{ molec}^{-1}$, la transmitancia del fotorreactor es $\chi = e^{-\xi}$ y:

$$\beta_{\text{fotorreactor}} \approx (\alpha L_0 - \xi) \frac{1 + e^{-2\xi}}{1 - e^{-2\xi}} \quad (5.56)$$

En el caso $\xi \ll 1$, condición que se cumple cuando se tienen pocas moléculas del gas absorbente en el fotorreactor, la fluencia dentro del mismo estará dada por:

$$\beta_{\text{fotorreactor}} \approx \frac{\alpha L_0 - \xi}{\xi} \quad (5.57)$$

La ecuación (5.57) da un umbral aproximado de funcionamiento del láser. Si para una dada presión en la celda el valor de $\xi = n\sigma L$ supera a αL_0 el láser deja de funcionar.

El efecto de pequeñas pérdidas en la cavidad, adicionales a la absorción en el fotorreactor, se analiza considerando $\chi_c \approx 1 - p$ con la condición $p \ll 1$. A modo de ejemplo, una pérdida adicional podría ser la pérdida de energía asociada a la reflexión en el separador de haz:

$$\chi_c \approx \tau_{BS} = 1 - r_{BS} = 1 - p \quad (5.58)$$

donde r_{BS} es la fracción de energía que es reflejada en el divisor de haz. La ecuación (5.54) queda en este caso:

$$\beta_{\text{fotorreactor}} \approx \frac{\alpha L_0 + Ln(\chi) + Ln(1-p)}{1 - \chi(1-p)} \frac{1-p}{\chi + 1 - p} (1 + \chi^2) \quad (5.59)$$

Teniendo en cuenta nuevamente que $\chi = e^{-\xi}$ con $\xi \ll 1$ y $p \ll 1$, resulta:

$$\beta_{\text{fotorreactor}} \approx \frac{\alpha L_0 - \xi - p}{\xi + p} \quad (5.60)$$

La expresión (5.60) da cuenta del efecto de la ganancia y de las pérdidas tanto en la intensidad del láser en el fotorreactor como en el umbral de operación del mismo.

A baja presión en el fotorreactor la ganancia del láser suele ser bastante mayor que las pérdidas, ($\alpha L_0 \gg \xi + p$), de manera que pequeñas variaciones en la presión afectan

esencialmente al denominador de la ecuación (5.60) y, por lo tanto, a la energía intracavidad. Este efecto se evidencia calculando la relación entre las intensidades en el fotorreactor β_{1f} y β_{2f} correspondientes a dos presiones distintas, P_1 y P_2 , respectivamente:

$$\frac{\beta_{2f}}{\beta_{1f}} \approx \frac{\alpha L_0 - \xi_2 - p}{\alpha L_0 - \xi_1 - p} \frac{\xi_1 + p}{\xi_2 + p} \approx \frac{\xi_1 + p}{\xi_2 + p} \quad (5.61)$$

$$\frac{\beta_{2f}}{\beta_{1f}} \approx \frac{\xi_1}{\xi_2} = \frac{P_1}{P_2} \quad (5.62)$$

La expresión (5.62) muestra que si la presión se duplica la intensidad intracavidad caerá a la mitad. En el caso en que las pérdidas, p , no fueran despreciables frente a las producidas por la absorción de la muestra pero que aún fueran pequeñas respecto a la ganancia ($\alpha L_0 \gg p$), este efecto sería menor.

Para valores de presión cercanos al del umbral de operación del láser, el efecto de la absorción es más pronunciado aún. La expresión (5.60) deja de ser válida dado que ya no se cumple la condición de baja absorción, $\xi \ll 1$. Para estimar la relación de intensidades entre las intensidades intracavidad β_{1f} y β_{2f} correspondientes a dos presiones distintas cercanas al umbral de operación del láser se caracterizan las mismas a través de las absorbancias ξ_1 y ξ_2 . Se define $\delta > 0$ tal que $\xi_2 = \alpha L_0 - \delta$ y $q > 1$, tal que $\xi_1 = q^{-1} \xi_2$, y se calcula el cociente entre β_{1f} y β_{2f} utilizando la expresión (5.59):

$$\frac{\beta_{2f}}{\beta_{1f}} \approx \frac{q}{q-1} \frac{\delta - p}{\alpha L_0} \quad (5.63)$$

A diferencia de la expresión (5.62), la expresión (5.63) muestra que si se duplica la presión, $q = 2$, la intensidad intracavidad tomará valores inferiores a la mitad, debidos a que $\delta - p \ll \alpha L_0$. En la expresión (5.63) se consideraron pérdidas por absorción cercanas al umbral de operación del láser, por lo tanto $\xi \sim \alpha L_0$, y a su vez, valores típicos de ganancia mayores que 3, ($\alpha L_0 \geq 3$), por lo que se tiene $\chi_1 \ll 1$ y $\chi_2 \ll 1$.

A partir de este análisis del efecto de la presión de la muestra sobre la intensidad intracavidad se puede concluir lo siguiente:

La intensidad del láser disminuye sistemáticamente al aumentar la presión dentro del fotorreactor. Esta disminución de la intensidad es leve si la absorción del gas es pequeña

comparada con las otras pérdidas del láser (ecuación (5.61) con $\xi \ll p$). Dicha disminución de la intensidad es más pronunciada cuando la absorción supera a las otras pérdidas pero todavía es pequeña comparada con la ganancia del láser (ecuación (5.62) con $\alpha L_0 \gg \xi \gg p$). Finalmente, la intensidad del láser es muy baja cerca del umbral de operación del mismo (ecuación (5.63) con $\alpha L_0 \sim \xi$). Más aún, en esta condición, pequeñas fluctuaciones pulso a pulso en la ganancia del láser tienen como resultado que éste no opere en todos los pulsos.

Respecto de la variación del umbral de operación del láser se puede ver que, para valores pequeños de p el valor de la presión umbral es proporcional a la ganancia del láser por lo que duplicando dicha ganancia se duplica el valor de la presión umbral. Un estimador de la intensidad intracavidad del láser es la energía medida fuera de la cavidad, por ejemplo, la reflejada por el divisor de haz. Si debido a una variación en el láser la energía medida sin el gas absorbente aumentara al doble, el valor de la presión umbral podría modificarse o no dependiendo de que parámetro del láser se modificó para obtener ese cambio. Se pueden mencionar tres situaciones: La energía medida aumentó al doble debido a que:

- A. La ganancia del láser se duplicó (por ejemplo, aumentando al doble la longitud de los electrodos del láser o aumentando la tensión de la descarga).
- B. Las pérdidas, p , se redujeron a la mitad producto de un cambio en la óptica.
- C. El diámetro del modo del láser aumentó debido a un aumento en la separación y ancho de los electrodos.

La intensidad intracavidad sin gas absorbente es:

$$\beta_0 \approx \frac{\alpha L_0 - p}{p} \quad (5.64)$$

y el valor de la presión umbral al agregar el gas es:

$$P_{umbral} \approx \frac{\alpha L_0 - p}{3,22 \cdot 10^{16} \sigma L} \quad (5.65)$$

En la situación (A), duplicar la energía implica:

$$(\alpha L_0)_2 = 2(\alpha L_0)_1 - p \quad (5.66)$$

Reemplazando la ecuación (5.66) en la ecuación (5.65), se observa que el valor de P_{umbral} se duplica:

$$(P_{umbral})_2 \approx \frac{(\alpha L_0)_2 - p}{3,22 \cdot 10^{16} \sigma L} \approx \frac{2(\alpha L_0)_1 - 2p}{3,22 \cdot 10^{16} \sigma L} \approx 2(P_{umbral})_1 \quad (5.67)$$

En la situación (B), si la energía se duplica porque las pérdidas, p , se reducen a la mitad, se tiene:

$$(p)_2 = \frac{1}{2}(p)_1 \quad (5.68)$$

y, por lo tanto:

$$(P_{umbral})_2 \approx \frac{\alpha L_0 - (p)_2}{3,22 \cdot 10^{16} \sigma L} \approx \frac{\alpha L_0 - \frac{1}{2}(p)_1}{3,22 \cdot 10^{16} \sigma L} \approx (P_{umbral})_1 + \frac{1}{2} \frac{(p)_1}{3,22 \cdot 10^{16} \sigma L} \quad (5.69)$$

Si bien el valor de la presión umbral aumenta, este incremento es muy pequeño dado que depende p y, cerca del umbral, $p \ll \xi$. De manera que el valor de la presión umbral no se modifica substancialmente.

Por último, si la energía se duplicó por un aumento del tamaño del modo, situación (C), el valor de la presión umbral tampoco se modifica ya que la intensidad intracavidad es la misma (se modificó la energía pero no la fluencia).

5.3.2 DMFIR de $CDCl_3$ en el Sistema Intracavidad

Se llevaron a cabo experiencias de DMFIR de $CDCl_3$ en mezclas de 1 % de $CDCl_3$ en $CHCl_3$ con el fotorreactor intracavidad y se compararon con los resultados obtenidos en configuración extracavidad en el capítulo 4.

Las concentraciones de $CDCl_3$ y $CHCl_3$ antes y después de la irradiación se determinaron mediante espectrofotometría IR con un espectrómetro de transformada de Fourier Perkin Elmer, System 2000. Se varió la presión de las muestras entre 1 Torr y el límite de operación del láser en configuración intracavidad, 8 Torr. La fracción de moléculas disociadas, se calculó a partir de la determinación de la concentración de $CDCl_3$ antes y después de la irradiación como:

$$f_N^d = \frac{[CDCl_3]_N}{[CDCl_3]_0} \quad (5.70)$$

donde N es el número de pulsos. De la curva de f_N^d en función de N se calculó la probabilidad de disociación γ y, el V_{eff} experimental se calculó como en el capítulo 4, a través del producto entre γ y el volumen de la celda de reacción:

$$V_{eff} = \gamma * V_f \quad (5.71)$$

En la Figura 5.16, se muestra un gráfico comparativo de las curvas de volumen efectivo de reacción en función de la presión total para experiencias intracavidad y para las experiencias en geometría enfocada extracavidad analizadas en el capítulo 4.

En el caso de las experiencias intracavidad se muestran los resultados obtenidos para dos energías promedio diferentes, 1 J y 3 J, respectivamente. En las experiencias extracavidad, la energía promedio de salida del láser fue de 1 J.

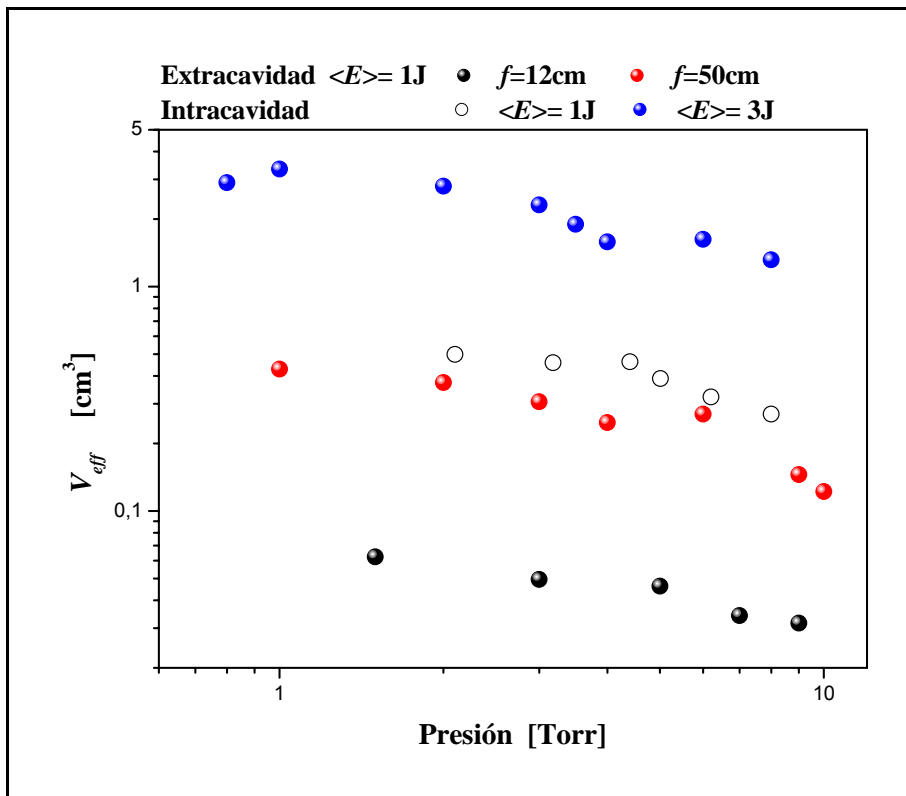


Figura 5.16. Volumen efectivo en función de la presión total de la muestra. Comparación entre las experiencias en configuración intracavidad y extracavidad.

Se observa que en el caso de la configuración intracavidad con energía de 1 J si bien los valores del volumen efectivo, V_{eff} , son levemente superiores a los obtenidos en configuración extracavidad con una geometría poco enfocada, $f = 50$ cm, se mantienen dentro del mismo orden. Por otro lado, la configuración intracavidad permitió alcanzar energías superiores, del orden de 3 J, lo cual se tradujo en un incremento de un orden de magnitud de los valores de V_{eff} obtenidos. Este aumento del volumen efectivo está asociado al aumento de la fluencia en toda la celda debido a la mayor energía disponible. Los resultados obtenidos se explican mediante el análisis del volumen efectivo de disociación propuesto en los modelos teóricos desarrollados en el capítulo 4.

En la Figura 5.17 se compararon los resultados obtenidos con la predicción teórica utilizando el modelo de CLND propuesto por Barker³⁻⁵. Para ello, al igual que en el capítulo 4, se integró en el volumen del fotorreactor, la probabilidad de disociación dada por el modelo:

$$P(\Phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\kappa}} \int_{-\infty}^{\ln(\Phi)} d \ln(\Phi') \exp \left(- \left(\frac{\ln(\Phi') - \ln(\Phi_{sat})}{\sqrt{2}\kappa} \right)^2 \right) \quad (5.72)$$

donde κ y ϕ_{sat} son en este caso los parámetros de CDCl_3 . En particular, ϕ_{sat} es la fluencia de saturación característica, que en el capítulo 4 se halló como función de la presión de la muestra, $\phi_{sat}(p) = \phi_{sat}^0 p^\beta$. En dicho capítulo, se determinaron experimentalmente para ϕ_{sat}^0 , β y κ , los valores 35 J/cm^2 , 0,43 y 1,15 respectivamente, para muestras de 1% de CDCl_3 en CHCl_3 .

Para utilizar este modelo es necesario definir la geometría de irradiación a través de la longitud de Rayleigh y del diámetro del haz en la cintura del mismo. Ambos parámetros se calcularon a partir de las ecuaciones (5.34) y (5.35). La ecuación (5.35) para el diámetro del haz en la cintura utiliza el valor del factor de calidad del haz M^2 . En este caso se calculó M^2 , analizando la reflexión del haz en un separador de haz que se ubicó dentro de la cavidad en V formando un ángulo de 45° con el eje de la misma. El haz reflejado se dirigió hacia una lente y, al igual que en la caracterización de las geometrías extracavidad, se midió la variación de su radio, $w(z)$, a lo largo del eje óptico. Se utilizó una pantalla recubierta de papel termosensible cuya posición se varió en un entorno de la cintura del haz, con un intervalo aproximado a dos distancias focales. Se obtuvieron

los valores de la longitud de Rayleigh, $z_r = 30,5$ cm, $M^2 = 3,5$ y el radio del haz en la cintura, $w_0^2 = 0,3$ cm.

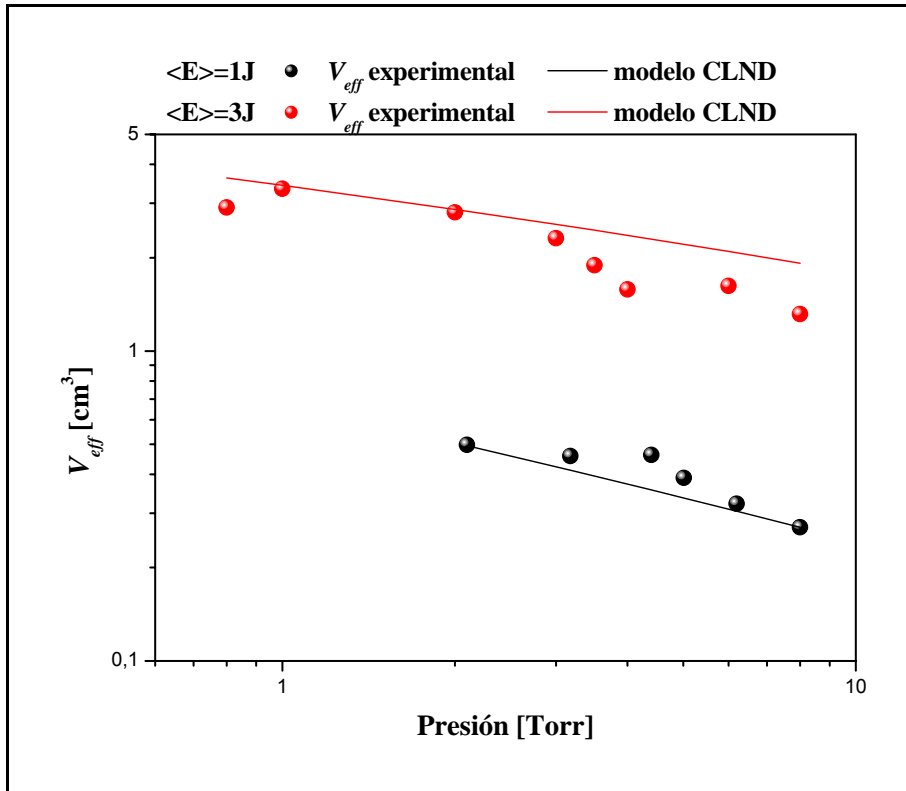


Figura 5.17. Comparación de los valores de V_{eff} obtenidos experimentalmente en configuración intracavidad con los valores teóricos calculados con el modelo CLND utilizando los parámetros ϕ_{sat}^0 , β y κ , obtenidos para muestras de 1% de $CDCl_3$ en $CHCl_3$ en configuración extracavidad.

En la Figura 5.17 se observa que el modelo CLND explica muy bien los resultados experimentales. Esto confirma la efectividad de este modelo. Por otro lado los resultados obtenidos son promisorios en cuanto a la utilización de sistemas intracavidad en disociación multifotónica. Debido a la mayor cantidad de fluencia disponible, se obtuvieron valores de V_{eff} superiores en un orden de magnitud a los obtenidos en configuración extracavidad, lo que pese a la complejidad del sistema intracavidad representa una ventaja notable.

5.4 CONCLUSIONES

Se diseñó y construyó un sistema intracavidad para DMFIR. Para ello se utilizó una cavidad láser plegada en V. El diseño del láser para funcionar en esta configuración, incluyó el análisis de la estabilidad del mismo variando las dimensiones de la cavidad y

el análisis de las posiciones y tamaños del haz en los distintos puntos de la misma. Este último análisis permitió elegir la configuración adecuada teniendo en cuenta los requerimientos dados por la necesidad de obtener un enfoque en la celda de reacción de manera de alcanzar una alta probabilidad de disociación en un volumen grande y, paralelamente tamaños de modo en los espejos de la cavidad suficientemente grandes para minimizar la fluencia en los mismos.

Se analizó la variación de las características del haz láser con los parámetros de la cavidad, en particular con la longitud de la rama (b) donde se colocó el fotorreactor. En la configuración que satisface los requerimientos de fluencia descritos en el párrafo anterior, el sistema llega al borde de la estabilidad, se observan, entonces, fuertes variaciones del tamaño de haz en los espejos y de la longitud de Rayleigh con pequeñas diferencias en la disposición de la cavidad. Estas variaciones vuelven al sistema muy sensible en el proceso de alineación.

Paralelamente se realizó el estudio teórico-experimental de la variación de la energía intracavidad. Este estudio permite la determinación de la energía en todo momento en cualquier sector de la cavidad a partir de la medición de la misma en un punto dado. En el presente trabajo la medición de la energía se realizó introduciendo una pérdida en la cavidad a través de un separador de haz, también es posible realizar esta medición a través de la energía reflejada en el orden cero de la red de difracción de la cavidad. El análisis de la energía intracavidad explica los límites en el intervalo de operación del láser. El funcionamiento del láser está condicionado por la inclusión del fotorreactor con un gas absorbente intracavidad. Este medio absorbente intracavidad introduce una pérdida que afecta la intensidad del láser y de manera que sobrepasado determinado umbral el láser deja de operar. Se encontró que este umbral se supera con presiones de la muestra mayores a 8 torr.

Se realizaron experiencias de DMFIR de CDCl_3 en configuración intracavidad variando la presión de CDCl_3 y la energía de irradiación. Se observaron energías de hasta 7 J por pulso, para el láser con su cavidad plegada en V. Sin embargo, la fluencia en las ventanas del fotorreactor superaba el umbral de daño en las mismas para energías superiores a 3 J por pulso por lo que no se realizaron experiencias a energías mayores a ésta. Se midieron, con energías de 1 J y 3 J por pulso, el volumen efectivo de disociación y el número de moléculas disociadas en función de la presión y se compararon los resultados con los obtenidos en experiencias extracavidad. Se

observaron valores similares a los obtenidos en experiencias extracavidad con energías similares y, se encontraron valores mayores del número de moléculas disociadas con energías de 3 J por pulso. Finalmente, se compararon los valores obtenidos con los valores predichos por el modelo de CLND, para ello se caracterizó la geometría de irradiación a través de los cálculos teóricos desarrollados en el diseño de la cavidad y la medición del factor de calidad del haz M^2 . Se encontró un buen acuerdo entre los resultados obtenidos y el modelo propuesto.

Referencias

1. A. E. Siegman. "Lasers". Ed. Univ. Science Books, Mill Valley (1986).
2. W. W. Rigrod. J. Appl. Phys. 36, 2487 (1965).
3. J. R. Barker. J. Chem. Phys. 72, 3686 (1980).
4. J. R. Barker and A. C. Baldwin. J. Chem. Phys. 74, 3813 (1981).
5. J. R. Barker and A. C. Baldwin. J. Chem. Phys. 74, 3823 (1981).

6. MECANISMOS DE REACCIÓN POST-PULSO

La viabilidad del proceso de Disociación Multifotónica Infrarroja, DMFIR, requiere un bajo costo de reemplazo de las moléculas disociadas en el proceso fotoquímico y una eficiente regeneración de las moléculas de trabajo. Esto hace necesario el estudio de los mecanismos de reacción post-irradiación que siguen los radicales generados a partir de la disociación de estas moléculas. En este capítulo se estudian los caminos de reacción que siguen los radicales generados en la DMFIR de la molécula CDCl_3 . Dado que en las experiencias que se presentan en este trabajo se utilizó un láser pulsado, se referirá siempre a las reacciones posteriores a la disociación como reacciones post-pulso.

A partir de la DMFIR el CDCl_3 se disocia de la siguiente manera:



El 99% de la disociación se produce por el canal de la reacción (6.2)¹⁻⁵.

Herman et al.¹⁻³ estudiaron los mecanismos de reacción post-pulso en la DMFIR de la molécula de CDCl_3 y encontraron C_2HCl_3 , C_2Cl_6 , C_2Cl_4 , C_2Cl_2 , C_4Cl_6 , CCl_4 y DCI como productos mayoritarios. Sin embargo, para presiones iniciales de CDCl_3 menores a 1 torr, en el cálculo del balance de masa producto/reactivo, solamente pudieron explicar porcentajes entre el 25% y el 50%. Explicaron por su lado la aparición de C_2HCl_3 haciendo referencia a colisiones de los radicales con las paredes de la celda de reacción, dado que este desaparece con la adición de gases no reactivos que disminuyen la difusión. McAlpine et al.⁷ llevaron a cabo estudios similares, obteniendo como productos mayoritarios C_2Cl_4 , C_2Cl_2 y, minoritarios, CCl_4 y C_2DCl_3 . Determinaron que el C_2Cl_2 provenía de la descomposición del C_4Cl_4 vibracionalmente excitado y a partir del balance de masa caracterizaron la cantidad de C_2Cl_2 producida. Asimismo determinaron que el C_2DCl_3 provenía de la reacción post-pulso entre C_2Cl_2 y DCI . En

esta misma línea McRae et al.⁶ identifican los mismos productos mayoritarios a partir de la DMFIR de CDCl_3 , sin dar información cuantitativa de las concentraciones finales de estos productos. Además de estos pocos resultados, la fotólisis post-pulso ha sido poco estudiada, en particular la evolución del radical CCl_2 . Hay concordancia en los trabajos previos^{6,7} en que los radicales diclorocarbano, CCl_2 , se recombinan subsecuentemente a la DMFIR para producir tetracloroetileno, C_2Cl_4 , como principal producto carbonado, sin embargo el error reportado en el balance de masa de estas experiencias previas lleva a considerar otros mecanismos de reacción adicionales. Con excepción de los datos publicados como resultado del presente trabajo¹¹, acerca de la reacción de recombinación con DCl y de las reacciones con O_2 y NO_2 , son pocas las reacciones publicadas del radical CCl_2 . Los trabajos de Tiee et al.⁸, Liu et al.⁹ y Shestov¹⁰ informan las velocidades de desaparición del radical CCl_2 con diferentes moléculas medidas utilizando la técnica de fluorescencia inducida por láser (LIF), sin determinar los productos ni mecanismos de reacción.

Por otro lado, tanto en las experiencias de DMFIR en escala de laboratorio como en la posible aplicación de estas técnicas en escala industrial es importante analizar el efecto de gases agregados capaces de reaccionar con los radicales producidos en la DMFIR. Estos gases agregados además de aparecer como contaminantes pueden ser agregados artificialmente a fin de incrementar la eficiencia del proceso.

A fin de elucidar los caminos de reacción post-pulso y la influencia en la eficiencia final del agregado de gases aceptores, se estudió la DMFIR del CDCl_3 en mezclas con diferentes moléculas. Para evidenciar una posible reacción de recombinación entre los radicales CCl_2 y el cloruro de deuterio, DCl , se irradiaron mezclas de CDCl_3 y HCl . Se estudió la DMFIR de CDCl_3 con el agregado de O_2 y NO_2 para capturar a los radicales CCl_2 . Por otro lado, a fin de discriminar diferentes caminos de reacción se irradiaron mezclas de CDCl_3 y CHCl_3 en presencia de estos compuestos oxigenados.

6.1 EXPERIENCIAS DE DMFIR DE CDCl_3 PURO

La DMFIR de CDCl_3 se realizó en celdas de reacción de vidrio Pyrex, con ventanas de KCl selladas con araldite. En la Figura 6.1 se muestra un esquema del dispositivo experimental. Como fuente de radiación IR se utilizó un láser TEA de CO_2 sintonizable, que emite pulsos de 1 J a 1 Hz y de 180 ns de duración. Se sintonizó el láser en la línea de emisión 10P(48) coincidente con la absorción correspondiente al modo ν_4 de la

molécula de CDCl_3 y se enfocó el haz en el centro de la celda de reacción.

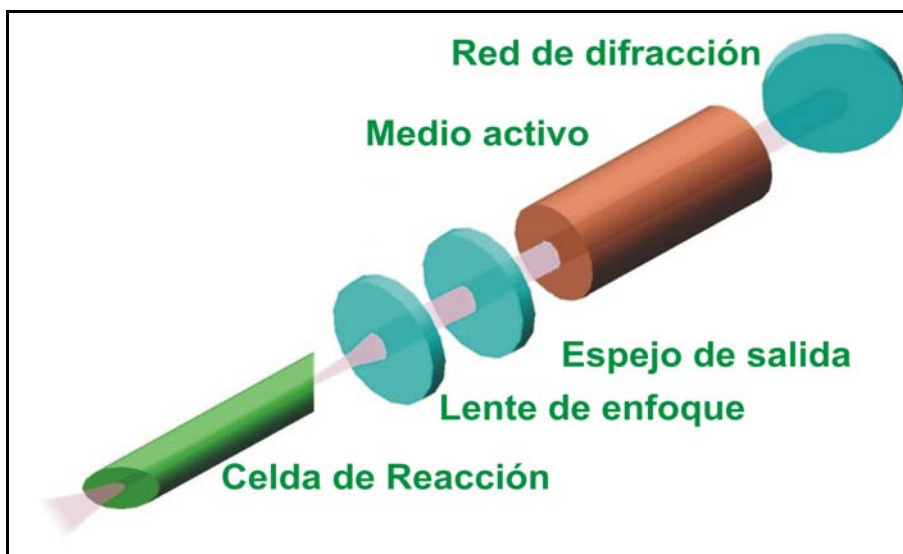


Figura 6.1. Dispositivo experimental

Las presiones parciales de las muestras antes y después de cada irradiación se determinaron mediante espectrometría IR con un espectrómetro IR de transformada de Fourier, Perkin Elmer, System 2000. La composición de los reactivos y de los productos en cada espectro se determinó usando un programa basado en técnicas de regresión no-lineal. Los cálculos se realizaron en el rango de longitudes de onda entre $600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ usando como patrones espectros calibrados de los diferentes gases.

Las experiencias se realizaron con presiones iniciales de CDCl_3 de 0,5 torr y 5 torr. Esta última condición inicial se utilizó sólo en el caso de la DMFIR de CDCl_3 puro a fin de identificar mejor los productos. Los gases se cargaron en la celda de reacción a través de una línea de vacío.

En la Figura 6.2, se observa el espectro FTIR de una muestra de 0.5 torr de CDCl_3 con 50 torr de Ar, luego de irradiarla con 400 pulsos del láser. En colores se muestran los patrones que se utilizaron para analizar los productos observados. Se encontraron como productos mayoritarios C_2Cl_4 , CCl_4 y DCl .

En la Figura 6.3, se muestra una ampliación de la región de 920 cm^{-1} , coincidente con la de absorción de C_2Cl_4 . En negro se muestra el mismo espectro de CDCl_3 irradiado de la Figura 6.3 y en rojo el ajuste del mismo con un espectro de CDCl_3 sin irradiar, la diferencia observada entre los dos espectros se debe principalmente a la absorción de C_2Cl_4 .

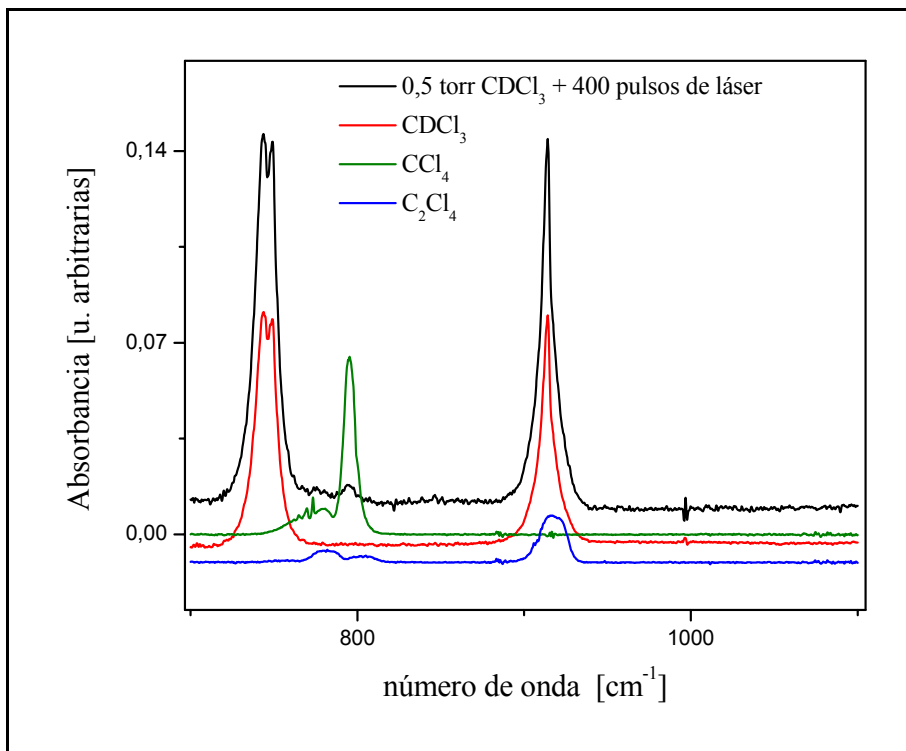


Figura 6.2. Espectro correspondiente a una muestra de 0,5 torr de CDCl₃ irradiada con 400 pulsos del láser.

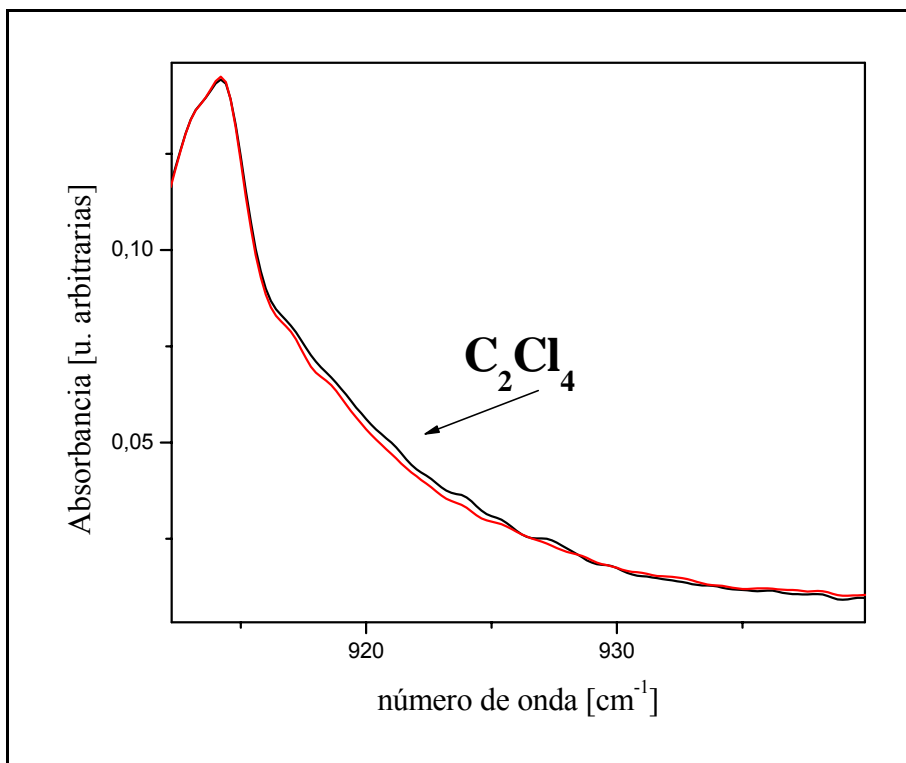


Figura 6.3. Ampliación de la región coincidente con la de absorción de C₂Cl₄ en un espectro de una muestra de 0,5 torr de CDCl₃ irradiada con 400 pulsos del láser.

En las experiencias que se presentan en este capítulo se trabajó con presiones iniciales de CDCl_3 de 0,5 torr. Tanto la cinética de reacción como el proceso de DMFIR tienen características diferentes en diferentes regímenes de presión debido a distintos factores tales como la probabilidad de colisión entre dos radicales generados en la DMFIR o la transferencia de energía entre moléculas¹⁸⁻²⁰. Por esto se decidió trabajar con una presión inicial de 0,5 torr, representativa de los sistemas en baja presión de interés en separación isotópica. No obstante se presenta a modo ilustrativo, una experiencia con presión inicial de 5 torr a fin de evidenciar mejor los productos.

En la Figura 6.4 se observa el espectro de una muestra de 5 torr de CDCl_3 irradiada con 1000 pulsos del láser. En colores se muestran los espectros utilizados como patrones para analizar los productos. En este caso, es más evidente la presencia de DCI como producto. También se observa C_2Cl_4 más claramente que en la Figura 6.3, y se amplía una vez más, en la Figura 6.5, la región de 920 cm^{-1} .

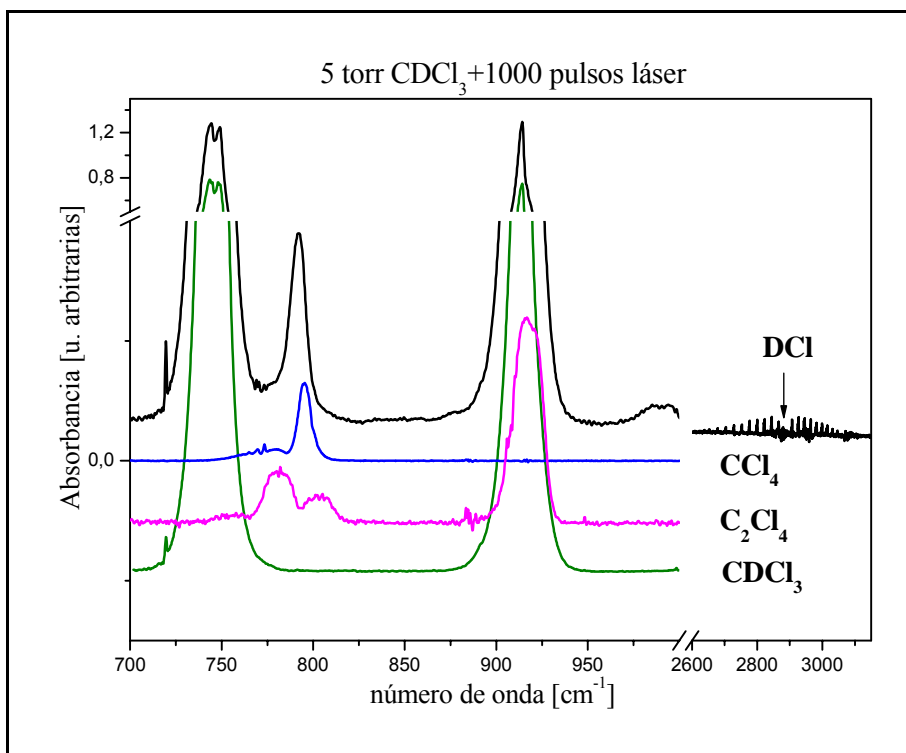


Figura 6.4. Espectro correspondiente a una muestra de 5 torr de CDCl_3 irradiada con 1000 pulsos del láser.

Las concentraciones de los productos identificados, calculadas a partir de los espectros patrones explican del orden del 60% de la concentración de CDCl_3 disociada, se estima que hay productos e intermediarios de reacción, que abandonan rápidamente el volumen de irradiación. En este régimen de presión, estos productos e intermediarios llegan

rápidamente a las paredes y ventanas de la celda dando lugar a procesos de reacción y adsorción en las mismas. Estos resultados, si bien son positivos respecto de los resultados encontrados en la bibliografía, no permiten analizar de forma completa la evolución de los radicales generados en la DMFIR. Por este motivo se decidió estudiar la Disociación Multifotónica IR, DMFIR, de CDCl_3 en presencia de gases aceptores.

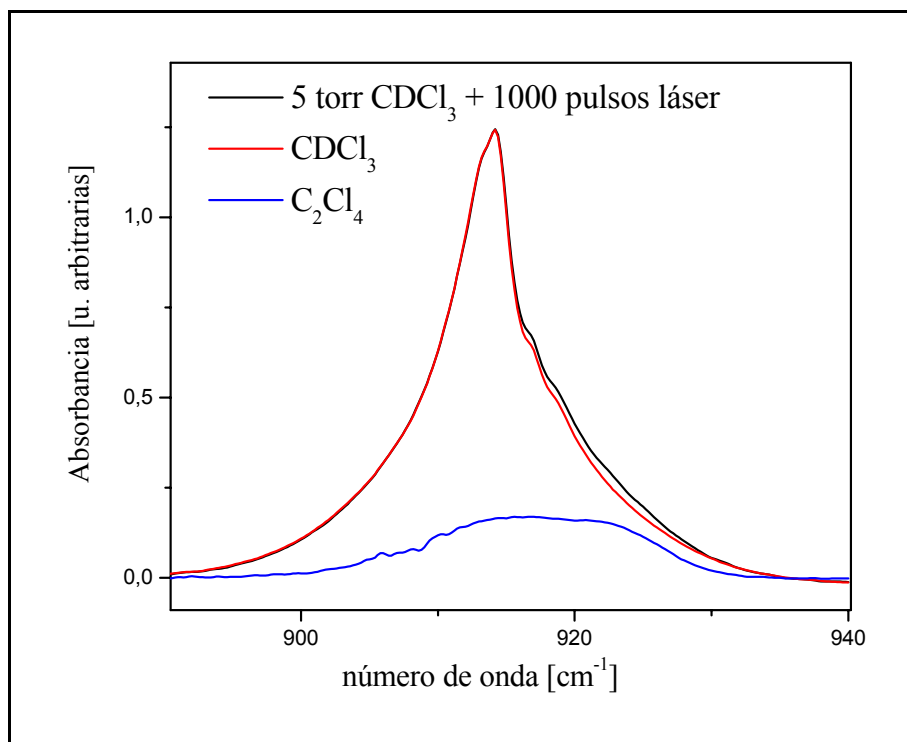


Figura 6.5. Espectro correspondiente a un muestra de 5 torr de CDCl_3 irradiada con 1000 pulsos del láser. Ampliación de la región de absorción de C_2Cl_4 .

6.2 EXPERIENCIAS DE DMFIR DE CDCl_3 EN PRESENCIA DE HCl

Se utilizó la misma metodología experimental que en las experiencias de DMFIR de CDCl_3 puro, para irradiar muestras de CDCl_3 en presencia de HCl , a fin de evidenciar una posible reacción de recombinación de los fragmentos de la disociación producidos en la reacción (6.2).

En la Figura 6.6 se muestra un espectro FTIR de una muestra de 0,5 torr de CDCl_3 y 3 torr de HCl irradiada con 400 pulsos de 450 mJ de energía. En la misma se observan bandas de absorción de CDCl_3 centradas en 745 cm^{-1} y 916 cm^{-1} , de HCl en la región de 2800 cm^{-1} y, en 775 cm^{-1} , una banda de absorción correspondiente a la molécula de CHCl_3 , único producto observado en las experiencias realizadas con HCl como gas aceptor.

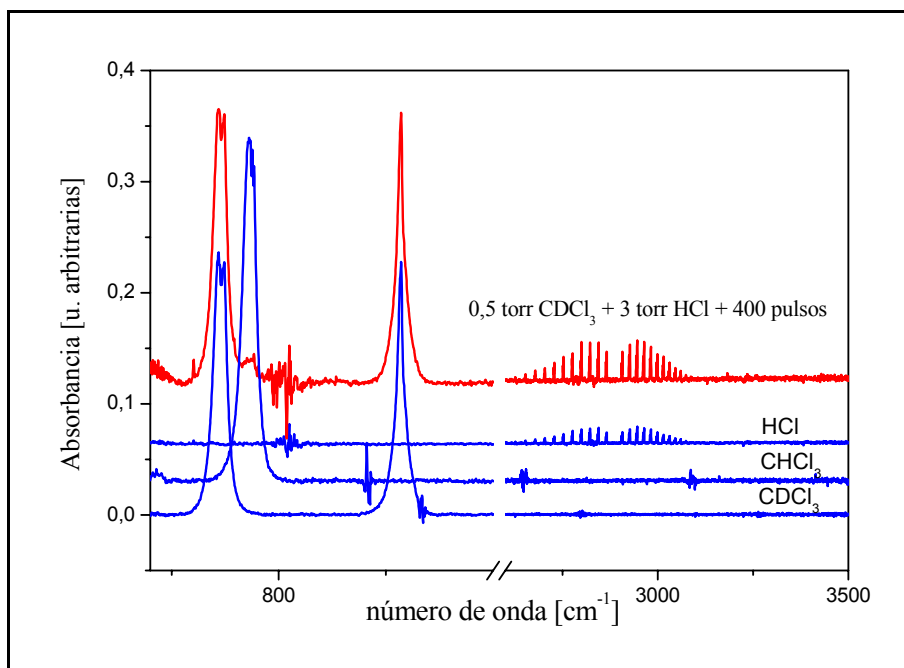


Figura 6.6. Espectro FTIR de una muestra de 0,5 torr de CDCl_3 y 3 torr de HCl irradiada con 400 pulsos de 450 mJ de energía. Se muestran en azul los espectros de los gases que sirvieron de patrón para el análisis cuantitativo.

6.2.1 Análisis del Mecanismo de Reacción Post-Pulso

En presencia de HCl, los radicales CCl_2 generados en la reacción (6.2) reaccionan con éste como indica la reacción (6.3) dando lugar a la formación de CHCl_3 .



A bajas presiones de HCl este camino de reacción compite con la reacción entre los radicales CCl_2 y con la recombinación de estos radicales con DCl. En la Figura 6.7 se observa que para altas presiones de HCl, el 70% de la cantidad de CDCl_3 disociado va a formar CHCl_3 mientras que para presiones del orden de 1 torr de HCl, la eficiencia del mecanismo de formación de CHCl_3 cae a un 20%, donde se define como eficiencia del mecanismo al cociente entre la cantidad de producto mayoritario formado, en este caso el CHCl_3 , y la de CDCl_3 disociada. A altas presiones de HCl, se incrementa la probabilidad de colisiones entre los radicales CCl_2 y las moléculas de HCl, en consecuencia el 70% de estos radicales diclorocarbenos reaccionan con dichas moléculas. Despreciando la posible adsorción en las paredes de la celda, el 30% de los radicales restantes reaccionará entre sí. Tomando al C_2Cl_4 como único producto y, teniendo en cuenta que en estas experiencias la concentración de CDCl_3 disociada no

supera los 50 mtorr, la concentración de C_2Cl_4 que debería observarse es del orden de 7,5 mtorr la cual cae por debajo del límite de precisión instrumental utilizado.

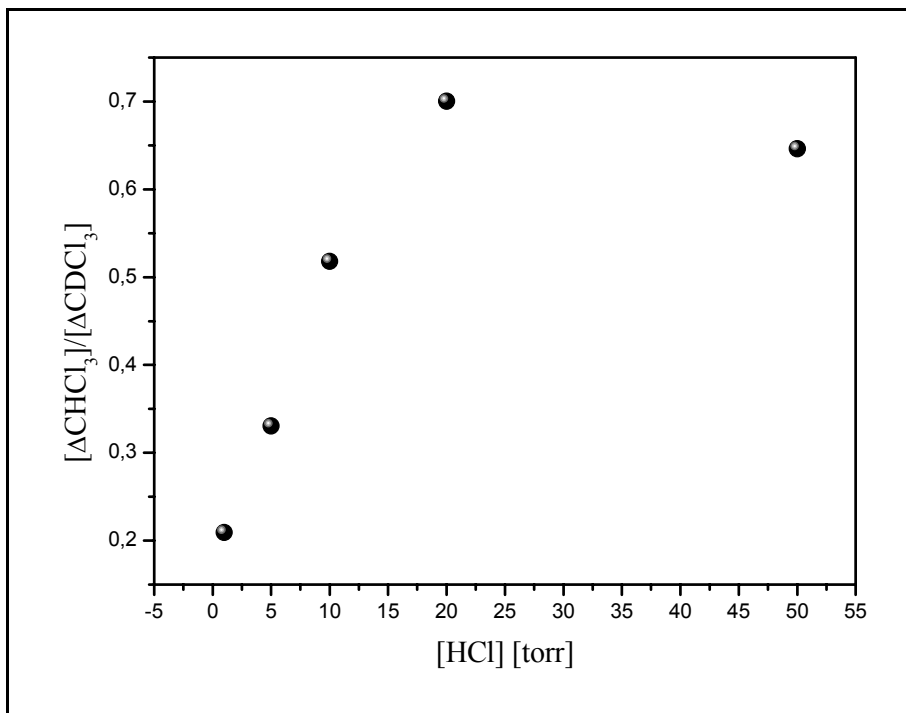


Figura 6.7. Eficiencia del mecanismo de formación de $CHCl_3$ vs. Presión de HCl agregado.

6.3 EXPERIENCIAS DE DMFIR DE $CDCl_3$ EN PRESENCIA DE NO_2 Y O_2

Se estudió la DMFIR de $CDCl_3$ en presencia de compuestos oxigenados, NO_2 y O_2 utilizando la misma disposición experimental que en las experiencias de las secciones 5.1 y 5.2, y realizando el análisis de los espectros de reactivos y productos de manera similar.

La Figura 6.8 muestra los espectros FTIR de dos muestras típicas, que contienen 0,5 torr de $CDCl_3$ y, una de ellas, 3 torr de NO_2 y la otra, 3 torr de O_2 , después de haber sido irradiadas con 400 pulsos de 450 mJ. Se observan las bandas de absorción de $CDCl_3$ en 745 cm^{-1} y 916 cm^{-1} , las bandas de absorción correspondientes a la molécula de NO_2 en 2910 cm^{-1} y la banda de absorción correspondiente al producto mayoritario observado, fosgeno, CCl_2O , en 850 cm^{-1} .

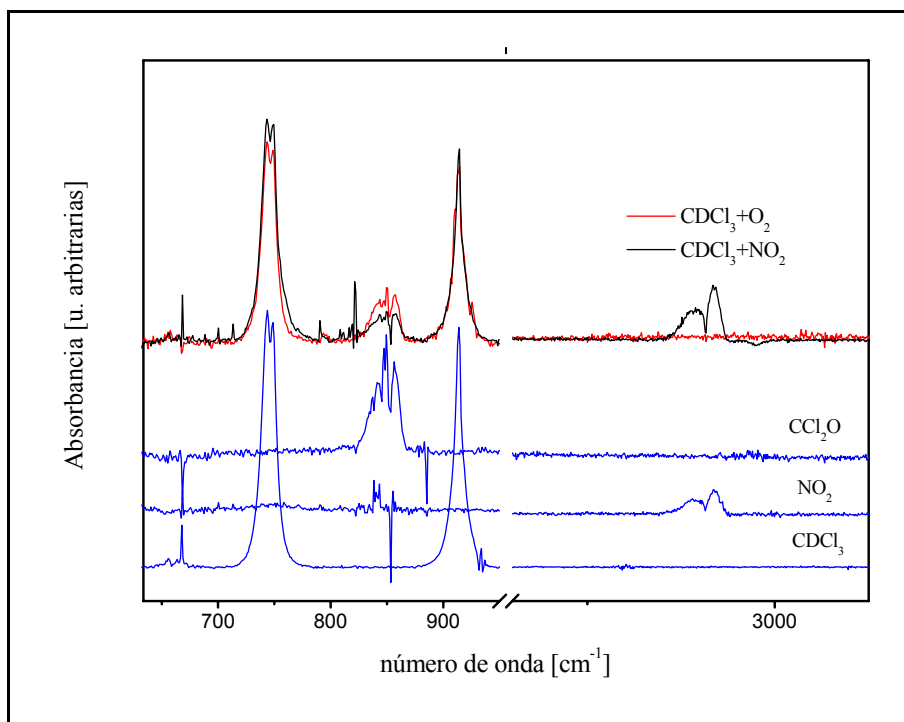


Figura 6.8. Espectros FTIR de muestras de 0,5 torr de CDCl_3 en mezclas con compuestos oxigenados (O_2 y NO_2) después de ser irradiadas con 400 pulsos del láser. En azul los espectros usados como patrones.

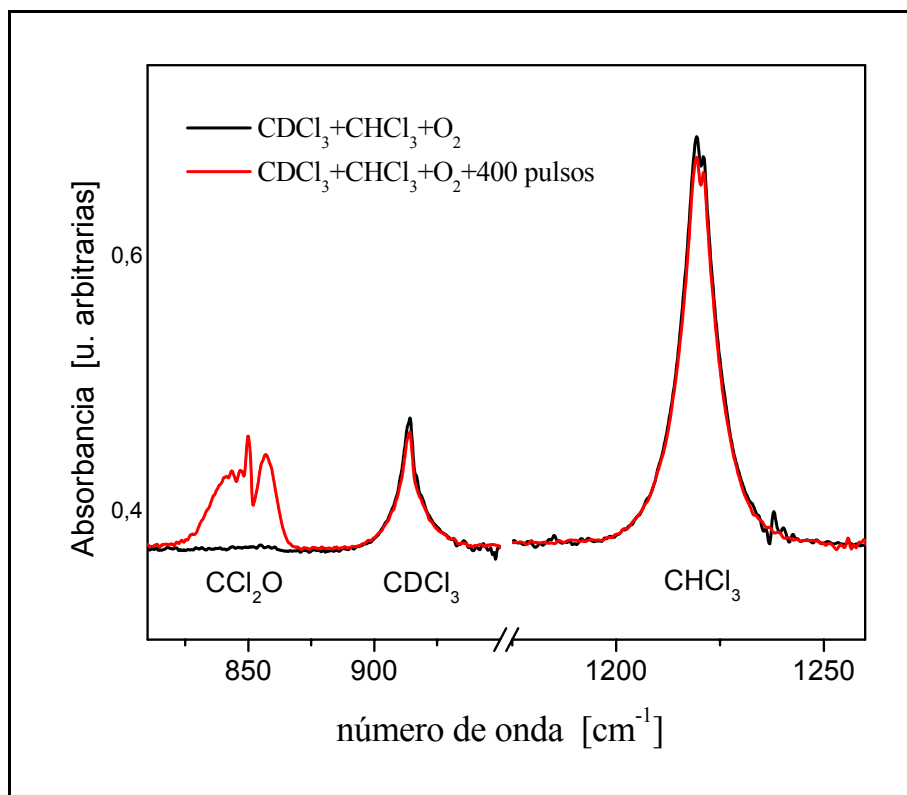
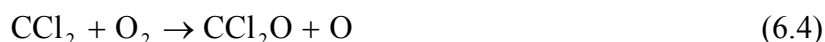


Figura 6.9. Espectro FTIR de una muestra de 0,5 torr de CDCl_3 , 5 torr de CHCl_3 y 20 torr de O_2 , antes y después de haber sido irradiada con 400 pulsos del láser.

La Figura 6.9 muestra a su vez los espectros FTIR de una mezcla de 0,5 torr de CDCl_3 y 5 torr de CHCl_3 con el agregado de 20 torr de O_2 . Se irradió la muestra al igual que la de la Figura 6.8, con 400 pulsos con energía de 450 mJ, y se comparan en esta figura los espectros obtenidos antes y después de la irradiación. Se observan las bandas de absorción de CDCl_3 en 745 cm^{-1} y 916 cm^{-1} , de CHCl_3 en 750 cm^{-1} y 1220 cm^{-1} y del producto mayoritario observado, fosgeno, CCl_2O , en 850 cm^{-1} . Debe notarse de la comparación entre los espectros antes y después de ser irradiados la disociación en ambas especies isotópicas de cloroformo.

6.3.1 Análisis del Mecanismo de Reacción Post-Pulso

En presencia de O_2 o de NO_2 , los radicales CCl_2 generados en la DMFIR de CDCl_3 , ecuación (6.2), reaccionan con el compuesto oxigenado para dar CCl_2O como principal producto carbonado.



En presencia de O_2 , los radicales CCl_2 generados reaccionan con O_2 produciendo $\text{O}({}^3P)$ ⁸, como se observa de la ecuación (6.4). El $\text{O}({}^3P)$, a su vez, es responsable de un consumo adicional de CDCl_3 dando como resultado radicales triclorometilo, CCl_3 ^{15,16}:



En el caso de NO_2 como gas aceptor, no hay producción de $\text{O}({}^3P)$ y, por lo tanto, la disociación de CDCl_3 es menor que en las experiencias con agregado de O_2 .

En la Figura 6.10 se compara la fracción disociada por pulso de CDCl_3 , γ , obtenida en ambos casos. Se observa que la mayor fracción disociada por pulso se da en el caso de agregado de O_2 . En dicha Figura se muestran también los valores de γ en mezclas de CDCl_3 , CHCl_3 y O_2 . En este caso los radicales $\text{O}({}^3P)$ y OD (OH) disponibles reaccionan también con CHCl_3 ^{15,16}:





De esta manera, el consumo de CDCl_3 en mezclas con CHCl_3 , con O_2 como gas aceptor es menor.

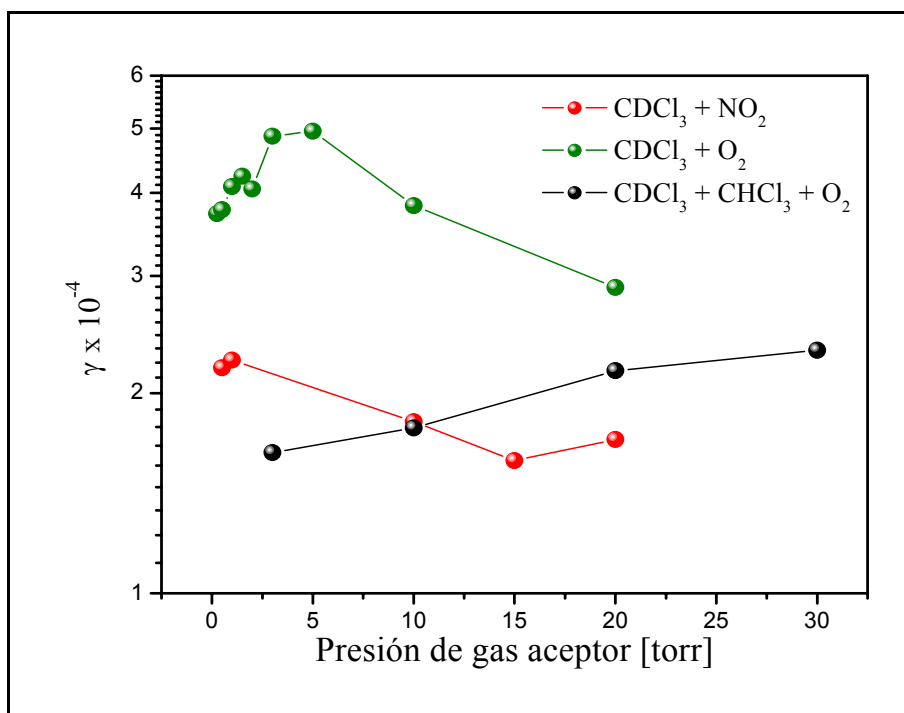


Figura 6.10. Fracción de moléculas disociada por pulso, (γ), vs. presión de gas aceptor.

Dado que las reacciones (6.6)-(6.9) no son isotópicamente selectivas, la fracción disociada por pulso de cada especie producida a través de estas reacciones debe ser la misma. Teniendo en cuenta la disociación inicial de CDCl_3 producida por el láser, el cociente entre las cantidades de CHCl_3 y CDCl_3 disociadas está dado por la siguiente expresión (ver apéndice A):

$$\frac{\Delta[\text{CHCl}_3]}{\Delta[\text{CDCl}_3]} = \frac{2}{1 + \frac{3[\text{CDCl}_3]}{[\text{CHCl}_3]}} \quad (6.10)$$

Si se estima una relación entre las presiones parciales de CDCl_3 y CHCl_3 de 10:1, la ecuación (6.10) predice para el cociente entre las cantidades disociadas de las dos especies isotópicas un valor máximo de 1,54. Experimentalmente se encontraron valores superiores a 2, evidenciando que el mecanismo descrito por las ecuaciones (6.4)-(6.9) es incompleto.

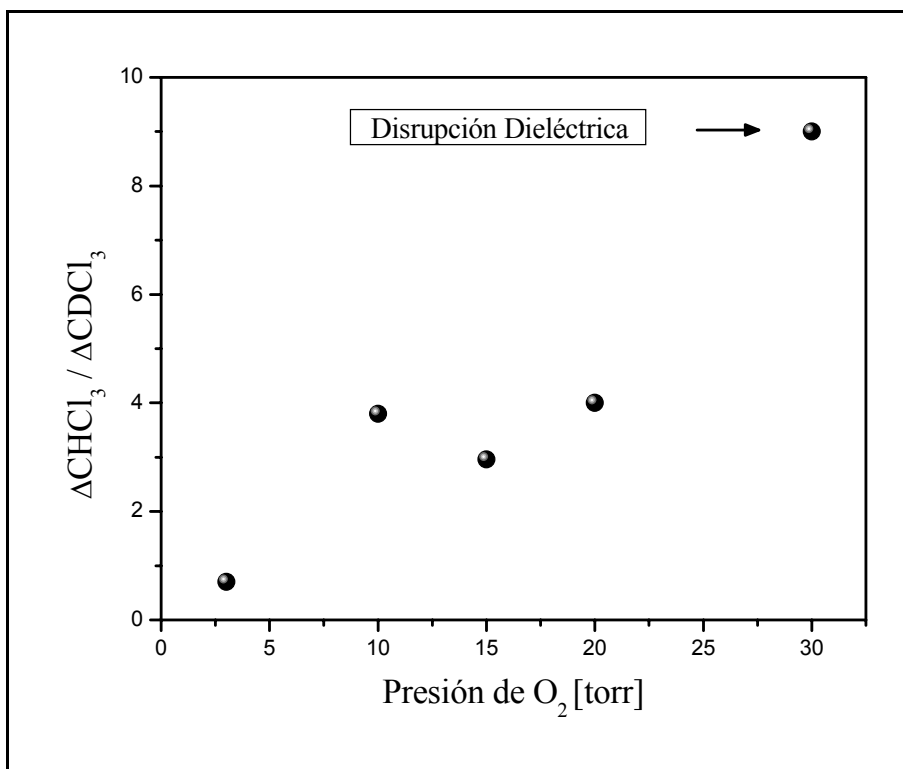
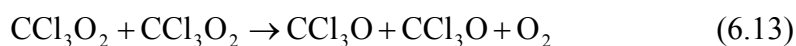
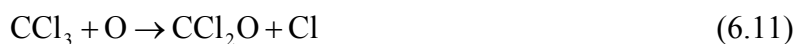


Figura 6.11. Cociente entre las cantidades de CDCl₃ y CHCl₃ disociadas vs. presión de O₂.

La Figura 6.11 muestra el cociente entre las cantidades de CHCl₃ y CDCl₃ disociadas. Para presiones mayores que 25 torr de O₂ agregado, se produce la disrupción dieléctrica de la muestra dando lugar a la disociación térmica de ambas especies lo cual se traduce en un valor para el cociente entre las cantidades disociadas igual al cociente entre sus presiones parciales iniciales. Este proceso no está relacionado con la DMFIR. En el rango de presiones entre 10 torr y 25 torr, aún en el régimen de DMFIR, este cociente se mantiene alrededor de 3,5.

Para explicar estos resultados resulta necesario, en el mecanismo post-pulso, incluir reacciones que den cuenta de un mayor consumo de CHCl₃ y CDCl₃. Para ello se agregó un ciclo catalítico iniciado por la oxidación del radical CCl₃ generado en las reacciones (6.6)-(6.9)^{14,16,17}:





Este ciclo da cuenta de una mayor disociación de cloroformo a través de las reacciones (6.15) y (6.16). Este mecanismo no incluye un canal de terminación del ciclo lo que indica que el mismo se repite hasta que se consume todo el cloroformo y, en ese caso, la relación final entre las cantidades disociadas de CDCl_3 y CHCl_3 debe igualar a la relación de presiones iniciales, 10:1, en el caso de las experiencias presentadas en esta sección. Como se observa en la Figura 6.11 el cociente entre las cantidades de CHCl_3 y CDCl_3 disociadas es menor que la relación inicial, indicando que el mecanismo debe incluir en el ciclo un canal de pérdida. En el caso de la oxidación fotosensibilizada de CHFCl_2 y CHCl_3 , Schumacher¹² y Olbregts¹³, respectivamente, propusieron una pérdida unimolecular de Cl o de CCl_3O_2 como terminación del ciclo y Catoire et al.¹⁴ consideraron sumideros similares en el estudio de reacciones entre radicales CCl_3O_2 . Una pérdida unimolecular de Cl o de CCl_3O_2 estaría descrita por las siguientes reacciones:



En el presente análisis, se sumaron las reacciones (6.17) y (6.18) al mecanismo propuesto y se estimaron los valores iniciales de k_{17} y k_{18} por comparación con las reacciones de eliminación de CDCl_3 y CCl_3O_2 , reacciones (6.13), (6.15) y (6.16), respectivamente. A partir de esta estimación inicial se optimizaron los valores de k_{17} y k_{18} por separado, para ajustar los valores experimentales del cociente entre las cantidades disociadas de CHCl_3 y CDCl_3 . Se llevó a cabo esta optimización por medio de simulaciones numéricas del mecanismo con las velocidades de reacción listadas en la Tabla 1.

Tabla 6.1. Datos cinéticos en el mecanismo de disociación de CDCl_3 en presencia de O_2

Reacción	Velocidad $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ref
$\text{CDCl}_3 + nh\nu \xrightarrow{f} \text{CCl}_2 + \text{DCl}$	5 % por pulso	Este trabajo
$\text{CCl}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{k_4} \text{CCl}_2\text{O} + \text{O}$	$<3.0 \cdot 10^{-15}$	[8]
$\text{CXCl}_3 + \text{O} \xrightarrow{k_6} \text{CCl}_3 + \text{OX}$	$1.2 \cdot 10^{-15}$	[15]
$\text{CXCl}_3 + \text{OX} \xrightarrow{k_7} \text{CCl}_3 + \text{X}_2\text{O}$	$1.0 \cdot 10^{-13}$	[16]
$\text{CCl}_3 + \text{O} \xrightarrow{k_{11}} \text{CCl}_3\text{O}$	$4.5 \cdot 10^{-11}$	[17]
$\text{CCl}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{k_{12}} \text{CCl}_3\text{O}_2$	$9.0 \cdot 10^{-31} \text{ a}$	[16]
$\text{CCl}_3\text{O}_2 + \text{CCl}_3\text{O}_2 \xrightarrow{k_{13}} \text{CCl}_3\text{O} + \text{CCl}_3\text{O} + \text{O}_2$	$4.0 \cdot 10^{-12}$	[14]
$\text{CCl}_3\text{O} + \text{M} \xrightarrow{k_{14}} \text{CCl}_2\text{O} + \text{Cl}$	$8.8 \cdot 10^6 \text{ b}$	[16]
$\text{CXCl}_3 + \text{Cl} \xrightarrow{k_{15}} \text{CCl}_3 + \text{XCl}$	$7.9 \cdot 10^{-14}$	[16]
$\text{Cl} \xrightarrow{k_{17}} \text{pérdida}$	$7 \cdot 10^3 \text{ b}$	Este trabajo
$\text{CCl}_3\text{O}_2 \xrightarrow{k_{18}} \text{pérdida}$	25.8 b	Este trabajo

X = D ó H, ^a $\text{cm}^6 \text{ molec}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ^b s^{-1}

Los valores óptimos de k_{17} (k_{18}) dan como resultado una pérdida del orden del 30% de Cl (CCl_3O_2). Sin embargo, el correcto balance de carbono obtenido en las experiencias presentadas induce a preferir el canal de pérdida de Cl.

Definiendo p como el número de vuelta en el ciclo, es posible calcular la pérdida de Cl en la vuelta p+1:

$$[\text{Cl}]_{p+1} = [\text{Cl}]_p \frac{k_{15}[\text{CHCl}_3]}{k_{17} + k_{15}[\text{CHCl}_3]} \quad (6.19)$$

La simulación numérica demuestra que el ciclo no es muy eficiente, sólo dos vueltas del mismo son necesarias para reducir la concentración de Cl a la mitad.

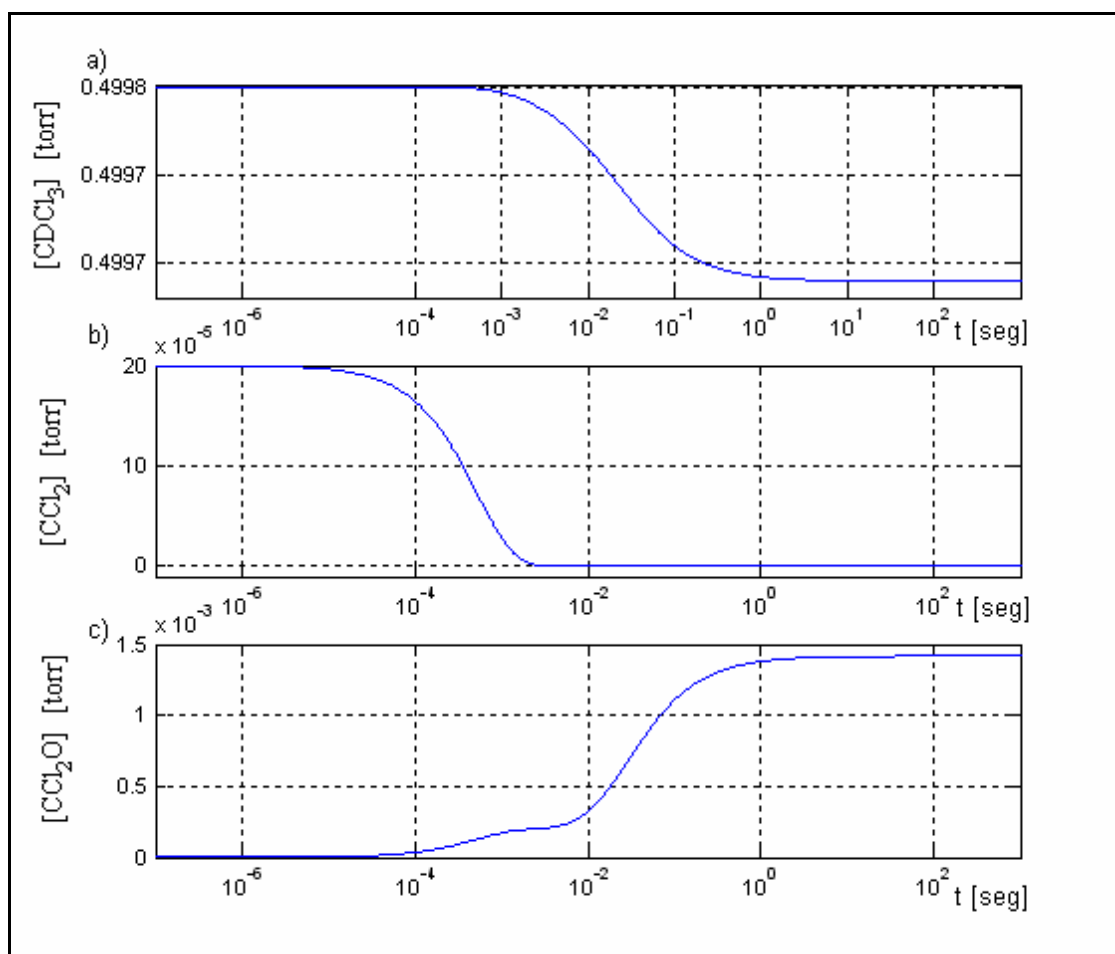


Figura 6.12. Evolución temporal post-pulso de CDCl_3 , CCl_2 y CCl_2O .

En la Figura 6.12 se muestran resultados de la simulación numérica del mecanismo de reacción propuesto (ver apéndice B), realizada con las constantes de velocidad listadas en la Tabla 5.I. La Figura 6.12 a), muestra la evolución temporal post-pulso de la concentración de CDCl_3 , observándose una disociación posterior a la DMFIR producida por las reacciones (6.6), (6.7) y por el ciclo catalítico. En la Figura 6.12 b), se observa la evolución del radical CCl_2 , el cual es generado durante el pulso de irradiación y reacciona con O_2 para formar CCl_2O a través de la reacción (6.12) hasta extinguirse. En la Figura 6.12 c) se observa la producción de CCl_2O . Este gráfico permite ver dos escalas temporales bien diferenciadas. En tiempos entre 10^{-4} y 10^{-2} s tiene lugar la formación de CCl_2O producida por los radicales CCl_2 generados en la DMFIR, tal como se puede observar a partir de la comparación con la Figura 6.12b, mientras que para tiempos mayores a 10^{-2} s hay una producción mayor de fosgeno como resultado de la oxidación del radical CCl_3 con $\text{O}(^3\text{P})$ y en el ciclo catalítico planteado.

Finalmente, al igual que en el caso de agregado de HCl , se analizó la formación del

producto mayoritario, en este caso CCl_2O , como función de la presión de gas aceptor. En la Figura 6.13 se muestra el cociente entre la cantidad de CCl_2O formado y la de CDCl_3 disociado en función de la presión del compuesto oxigenado agregado (O_2 , NO_2).

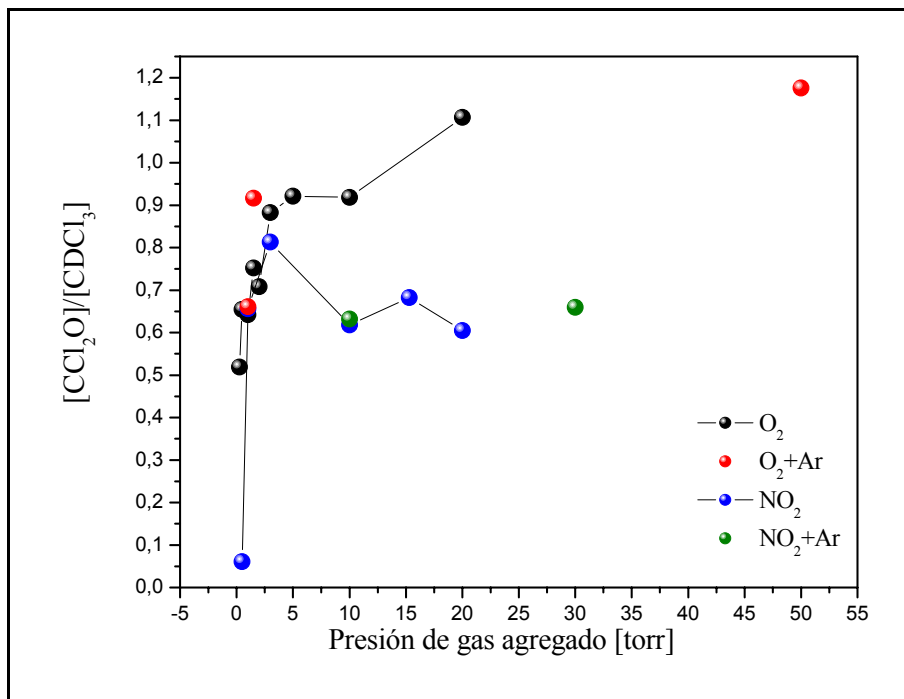


Figura 6.13. Cociente entre la formación de fosgeno y la disociación de CDCl_3 vs. Presión de gas agregado

En el caso de NO_2 , a altas presiones la eficiencia en la formación del producto mayoritario alcanza un 70% al igual que en el caso de agregado de HCl , mientras que para O_2 la eficiencia alcanza el 100%. Puede entenderse esto como consecuencia del mecanismo de reacción post-pulso propuesto para las experiencias con oxígeno. A través de las reacciones (6.11) - (6.14), el radical CCl_3 forma CCl_2O adicional y libera un átomo de Cl . Este último produce mayor disociación de CDCl_3 y genera radicales CCl_3 adicionales a través de la reacción (6.15). De manera que, la mayor parte de la disociación de CDCl_3 y consecuente formación de CCl_2O que se observa es debida al mecanismo posterior a la DMFIR el cual no produce radicales CCl_2 adicionales. En el caso de las reacciones con NO_2 y HCl , se observa directamente la eficiencia de la reacción de los radicales CCl_2 con el gas agregado.

6.4 CONCLUSIONES

En este capítulo se estudiaron los caminos de reacción que siguen los radicales generados en la DMFIR de la molécula de CDCl_3 .

Se llevaron a cabo numerosas experiencias de DMFIR de CDCl_3 puro y en presencia de diferentes gases agregados. Se analizó en todas las experiencias el balance de masa entre productos y reactivos. En el caso de muestras de CDCl_3 puro se explicó este balance al 60% lo que motivó el estudio de la evolución de los radicales generados en la DMFIR del CDCl_3 en presencia de gases aceptores, en particular HCl y los compuestos oxigenados NO_2 y, O_2 .

En el análisis de los caminos de reacción se encontró que en ausencia de gases aceptores, los radicales CCl_2 generados en la DMFIR reaccionan entre si para dar C_2Cl_4 como producto mayoritario, obteniéndose también como producto CCl_4 .

En presencia de HCl compiten las reacciones de los radicales diclorocarbenos entre si y con el cloruro de hidrógeno. Esta reacción entre CCl_2 y HCl no ha sido reportada con anterioridad y evidencia la reacción de recombinación de los fragmentos generados en la DMFIR que afecta la eficiencia final del proceso. Para evitar este efecto es importante analizar el agregado de compuestos que puedan capturar los radicales CCl_2 antes de que éstos se recombinen con DCl .

En presencia de O_2 o NO_2 , el radical CCl_2 reacciona con estos compuestos oxigenados para dar CCl_2O como producto mayoritario, se encontró también CCl_4 y DCl .

En presencia de O_2 , se encontraron evidencias experimentales que confirman el mecanismo de reacción propuesto. Este mecanismo incluye la DMFIR de CDCl_3 , la oxidación de los radicales diclorocarbeno, la oxidación de cloroformo, un ciclo catalítico de destrucción de CDCl_3 y una pérdida unimolecular de Cl . En la Figura 6.14 se muestra un esquema de dicho mecanismo. En el mismo se presenta en color el cloroformo, CXCl_3 , consumido en el proceso posterior a la DMFIR, indicando claramente que el aumento en la disociación no es isotópicamente selectivo.

Finalmente, el mecanismo propuesto reproduce los valores experimentales de la cantidad de CDCl_3 disociada por pulso, el cociente entre las cantidades de CDCl_3 y CHCl_3 disociadas y el balance de carbono.

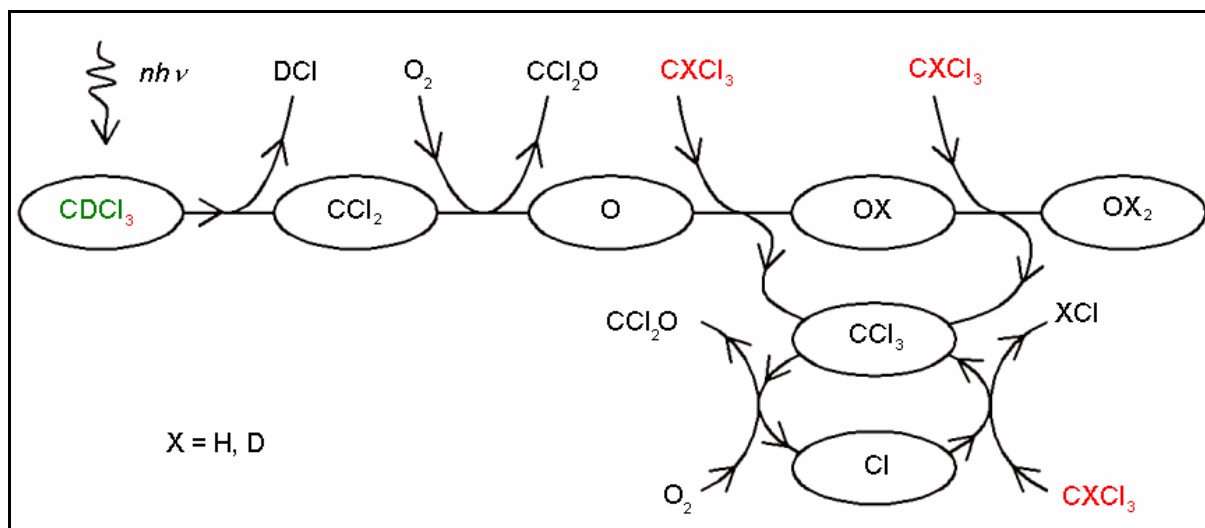


Figura 6.14. Esquema del mecanismo planteado para la reacción de CDCl_3 con O_2

Referencias

1. F. Magnotta, I. P. Herman and F. T. Aldridge. *Chem. Phys. Lett.* 92, 600 (1982).
2. I. P. Herman, F. Magnotta, R. J. Buss and Y. T. Lee. *J. Chem. Phys.* 79, 1789 (1983).
3. F. Magnotta, I. P. Herman and F. T. Aldridge. *Israel J. Chem.* 24, 192 (1984).
4. A. Yokoyama, K. Suzuki, G. Fujisawa, N. Ishikawa and M. Iwasaki. *Appl. Phys. B*, 38, 99 (1985).
5. K. Nayak, S. K. Sarkar, D. J. Biswas, K. V. S. RamaRao and J. P. Mittal. *Appl. Phys. B*, 53, 246 (1991).
6. G. A. McRae, A. B. Yamashita and J. W. Goodale. *J. Chem. Phys.* 92, 5997 (1990).
7. R. D. McAlpine, J. W. Goodale and D. K. Evans. *Can. J. Chem.* 63, 2995 (1985).
8. J. J. Tiee, F. B. Wampler, W. W. Rice. *Chem. Phys. Lett.* 73, 519 (1980).
9. Y. Z. Liu, Y. Xin, L. S. Pei, Y. Chen and C. X. Chen. *Chem. Phys. Lett.* 385, 314 (2004).
10. A. A. Shestov, S. A. Kostina and V. D. Knyazev. *Proc. Combust. Inst.* 30, 975 (2005).
11. V. M. Freytes, J. Codnia, M. L. Azcárate. *Proceedings of SPIE.* 5622, 1043 (2004).
12. H. J. Schumacher. *Anales de la Asociación Química Argentina.* 39, 159 (1951).
13. J. Olbregth. *J. Photochem.* 14, 19 (1980).
14. V. Catoire, R. Lesclaux, W. F. Schneider and T. J. Wallington. *J. Phys. Chem.* 100, 14356 (1996).

15. J. T. Herron. Evaluated. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 17, 967 (1988).
16. R. D. Atkinson, D. L., Baulch, R. A., Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, J. A. Kerr, M. J. Rossi and J. Troe. "Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry". IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry Web (2001).
17. J. A. Seetula, I. R. Slagle, D. Gutman and S. M. Senkan. *Chem. Phys. Lett.* 252, 299 (1996).
18. M. A. Vazquez, M. L. Azcárate, E. J. Quel, L. Doyennette, C. Rinaldi, J. C. Ferrero. *Optica Pura y Aplicada.* 6(3), 817, (1993).
19. M. A. Vazquez, M. L. Azcárate, E. J. Quel, L. Doyennette, C. Rinaldi, J. C. Ferrero. *Laser Chem.* 14, 191 (1994).
20. M. A. Vazquez, M. L. Azcárate, E. J. Quel, L. Doyennette, C. Rinaldi, J. C. Ferrero. *Laser Chem.* 15, 61 (1994).

6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En este trabajo se presentó un estudio de enriquecimiento isotópico que utiliza la técnica de Disociación Multifotónica IR, DMFIR. Desde una aproximación teórico-experimental se presentó el análisis de espectros vibro-rotacionales de absorción IR, una introducción a la teoría subyacente en el proceso de DMFIR, el estudio de la probabilidad de disociación por pulso y del volumen efectivo de disociación, la optimización de la geometría de irradiación y, finalmente, el análisis de los mecanismos de reacción post-pulso. Los modelos teóricos presentados a lo largo del presente trabajo fueron contrastados con resultados experimentales los que a su vez, sirvieron para ajustar los parámetros empíricos que permitieron predecir y optimizar las experiencias posteriores. En particular, se presentaron los resultados referidos a las moléculas de HCOOH y CDCl₃, ambas moléculas de interés en el campo de separación isotópica para la purificación de isótopos, de Carbono la primera y de Deuterio la segunda.

En el capítulo 1 se presentó una introducción al estudio de los espectros vibro-rotacionales de moléculas poliatómicas y se analizaron los distintos aspectos del Hamiltoniano de vibración rotación, que describe la absorción en la región IR del espectro. El proceso de DMFIR consiste básicamente en la absorción secuencial de fotones IR por parte de una molécula. La forma en que la energía es absorbida en este proceso, es de carácter resonante, de este hecho se desprende que es fundamental la comprensión del espectro de absorción así como de la dinámica de los estados vibracionales excitados de las moléculas utilizadas. Partiendo de una aproximación a primer orden y estudiando las reglas de selección que definen la absorción de las moléculas bajo la acción de un campo externo, se definieron las frecuencias fundamentales de absorción. Se presentó paralelamente la teoría asociada a las técnicas experimentales para la obtención de espectros IR, de alta resolución. En particular, se describieron las técnicas de espectrometría infrarroja por transformada de Fourier y la

de expansión supersónica, la cual permite reducir el espectro vibro-rotacional de las moléculas.

En el capítulo 2 se presentó la implementación de la técnica de expansión supersónica acoplada a un espectrómetro FTIR de alta resolución, “FT-jet”, y los resultados obtenidos con la misma en el estudio experimental de los espectros de absorción de las moléculas HCOOH y (HCOOH)₂. En el caso de la primera se reportaron un total de 62 bandas de absorción, 32 de las cuales no habían sido reportadas antes en la literatura y, a partir del análisis de los espectros vibro-rotacionales registrados, se calcularon las constantes de anarmonicidad. En el caso de la molécula (HCOOH)₂, la utilización del dispositivo “FT-jet” para la obtención de los espectros permitió observar con mejor resolución la estructura rotacional de las bandas de absorción registradas, en particular, en el caso de los modos ν_{CH} y ν_{OH} se precisó con mayor exactitud el origen de estas transiciones.

En el capítulo 3 se expuso una introducción a la teoría del proceso DMFIR. Se describió este proceso a través de un esquema, en el cual un conjunto de moléculas poliatómicas, expuestas a un campo de radiación intenso, absorben fotones secuencialmente, acumulando de esta manera energía suficiente para disociarse. Se mostró que en la secuencia de absorción, las moléculas pasan por cuatro regiones bien definidas que se relacionan con el esquema de niveles de energía de las mismas. A partir de la descripción de cada una de estas regiones y de la forma en que afectan a la eficiencia final de la disociación se explicó el carácter resonante del proceso de DMFIR debido a la absorción en los niveles de la zona I, o zona de los primeros niveles vibracionales. Se explicó también la dependencia de la excitación de la fluencia y de la intensidad de la radiación. Se mostró que si bien la intensidad de la radiación es el factor limitante de la absorción en la zona I, en la zona II o zona cuasi-continua la limitación al proceso se origina en la fluencia. Se observó la importancia de la comprensión del espectro vibro-rotacional de la molécula y de la identificación en el mismo de los corrimientos en las energías de absorción, provocados por la anarmonicidad estudiados en los capítulos anteriores. Se describió también, en forma cualitativa la distribución de energía resultante de las moléculas excitadas y se explicaron brevemente los procesos de intercambio de energía tanto intra como intermoleculares que afectan directamente al proceso. De este análisis se concluye la posibilidad de usar gases no reactivos para disminuir el efecto de cuello de botella rotacional.

En el capítulo 4, se analizaron en forma teórico-experimental la probabilidad de disociación por pulso y el volumen efectivo de disociación, éstos son los parámetros fundamentales que dan cuenta de la eficiencia del proceso de DMFIR. Dado que en el presente trabajo se utilizó como fuente de radiación, un láser de CO₂ TEA pulsado, se estudió la evolución de la fracción de moléculas disociadas con el número de pulsos, presentando los resultados obtenidos en experiencias irradiando mezclas de CDCl₃ en N₂. Se observó que cuando el número de moléculas disociadas no supera el 25% del número de moléculas iniciales, una aproximación lineal de la fracción de moléculas disociadas con el número de pulsos ajusta bien a los valores experimentales, mientras que para porcentajes mayores del número de moléculas disociadas la aproximación lineal deja de tener validez y la relación correcta entre esta fracción y el número de pulsos es potencial. Se presentaron paralelamente los resultados de la DMFIR de CDCl₃ en función de la presión de N₂ agregado obteniendo para presiones de N₂ mayores a 1 torr un decrecimiento de la disociación por pulso con la presión de N₂. Se concluyó que a bajas presiones de N₂, menores a 1 torr, las colisiones ayudan a evitar el cuello rotacional y a mejorar la eficiencia de la DMFIR como se explicó en el capítulo 3. Sin embargo conforme la presión N₂ crece, el número de colisiones entre éste y CDCl₃ aumenta, provocando una desexcitación de las moléculas que alcanzaron el cuasicontinuo y empeorando la eficiencia del proceso.

Se observó, por otro lado, que cuando la probabilidad de disociación por pulso no es uniforme en el volumen de irradiación el estimador más representativo en la DMFIR es el volumen efectivo de disociación, V_{eff} . Se analizaron entonces dos modelos teóricos, el modelo de ley de potencia y el modelo CLND, para el cálculo de V_{eff} en experiencias de DMFIR. En el análisis teórico de estos modelos se observó una buena concordancia entre ambos en un amplio rango de fluencias. Experimentalmente se evaluó el V_{eff} en tres geometrías de irradiación distintas. Subsiguientemente se contrastaron estos valores experimentales con los obtenidos con los dos modelos propuestos en la teoría. Se analizó la dependencia de los parámetros de cada modelo, κ o m , y de la fluencia de saturación, ϕ_{sat} , de la presión de la muestra estudiada. No se encontró una dependencia clara de m ni de κ de la presión, aunque se observó una gran dispersión en los valores deconvolucionados de los datos experimentales que resultó mayor en el caso del modelo de ley de potencia. Paralelamente se propuso una función potencial de la presión para ϕ_{sat} . Posteriormente, utilizando en modelo CLND y con los valores de κ y ϕ_{sat} obtenidos,

se llevó a cabo una simulación numérica del V_{eff} en función de la geometría de irradiación, teniendo en cuenta para ello las variaciones del radio del modo en la cintura del haz y de la longitud del fotorreactor. En concordancia con la simulación de la probabilidad de disociación en la celda de reacción se encontró que los valores máximos del volumen efectivo de disociación, se observan para geometrías de enfoque intermedias con valores del radio del haz en la cintura del orden de 4 mm. Para estos valores se observó que el V_{eff} está limitado por la longitud de la celda de reacción para la que se encontró un valor óptimo de 3,5 m. Este análisis numérico del V_{eff} permitió optimizar la geometría de irradiación en las experiencias de DMFIR.

En el capítulo 5 se presentó el estudio de un sistema intracavidad para la DMFIR. Para ello se utilizó una cavidad láser plegada en V. El diseño del láser para funcionar en esta configuración, incluyó el análisis de la estabilidad del mismo variando las dimensiones de la cavidad y el análisis de las posiciones y tamaños del haz. Este último análisis permitió elegir la configuración adecuada teniendo en cuenta la necesidad de obtener un enfoque en la celda de reacción de manera de alcanzar una alta probabilidad de disociación en un volumen grande y, paralelamente tamaños de modo en los espejos de la cavidad suficientemente grandes para minimizar la fluencia en los mismos. Se analizó la variación de las características del haz láser con los parámetros de la cavidad, en particular, con la longitud de la rama donde se colocó el fotorreactor. En la configuración que satisface los requerimientos de fluencia descritos, el sistema llega al borde de la estabilidad donde se observan fuertes variaciones en el tamaño de haz en los espejos y en la longitud de Rayleigh con pequeñas diferencias en la disposición de la cavidad. Estas variaciones vuelven al sistema muy sensible en el proceso de alineación.

Paralelamente se realizó el estudio teórico-experimental de la variación de la energía intracavidad. Este estudio permitió medir la energía en todo momento en cualquier sector de la cavidad, midiendo la misma en un punto dado. Esta medición de la energía se realizó, en el presente trabajo, introduciendo una pérdida en la cavidad a través de un separador de haz. Dicho análisis de la energía intracavidad, permitió explicar los límites en el intervalo de operación del láser. Se observó que el funcionamiento del láser se ve condicionado por la inclusión del fotorreactor con un gas absorbente intracavidad el cual introduce una pérdida que afecta la intensidad del láser y que, una vez sobrepasado determinado umbral, el láser deja de operar. Se encontró que este umbral se supera con presiones de la muestra mayores a 8 torr.

Se realizaron experiencias de DMFIR de CDCl_3 en configuración intracavidad variando la presión de CDCl_3 y la energía de irradiación. Se observaron energías de hasta 7 J por pulso, para el láser con su cavidad plegada en V, sin embargo la fluencia en las ventanas del fotorreactor superaba el umbral de daño en las mismas para energías superiores a 3 J por pulso por lo que no se realizaron experiencias a energías mayores que ésta. Se midieron, con energías de 1 J y 3 J por pulso, el volumen efectivo de disociación y el número de moléculas disociadas en función de la presión y se compararon los resultados con los obtenidos en experiencias extracavidad. Se observaron valores similares a los obtenidos en experiencias extracavidad con energías similares. Con energías de 3 J, se encontraron valores de volumen efectivo de disociación un orden de magnitud mayores a los obtenidos en configuración intracavidad. Finalmente, se compararon los valores obtenidos con los valores predichos por el modelo de CLND. Para ello se caracterizó la geometría de irradiación a través de los cálculos teóricos desarrollados en el diseño de la cavidad y la medición del factor de calidad del haz M^2 . Se encontró un buen acuerdo entre los resultados obtenidos y el modelo propuesto.

En el capítulo 6 se estudió la cinética de reacción post-pulso en el caso de la DMFIR de CDCl_3 . Para esto se llevaron a cabo numerosas experiencias de DMFIR de CDCl_3 puro y en presencia de diferentes gases agregados. Se analizó en todas las experiencias el balance de masa entre productos y reactivos. En el caso de muestras de CDCl_3 puro se explicó este balance en un 60% lo que motivó el estudio de la evolución de los radicales generados en la DMFIR de CDCl_3 en presencia de gases aceptores, en particular de HCl y de los compuestos oxigenados NO_2 y O_2 . En el análisis de los caminos de reacción se encontró que, en ausencia de gases aceptores, los radicales CCl_2 generados en la DMFIR reaccionan entre sí para dar C_2Cl_4 como producto mayoritario, obteniéndose también como producto CCl_4 . En presencia de HCl compiten las reacciones de los radicales diclorocarbenos entre sí y con el cloruro de hidrógeno. Esta reacción entre CCl_2 y HCl no ha sido reportada con anterioridad y evidencia la reacción de recombinación de los fragmentos generados en la DMFIR que afecta la eficiencia final del proceso. Para evitar este efecto se analizó el agregado de compuestos que puedan capturar los radicales CCl_2 antes de que éstos se recombinen con DCl.

Se observó que en presencia de O_2 o NO_2 , el radical CCl_2 reacciona con estos compuestos oxigenados para dar CCl_2O como producto mayoritario, se encontró también CCl_4 y DCl.

En presencia de O_2 , se encontraron evidencias experimentales que confirman el mecanismo de reacción propuesto. Este mecanismo incluyó la DMFIR de $CDCl_3$, la oxidación de los radicales diclorocarbeno, la oxidación de cloroformo, un ciclo catalítico de destrucción de $CDCl_3$ y una pérdida unimolecular de Cl. El mecanismo propuesto reprodujo los valores experimentales de la cantidad de $CDCl_3$ disociada por pulso, el cociente entre las cantidades de $CDCl_3$ y $CHCl_3$ disociadas y el balance de carbono.

Es importante destacar que las experiencias expuestas en el presente trabajo de tesis, están enmarcadas en un trabajo a mayor escala tendiente a la implementación de técnicas de separación isotópica en el campo industrial. Los avances presentados en la optimización de los volúmenes efectivos de disociación fundamentalmente a través de la implementación de la cavidad en V con el fotorreactor dentro de la misma y de la inclusión del factor de calidad del láser, M^2 , así como en la comprensión de los espectros de absorción de las moléculas de interés y de la cinética de reacción post-pulso, resultan muy promisorios.

Dentro de las perspectivas para la optimización de la viabilidad económica de los procesos de separación isotópica por láser se encuentra el estudio de la disociación multifotónica de moléculas excitadas con dos frecuencias distintas. Este proceso consiste básicamente en dos pasos, en el primero un pulso de un láser IR de baja energía, pre-excita de manera resonante a las moléculas que contienen el isótopo que se desea separar a través de las transiciones correspondientes a los primeros sobretonos y, en un paso posterior, un segundo láser de alta energía disocia al conjunto de moléculas pre-excitadas. Este esquema permite separar la zona de los primeros niveles vibracionales donde la propiedad determinante del proceso de disociación multifotónica es el carácter resonante del mismo, de la zona del cuasicontinuo vibracional donde el factor limitante es la fluencia de la radiación, de esta manera el proceso se vuelve mas eficiente.

Se prevé por otro lado el estudio de cavidades láseres, plegadas en V o en Z, de mayor tamaño para su utilización en experiencias intracavidad con fotorreactores de gran longitud como los que resultan de la optimización del volumen efectivo de disociación estudiada en el capítulo 4.

A su vez, la implementación de sistemas de expansión supersónica acoplados a esquemas de DMFIR, permitirían mejorar la selectividad en moléculas cuyas bandas de

absorción correspondientes a los diferentes isótopos se superponen a temperatura ambiente.

Por último, se prevé completar el estudio de la evolución del radical CCl_2 con la técnica de fluorescencia inducida por láser (LIF).

APÉNDICE A

Desarrollo de la ecuación 6.10

A partir de la DMFIR el CDCl_3 se disocia de la siguiente manera:



En presencia de O_2 , los radicales CCl_2 generados en la DMFIR de CDCl_3 , ecuación (A.1), reaccionan con el compuesto oxigenado para dar CCl_2O :



En presencia de O_2 , los radicales CCl_2 generados reaccionan con O_2 produciendo $\text{O}({}^3P)$, a su vez, el $\text{O}({}^3P)$ es responsable de un consumo adicional de CDCl_3 dando como resultado radicales triclorometilo, CCl_3 :



En mezclas de CDCl_3 , CHCl_3 y O_2 , los radicales $\text{O}({}^3P)$ y OH disponibles reaccionan con CHCl_3 :



donde las velocidades de reacción k_4 , k_6 y k_7 son las que se listan en la tabla 6.1.

Para resolver el sistema dado por las ecuaciones (A.1)-(A.6), se consideran reacciones de primer orden para las reacciones (A.2)-(A.6) y, se cuantifica la cantidad de $CDCl_3$ disociado la cantidad y de CCl_2 formado en la DMFIR a través de la fracción disociada, f :

$$[CDCl_3]_{DMFIR} = f[CDCl_3] \quad (A.7)$$

$$[CCl_2]_{DMFIR} = f[CDCl_3] \quad (A.8)$$

Se tiene entonces el siguiente sistema de ecuaciones, para las variaciones de concentraciones de los diferentes reactivos e intermediarios, $\Delta[x]$:

$$\Delta[CDCl_3] = -f[CDCl_3] - k_6[CDCl_3][O] - k_7[CDCl_3][OD] \quad (A.9)$$

$$\Delta[CHCl_3] = -k_6[CHCl_3][O] - k_7[CHCl_3][OH] \quad (A.10)$$

$$\Delta[CCl_2] = f[CDCl_3] - k_4[CCl_2][O_2] \quad (A.11)$$

$$\Delta[O] = k_4[CCl_2][O_2] - k_6\{[CDCl_3] + [CHCl_3]\}[O] \quad (A.12)$$

$$\Delta[OD] = k_6[CDCl_3][O] - k_7[CDCl_3][OD] \quad (A.13)$$

$$\Delta[OH] = k_6[CHCl_3][O] - k_7[CHCl_3][OD] \quad (A.14)$$

Considerando que todos los intermediarios formados se consumen totalmente en las reacciones planteadas, se tiene entonces que $\Delta[CCl_2]=0$, $\Delta[O]=0$ y $\Delta[OD]=0$. Resulta entonces de las ecuaciones (A.11)-(A.14):

$$\Delta[CCl_2] = 0 \Rightarrow k_4[CCl_2][O_2] = f[CDCl_3] \quad (A.15)$$

$$\Delta[O] = 0 \Rightarrow k_6\{[CDCl_3] + [CHCl_3]\}[O] = k_4[CCl_2][O_2] \quad (A.16)$$

$$\Delta[OD] = 0 \Rightarrow k_7[CDCl_3][OD] = k_6[CDCl_3][O] \quad (A.17)$$

$$\Delta[OH] = 0 \Rightarrow k_7[CHCl_3][OH] = k_6[CHCl_3][O] \quad (A.18)$$

de donde combinando las ecuaciones (A.15) y (A.16), se tiene:

$$[O] = \frac{k_4[CCl_2][O_2]}{k_6\{[CDCl_3] + [CHCl_3]\}} = \frac{f[CDCl_3]}{k_6\{[CDCl_3] + [CHCl_3]\}} \quad (A.19)$$

y, combinando las ecuaciones (A.17) y (A.19), y (A.18) y (A.19):

$$[OD] = \frac{k_6}{k_7}[O] = \frac{f[CDCl_3]}{k_7\{[CDCl_3] + [CHCl_3]\}} \quad (A.20)$$

$$[OH] = \frac{k_6}{k_7}[O] = \frac{f[CDCl_3]}{k_7\{[CDCl_3] + [CHCl_3]\}} \quad (A.21)$$

Reemplazando (A.19), (A.20) y (A.21) en (A.9) y (A.10), se obtiene:

$$\Delta[CDCl_3] = -f[CDCl_3] \left\{ 1 + \frac{2[CDCl_3]}{[CDCl_3] + [CHCl_3]} \right\} \quad (A.22)$$

$$\Delta[CHCl_3] = -f[CDCl_3] \left\{ \frac{2[CDCl_3]}{[CDCl_3] + [CHCl_3]} \right\} \quad (A.23)$$

Finalmente, el cociente entre las cantidades totales consumidas de $CDCl_3$ y $CHCl_3$, resulta de combinar las ecuaciones (A.22) y (A.23), de donde se obtiene:

$$\frac{\Delta[CHCl_3]}{\Delta[CDCl_3]} = \frac{2}{1 + \frac{3[CDCl_3]}{[CHCl_3]}} \quad (A.24)$$

Ecuación que es equivalente a la ecuación (6.10) del cuerpo central del presente trabajo de tesis.

Apéndice B

Programa de resolución del sistema de ecuaciones cinéticas planteado en las ecuaciones (6.4)-(6.17), para funcionar en un entorno "Matlab"

```
%%Programa de Simulacion del sistema planteado en la tabla 6.1
```

```
%%Define los tiempos de integración
```

```
t0=0;  
tmax=3600;  
tfinal=tmax;  
tspan=[t0 tfinal];
```

```
%%Relación de Volúmenes Vi/Vc, define el volumen de integracion respecto del volumen de la celda:
```

```
b=1;
```

```
%%Concentraciones Iniciales de reactivos:
```

```
O2i=20*3.22e16;  
CDCl3i=0.5*3.22e16;  
CHCl3i=5*3.22e16;  
Ar=20*3.22e16;
```

```
%%Fracción disociada local:
```

```
f=4e-4/b;
```

```
%%Concentraciones iniciales diluidas
```

```
CDCl3d=(1-f)*CDCl3i;  
O2d=O2i;  
CCl2d=f*CDCl3i;  
CCl2Od=0;  
Od=0;  
CCl3d=0;  
ODd=0;  
CCl3O2d=0;
```

Apéndice B

```
CCl3Od=0;
DCld=f*CDCl3i;
Clid=0;
CCl4d=0;
D2Od=0;
ClOod=0;
Cl2d=0;
Pd=0;
CHCl3d=CHCl3i;
OHd=0;
HClid=0;
HDOd=0;
H2Od=0;
```

```
y0 = [CDCl3d O2d CCl2d CCl2Od Od CCl3d OOd CCl3O2d CCl3Od DCld Clid CCl4d
D2Od ClOod Cl2d Pd CHCl3d OHd HClid HDOd H2Od]';
```

```
M=sum(y0)+Ar;
```

%%Velocidades de reacción:

```
k1=3e-15;           % CCl2 + O2
k2=1.2e-15;        % CDCl3 + O
k3=M*9e-31;       % CCl3 + O2
k4=4.5e-11;       % CCl3 + O
k5=1e-13;         % CDCl3 + OD
k6=0*8-13;       % DC1 + OD
k7=5e-12;        % 2CCl3O2
k8=0*1e-12;      % CCl3O2 + CCl3
k9=8.8e6;        % CCl3O
k10=0*6.5e-11;   % CCl3 + Cl
k11=7.9e-14;     % CDCl3 + Cl
k12=0*M*2.67e-33; % Cl + O2
k13=0*2.3e-10;   % ClOO + Cl
k14=0*M*6.5e-13; % ClOO
k15=0*2.09e-11;  % CCl3O2 + Cl
k16=5.5e3;       % Cl
k17=0*25.8;      % CCl3O2
```

```
global datos;
```

```
datos=[k1 k2 k3 k4 k5 k6 k7 k8 k9 k10 k11 k12 k13 k14 k15 k16 k17];
```

%%resolucion del sistema:

```
options=[];
[t,y] = ode23S('rcicfos1ab',tspan,y0,options);
gg=length(y);
```

%%Concentraciones finales


```

CDCI3fd=CDCI3d+b*(y(1)-CDCI3d);
O2fd=O2d+b*(y(2)-O2d);
CCI2fd=CCI2d+b*(y(3)-CCI2d);
CCI2Ofd= CCI2Od+b*(y(4)-CCI2Od);
Ofd=Od+b*(y(5)-Od);
CCI3fd=CCI3d+b*(y(6)-CCI3d);
CHCI3fd=CHCI3d+b*(y(7)-CHCI3d);
ODd=ODd+b*(y(7)-ODd);
CCI3O2d=CCI3O2d+b*(y(8)-CCI3O2d);
CCI3Od=CCI3Od+b*(y(9)-CCI3Od);
DCId=DCId+b*(y(10)-DCId);
CId=CId+b*(y(11)-CId);
CCI4d=CCI4d+b*(y(12)-CCI4d);
D2Od=D2Od+b*(y(13)-D2Od);
ClOOd=ClOOd+b*(y(14)-ClOOd);
Cl2d=Cl2d+b*(y(15)-Cl2d);
Pd=Pd+b*(y(16)-Pd);

```

%%Figuras:

```

yf = [CDCI3fd/3.22e16 O2fd/3.22e16 CCI2fd/3.22e16 CCI2Ofd/3.22e16 Ofd/3.22e16
CCI3fd/3.22e16 CHCI3fd/3.22e16 ]';

```

```

CDCI3ffd=CDCI3d+b*100*(y(1)-CDCI3d);
O2ffd=O2d+b*100*(y(2)-O2d);
CCI2ffd=CCI2d+b*100*(y(3)-CCI2d);
CCI2Offd= CCI2Od+b*100*(y(4)-CCI2Od);
Offd=Od+b*100*(y(5)-Od);
CCI3ffd=CCI3d+b*100*(y(6)-CCI3d);
CHCI3ffd=CHCI3d+b*100*(y(1)-CHCI3d);

```

```

yff = [CDCI3ffd/3.22e16 O2ffd/3.22e16 CCI2ffd/3.22e16 CCI2Offd/3.22e16
Offd/3.22e16 CCI3ffd/3.22e16 CHCI3ffd/3.22e16]';

```

```

figure(14),subplot(3,1,1),semilogx(t,y(:,3)/3.22e16),grid
figure(14),subplot(3,1,2),semilogx(t,y(:,4)/3.22e16),grid
figure(14),subplot(3,1,3),semilogx(t,y(:,11)/3.22e16),grid
figure(15),subplot(3,1,1),semilogx(t,y(:,1)/3.22e16),grid
figure(15),subplot(3,1,2),semilogx(t,y(:,4)/3.22e16),grid
figure(15),subplot(3,1,3),semilogx(t,y(:,11)/3.22e16),grid

```

Archivo "recicfos1ab": define el sistema de ecuaciones a resolver (tabla 6.1) para la función ode23S.

```
function ypunto=rcicfos1ab(t,y)
```

```
global datos
```

```
k1=datos(1);
k2=datos(2);
k3=datos(3);
k4=datos(4);
k5=datos(5);
k6=datos(6);
k7=datos(7);
k8=datos(8);
k9=datos(9);
k10=datos(10);
k11=datos(11);
k12=datos(12);
k13=datos(13);
k14=datos(14);
k15=datos(15);
k16=datos(16);
k17=datos(17);
```

```
%%Esquema cinetico segun Tabla 6.1:
```

```
ypunto = [-k2*y(1)*y(5)-k5*(y(7)+y(18))*y(1)-k11*y(1)*y(11);
          -k1*y(3)*y(2)-k3*y(6)*y(2)-
          k12*y(11)*y(2)+k13*y(11)*y(14)+k7*y(8)*y(8)+k14*y(14);
          -k1*y(3)*y(2);
          k1*y(3)*y(2)+k9*y(9);
          k1*y(2)*y(3)-k2*(y(1)+y(17))*y(5)-k4*y(6)*y(5);
          k2*(y(1)+y(17))*y(5)+k5*(y(7)+y(18))*(y(1)+y(17))
          +k11*(y(1)+y(17))*y(11)-k3*y(6)*y(2)-k4*y(6)*y(5)-
```

$k_{10}y(6)y(11)-k_8y(8)y(6);$
 $k_2y(1)y(5)-k_5(y(1)+y(17))y(7)-k_6(y(10)+y(19))y(7);$
 $k_3y(6)y(2)-2k_7y(8)y(8)-k_8y(8)y(6)-k_{15}y(8)y(11)-$
 $k_{17}y(8);$
 $k_4y(6)y(5)+2k_7y(8)y(8)+2k_8y(8)y(6)$
 $+k_{15}y(8)y(11)-k_9y(9);$
 $k_{11}y(1)y(11)-k_6(y(7)+y(18))y(10);$
 $k_6(y(7)+y(18))(y(10)+y(19))+k_9y(9)+k_{14}y(14)-$
 $k_{10}y(6)y(11)-k_{11}(y(1)+y(17))y(11)-k_{12}y(11)y(2)-$
 $k_{13}y(11)y(14)-k_{15}y(8)y(11)-k_{16}y(11);$
 $k_{10}y(6)y(11);$
 $k_5y(7)y(1)+k_6y(10)y(7);$
 $k_{12}y(11)y(2)-k_{13}y(11)y(14)-k_{14}y(14);$
 $k_{13}y(11)y(14);$
 $k_{15}y(8)y(11)+k_{16}y(11)+k_{17}y(8);$
 $-k_2y(17)y(5)-k_5(y(7)+y(18))y(17)-k_{11}y(17)y(11);$
 $k_2y(17)y(5)-k_5(y(17)+y(1))y(18)-$
 $k_6(y(19)+y(10))y(18);$
 $k_{11}y(17)y(11)-k_6(y(7)+y(18))y(19);$
 $k_5(y(1)y(18)+y(17)y(7))+k_6(y(10)y(18)+y(19)y(7));$
 $k_5y(17)y(18)+k_6y(19)y(18)];$

AGRADECIMIENTOS

“Ahora pasa que las tortugas son grandes admiradoras de la velocidad, como es natural.

Las esperanzas lo saben, y no se preocupan.

Los famas lo saben, y se burlan.

Los cronopios lo saben, y cada vez que encuentran una tortuga, sacan la caja de tizas de colores y sobre la redonda pizarra de la tortuga dibujan una golondrina”.

Historia de Cronopios y de Famas. Julio Cortazar

A todos aquellos que nos dibujan alas...

Quiero aprovechar este espacio para agradecer a todas las personas que hicieron posible este trabajo.

Debo comenzar por la empresa INVAP que confió en el CEILAP, para llevar a cabo parte del desarrollo del proyecto de separación isotópica, financiando el presente trabajo, y en particular beneficiándome con una beca para llevarlo a cabo.

A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, que a través del subsidio PICT 93, financió parte del proyecto y de mi formación.

A las autoridades de los laboratorios CEILAP (CITEFA-CONICET) y CPM (ULB-Belgique) quienes me permitieron desarrollar mi formación de Doctorado entre sus filas.

Todas estas instituciones están compuestas de personas que quiero nombrar con especial cuidado:

Eduardo Quel, director del CEILAP, por su apoyo constante a nuestro trabajo.

Laura Azcárate, jefa de la división fotofísica láser en gases y mi directora de tesis. Alguien que desde lo profesional y desde su amplio criterio de trabajo creó un espacio de investigación y desarrollo donde todo es posible.

Jorge Codnia, todo este trabajo no sería el que es sin su aporte, un gran cronopio.

Todo el personal del CEILAP que de una manera u otra colaboró con este trabajo. Pese a que me prometí no poner nombres en este párrafo para no olvidarme de ninguno, quiero destacar la labor de José Luque, los demás van a saber entender.

Michel Herman, director del CPM, por recibirme y dirigirme en el CPM, por su calidez y por hacerme sentir como en casa.

A todo el personal del CPM, han sido todos increíbles conmigo, en especial a Athena Rizopolous, por todo el trabajo que me dedicó y por hablar en castellano.

Finalmente a todos los míos, quienes no dejan de regalarme tizas de colores y a quien más cerca está siempre, Ale.