

ABSORCIÓN MULTIFOTÓNICA IR DEL O₃ EN MEZCLAS GASEOSAS DE O₃-M (M = O₂, N₂, AIRE)

J. Codnia, M. L. Azcárate* y E. J. Quel

*Centro de Investigaciones sobre Láseres y Aplicaciones (CITEFA-CONICET),
Zufriategui 4380 (1603) Buenos Aires, Argentina.*

Se estudió la dependencia de la sección eficaz de absorción de los modos ν_1 y ν_3 del O₃ en mezclas con O₂, N₂ y aire de la presión de gas no reactivo agregado para diferentes fluencias de las líneas de emisión de la banda de 9,5 μm del láser de CO₂, para las cuales se observó una absorción apreciable en el O₃ puro. Se utilizó un láser TEA multimodo, sintonizable, construido en el laboratorio, como fuente de radiación para estudiar la absorción multifotónica IR (AMFIR) del O₃ en las etapas iniciales de la excitación a partir de mediciones calorimétricas directas.

A homemade TEA CO₂ multimode line-tunable laser was used as radiation source to study the IR multiple-photon absorption (IRMPA) of O₃ in pure samples and in O₃-M mixtures (M=O₂, N₂ and air), at the initial steps of the excitation by direct calorimetric measurement. The fluence dependence of the ν_1 and ν_3 O₃ modes absorption cross-sections was determined for the laser rotational lines of the 9.5 μm emission band for different O₃ pressures. O₃ absorption cross-section dependence on added non reactive gas pressure was investigated for different fluences of the 9.5 μm emission band lines for which pure O₃ showed strong absorption.

I. INTRODUCCIÓN

La relajación del ozono ha sido ampliamente estudiada dado que los valores de las constantes de relajación se utilizan en la modelización de las reacciones estratosféricas¹⁻⁶. La absorción del láser de CO₂ por el ozono ha sido estudiada a muy bajas y muy altas fluencias⁷⁻⁹. No hay datos sobre la absorción del ozono a fluencias intermedias de las diferentes líneas de emisión de la banda 9,5 μm , (0,08-0,5 J/cm²), obtenidas con los láseres multimodo construidos en el laboratorio.

Por otra parte, la excitación con láser de CO₂ de moléculas triatómicas ha sido poco estudiada¹⁰⁻¹².

En este trabajo se presentan los resultados de la absorción IR del O₃ en muestras puras y en mezclas O₃-M, (M = O₂, N₂ y aire), en las etapas iniciales de la excitación a partir de mediciones calorimétricas directas usando un láser de CO₂ TEA multimodo, sintonizable, construido en el laboratorio, como fuente de radiación.

Se estudió la dependencia de la sección eficaz de absorción de los modos ν_1 y ν_3 del O₃, σ , de la fluencia del láser para las distintas líneas rotacionales de emisión entre la P(4) y la P(58) de la banda de 9,5 μm .

Para las líneas de mayor absorción se estudió la dependencia de σ de la presión de O₃ en el rango 1-15 Torr, para tres fluencias distintas.

Para una presión fija de O₃ se estudió la dependencia de σ de la presión de gas no reactivo agregado en el rango 0-20 Torr para tres fluencias diferentes de la línea P(30). Los gases no reactivos utilizados fueron N₂, O₂ y aire.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Se optimizó un láser de CO₂ TEA construido en el laboratorio para obtener pulsos de hasta 0,8 J en todas las líneas rotacionales entre la P(4) y la P(58) de la banda de 9,5 μm . La frecuencia del láser se verificó con un analizador de espectro de CO₂ (Optical Engineering). La energía del láser se midió con un detector piroeléctrico, GENTEC ED 200, calibrado con un calorímetro de disco Scientech 362 y se varió por atenuación con láminas de F₂Ca. Los pulsos del láser, detectados por un detector photon-drag construido en el laboratorio, consistían en una aguja de 130 ns (ancho a la mitad de altura) seguida de una cola de 1 ms. La estabilidad pulso-a-pulso era $\approx 6\%$. El ancho de línea de pulso se calculó como $\approx 0,1 \text{ cm}^{-1}$. La sección del haz se definió colocando un iris a la salida del láser y tenía un área de 0,66 cm². La fluencia del láser se calculó como la energía del pulso dividido por el área de la sección del haz.

La energía absorbida por la muestra se deter-

* Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET.

minó por mediciones calorimétricas directas. La Fig. 1 muestra el dispositivo experimental utilizado. Las energías incidente y transmitida se midieron con dos detectores piroeléctricos (GENTEC ED 200 and 500). La obtención y promedio de datos se realizó con un osciloscopio digital Hewlett-Packard 54510A conectado a una computadora PC. Para cada línea de emisión del láser se calibró primero la relación entre la energía incidente y la transmitida. Luego se midió la transmisión de la celda vacía promediando 10 pulsos para cada fluencia. Finalmente, de manera idéntica, se midió la transmisión de la celda llena con una presión dada de la muestra.

Los datos medidos permitieron calcular el valor de la sección eficaz de absorción, σ , a partir de

$$\sigma = \frac{1}{NL} \ln \frac{1}{T} \quad (1)$$

donde T es la transmitancia de la fluencia del láser, N es la concentración de moléculas en la zona de absorción y L la longitud de la celda.

Se utilizaron celdas de diferentes longitudes (1 m y 10 cm, con ventanas de CIK selladas con araldite) para las distintas presiones de O_3 a fin de mantener la absorción por debajo del 20%.

Para el manejo de los gases, se usó una línea de vacío libre de hidrocarburos, consistente en tubería de pyrex con llaves de teflon conectada a través de válvulas manejadas por aire comprimido a una bomba turbomolecular y a una bomba primaria llena con aceite siliconado (Leybold).

El vacío primario se midió con un medidor Thermovac TR 301 y el alto vacío con un medidor Penning vac PR35, controlados ambos por un microprocesador Combitron CM 351, todos de Leybold. El vacío final obtenido en la celda era de 1×10^{-8} Torr.

El O_3 se preparó a partir de una descarga de radiofrecuencia a través de un tubo de pyrex de 1 cm de diámetro inmerso en nitrógeno líquido y lleno con O_2 . Este se purificó a través de varios ciclos de condensación-bombeo-expansión. Las presiones de los gases, dependiendo del rango, se midieron con un manómetro capacitivo Baratron 0-10 Torr o 0-100 Torr. Los gases no reactivos utilizados fueron O_2 , Alphagaz, 99,9995% de pureza, N_2 y aire super seco, AGA, 99,998% de pureza.

III. RESULTADOS

El ozono tiene tres frecuencias vibracionales fundamentales, dos de las cuales, la $\nu_1 = 1103 \text{ cm}^{-1}$ y la $\nu_3 = 1042 \text{ cm}^{-1}$ pueden ser excitadas por las diferen-

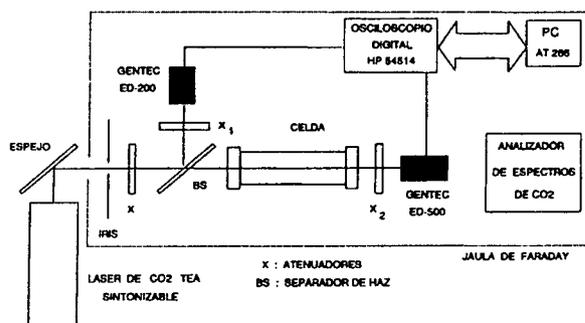


Fig. 1: Dispositivo experimental utilizado para la medición de la absorción IR.

tes líneas rotacionales de la banda de $9,5 \mu\text{m}$ del láser de CO_2 . La Fig. 2 muestra un espectro de absorción entre 950 y 1100 cm^{-1} de 10 Torr de O_3 obtenido con un espectrómetro FTIR Perkin-Elmer System 2000 con una resolución de 1 cm^{-1} y la ubicación de las líneas de emisión del láser. El O_3 fue irradiado con todas las líneas de la banda de emisión de $9,5 \mu\text{m}$ del láser de CO_2 entre la P(4) y la P(58). Las secciones eficaces de absorción medidas a dos fluencias diferentes se muestran en la Fig. 3.

La Fig. 4 muestra la dependencia de la sección eficaz de absorción de la línea 9P(8) de la fluencia para distintas presiones de O_3 en el rango de 1 - 15 Torr.

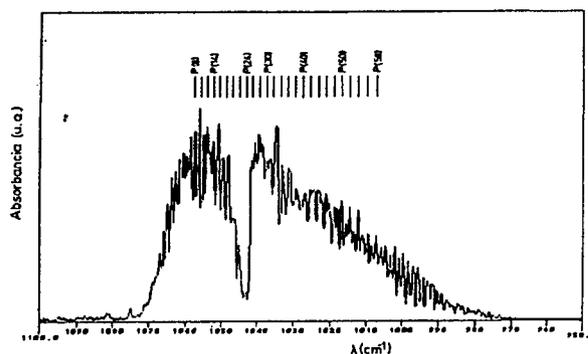


Fig. 2: Espectro de absorción IR de 10 Torr de O_3 en el rango 950 - 1100 cm^{-1} obtenido con un espectrómetro Perkin-Elmer System 2000 FT-IR con una resolución de 1 cm^{-1} . Se muestran también las líneas de emisión del láser.

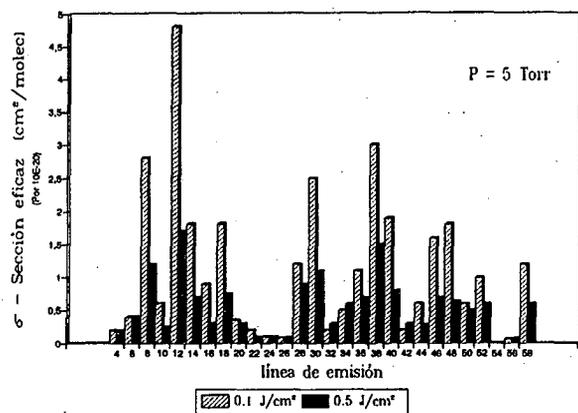


Fig. 3: Secciones eficaces de absorción medidas a dos fluencias diferentes de láser para una presión de 5 Torr de O_3 . $\square \Phi = 0,1 \text{ J/cm}^2$, $\blacksquare \Phi = 0,5 \text{ J/cm}^2$.

Para las distintas líneas del láser la sección eficaz de absorción disminuye al aumentar la fluencia (Fig. 5). Se encontró una dependencia $\sigma(F)$ a F^{-n} , $n = 0,51 \pm 0,03$; $0,7 \pm 0,1$ y $0,6 \pm 0,03$ para las líneas 9P(8), 9P(12) y 9P(30), respectivamente.

El efecto de las colisiones con un gas no reactivo es aumentar la energía IR absorbida.

Las Figs. 6 a, b, c muestran cómo la sección

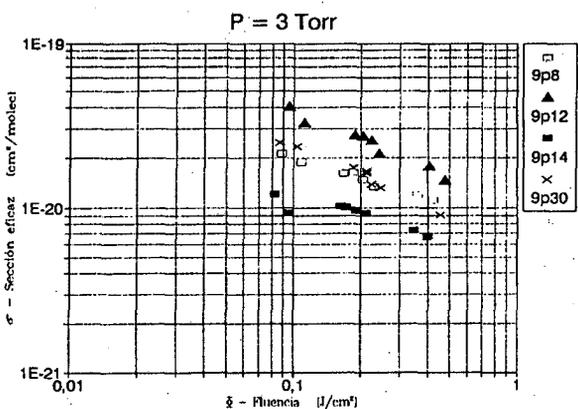


Fig. 5: Dependencia de la sección eficaz de absorción, σ , de la fluencia de irradiación, Φ , para una presión de 3 Torr de O_3 y distintas líneas del láser. \square 9P(8), Δ 9P(12), \blacksquare 9P(14), \times 9P(30).

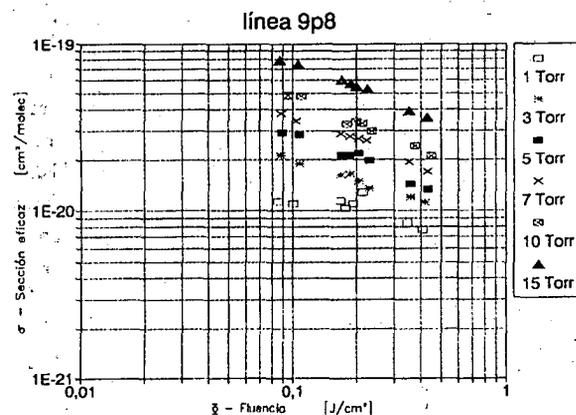


Fig. 4: Dependencia de la sección eficaz de absorción de la línea 9P(8) de la fluencia del láser para distintas presiones de O_3 en el rango 1 a 15 Torr. \square 1 Torr, $*$ 3 Torr, \blacksquare 5 Torr, \times 7 Torr, \circ 10 Torr, Δ 15 Torr.

eficaz de absorción de la línea 9P(30) aumenta considerablemente al aumentar la presión de gas no reactivo (N_2 , O_2 y aire) para tres fluencias de irradiación 0.08, 0.16 y 0.4 J/cm^2 .

IV. CONCLUSIONES

Se estudió la absorción IR del O_3 en muestras puras y en mezclas de O_3 -M, ($M = O_2$, N_2 y aire),

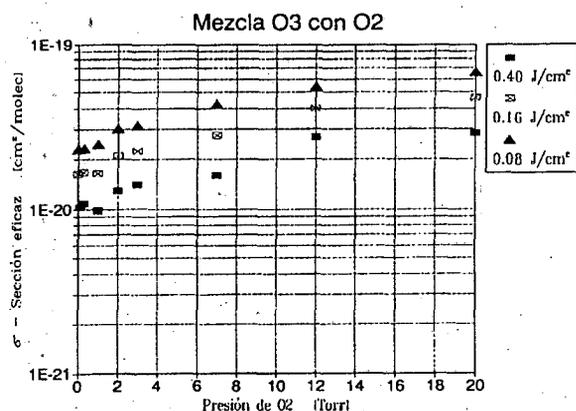


Fig. 6 a: Dependencia de la sección eficaz de absorción del O_3 de la presión de O_2 agregados, para tres fluencias diferentes de la línea 9P(30). Δ 0,08 J/cm^2 , \square 0,16 J/cm^2 , \blacksquare 0,40 J/cm^2 .

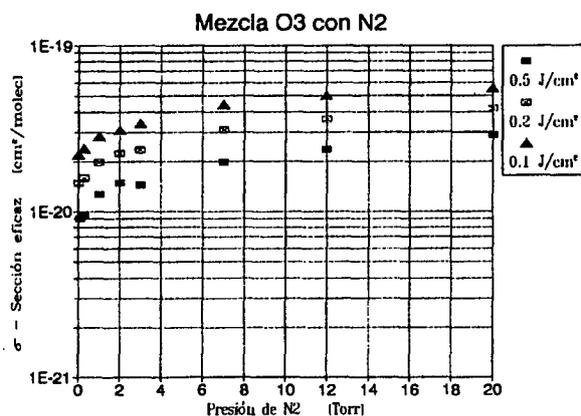


Fig. 6 b: Dependencia de la sección eficaz de absorción del O₃ de la presión de N₂ agregados, para tres fluencias diferentes de la línea 9P(30). Δ 0,1 J/cm², \square 0,2 J/cm², \blacksquare 0,5 J/cm².

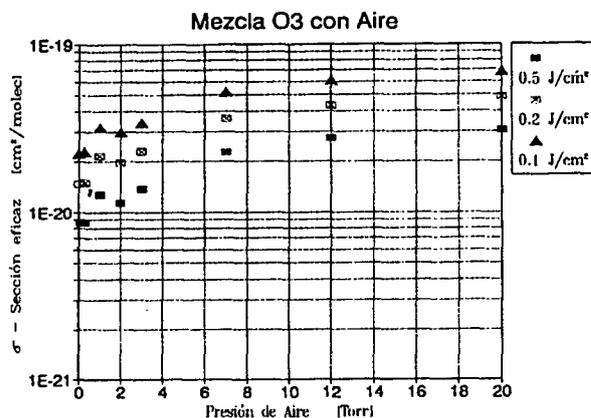


Fig. 6 c: Dependencia de la sección eficaz de absorción del O₃ de la presión de aire agregados, para tres fluencias diferentes de la línea 9P(30). Δ 0,1 J/cm², \square 0,2 J/cm², \blacksquare 0,5 J/cm².

en la etapa inicial de la excitación en función de la fluencia y la frecuencia del láser.

Las líneas del láser más fuertemente absorbidas fueron la 9P(12), 9P(8), 9P(38) y 9P(30), respectivamente, mientras que las menores secciones eficaces de absorción correspondieron a las líneas 9P(54), 9P(26) y 9P(24), respectivamente. Estos resultados difieren ligeramente de los obtenidos en la ref. (7).

Para las distintas líneas del láser y distintas presiones de O₃, la sección eficaz de absorción disminuye al aumentar la fluencia de irradiación.

La relajación rotacional producida por las colisiones con el gas no reactivo contribuye a llenar el hueco producido en los niveles rotacionales por la excitación de las moléculas. Al aumentar el número de moléculas que interactúa con la radiación del láser aumenta la sección eficaz de absorción.

REFERENCIAS

1. D. I. Rosen y T. Cool. J. Chem. Phys. **59**, 6097 (1973).
2. D. I. Rosen y T. Cool. J. Chem. Phys. **62**, 466 (1975).
3. K. Hui, D. I. Rosen y T. Cool. Chem. Phys. Lett. **32**, 141 (1975).
4. S. M. Adler-Golden y J. I. Steinfeld. Chem. Phys. Lett. **76**, 479 (1980).
5. F. Ménard-Bourcin, L. Doyennette y J. Ménard. J. Chem. Phys. **92**, 4212 (1990).
6. L. Doyennette, J. Ménard y F. Ménard-Bourcin. Chem. Phys. Lett. **170**, 197 (1990).
7. R. R. Patty, G. M. Russwurm, W. A. McClenny y D. R. Morgan. Appl. Optics **13**, 2850 (1974).
8. S. M. Adler-Golden, E. L. Schweitzer y J. I. Steinfeld. J. Chem. Phys. **76**, 2201 (1981).
9. B. Raffel, J. Warnatz y J. Wolfrum. Appl. Phys. **B37**, 189 (1985).
10. V. N. Bagratashvili, I. N. Knayazev, V. S. Letokhov y V. V. Lobko. Opt. Commun. **18**, 525 (1976).
11. T. B. Simpson y N. Bloembergen. Opt. Commun. **37**, 256 (1981).
12. T. B. Simpson, J. G. Black, I. Burak, E. Yablonivitch y N. Bloembergen. J. Chem. Phys. **83**, 628 (1985).

CEILAP
CITEFA CONICET
ZUFRIATEGUI Y VARELA
1603 VILLA MARTELLI
REPUBLICA ARGENTINA