

# FLUORESCENCIA IR DEL MODO $2\nu_5$ DEL $\text{CDCl}_3$ EXCITADO EN EL MODO $\nu_4$ MEDIANTE UN LASER DE $\text{CO}_2$ TEA

M.Vazquez, M.L.Azcárate\*, E.J.Quel,

Centro de Investigaciones en Láser y Aplicaciones, Centro Investigaciones Técnicas de las Fuerzas Armadas y CONICET, Zufriategui 4380, 1603 Villa Martelli, Buenos Aires.

C.Rinaldi, J.C.Ferrero.

Departamento de Fisioquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Suc.16, Universidad Nacional de Córdoba, C.C.61, 5000 Córdoba.

Se usó un láser de  $\text{CO}_2$  TEA construido en el laboratorio, sintonizado en la línea 1 OP(48), 10,91 $\mu\text{m}$ , para excitar el modo  $\nu_4$  del  $\text{CDCl}_3$  (914  $\text{cm}^{-1}$ ). Mediante un filtro gaseoso se aisló la señal de fluorescencia IR emitida por el modo  $2\nu_5$  del  $\text{CDCl}_3$  excitado. El análisis de la variación temporal de dicha señal mediante un método de regresión no lineal permitió determinar las constantes de relajación vibracional.

Se estudió la dependencia de la relajación V-T de la presión de  $\text{CDCl}_3$  para una dada fluencia de láser. Se determinó también la dependencia de dicha relajación de la fluencia del láser para una dada presión del  $\text{CDCl}_3$ . Se estudió también la dependencia de la fluencia del láser de la desexcitación del  $\text{CDCl}_3$  en presencia de gases no reactivos.

## INTRODUCCION

Mediante la técnica de fluorescencia IR<sup>1</sup> se determinaron tiempos de relajación V-V del modo  $2\nu_5$  del  $\text{CDCl}_3$  excitado vibracionalmente en el modo  $\nu_4$  con un láser de  $\text{CO}_2$  TEA, en función de la presión, de la fluencia y de la presión de Ar agregado.

## PARTE EXPERIMENTAL

El dispositivo experimental se muestra en la Fig. 1. Se usó un láser de  $\text{CO}_2$  TEA, construido en el laboratorio, sintonizado en la línea 1OP (48), (10,91  $\mu\text{m}$ ), y colimado mediante un sistema de espejos y lentes a un área de 0,2  $\text{cm}^2$ , para excitar el modo  $\nu_4$  del  $\text{CDCl}_3$  (914  $\text{cm}^{-1}$ ). La fluorescencia IR emitida por el gas, se enfocó sobre un detector de TeCdHg Judson Infrared, colocado perpendicularmente al haz del láser con una lente de CeNa de 2 cm de distancia focal. Se colocó una celda de 5 cm de largo sellada con ventanas de CeNa conteniendo una mezcla de 400 Torr de fluoruro de vinilo, 280 Torr de  $\text{C}_2\text{F}_4$  y 100 Torr de Freon 11, entre la lente y el detector a fin de dejar pasar la radiación de  $\lambda = 1492 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al modo  $2\nu_5$  del  $\text{CDCl}_3$ . La señal detectada

se amplificó y filtró con un amplificador Tektronix AM502, se digitalizó con un digitalizador de transitorios Biomation 8100 y se promedió con un microcomputadora Apple II. Las señales promediadas fueron luego transferidas a una microcomputadora IBM PC AT donde se analizaron mediante un programa de regresión no lineal que las ajustó a una suma de funciones exponenciales. La energía del haz del láser se midió con un medidor GENTEC ED500 conectado a un osciloscopio Tektronix 7633.

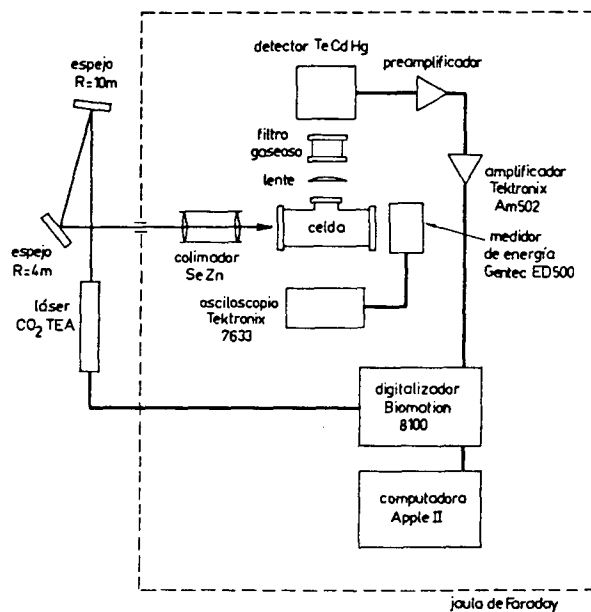


Figura 1: Dispositivo experimental.

\* Investigador CONICET

## RESULTADOS

La Fig. 2 muestra que, para una fluencia de 2,5 J/cm<sup>2</sup>, la velocidad de relajación V-V del modo 2ν<sub>5</sub> aumenta linealmente con la presión de CDCI<sub>3</sub> hasta una presión de 5 Torr, a partir de la cual permanece constante.

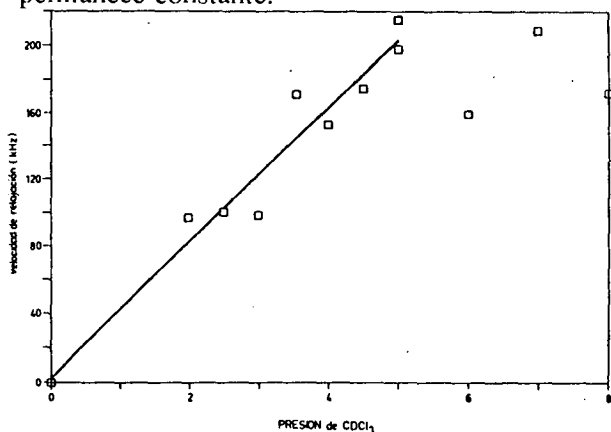


Figura 2: Velocidad de relajación del modo 2ν<sub>5</sub> del CDCI<sub>3</sub> en función de la presión del mismo para una fluencia del láser de 2,5 J/cm<sup>2</sup>.

Resultados análogos se obtuvieron también para otras fluencias del láser, observándose que, al aumentar la fluencia disminuye la presión a la cual cambia el comportamiento de la relajación.

La Fig. 3 muestra la variación de la velocidad de relajación V-V del modo 2ν<sub>5</sub> en función de la presión de Ar, a una presión fija de CDCI<sub>3</sub> y dos fluencias del láser. El comportamiento es análogo al obtenido para el CDCI<sub>3</sub> puro.

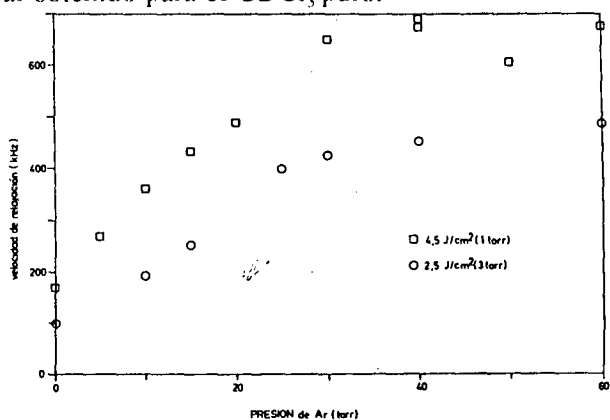


Figura 3: Velocidad de relajación del modo 2ν<sub>5</sub> del CDCI<sub>3</sub> en función de la presión de Ar a una presión fija de CDCI<sub>3</sub> para fluencias del láser de 2,5 J/cm<sup>2</sup>.

La Fig.4 muestra la variación de la velocidad de relajación V-V del modo 2ν<sub>5</sub> con la fluencia del láser para una presión de 4 Torr de CDCI<sub>3</sub>.

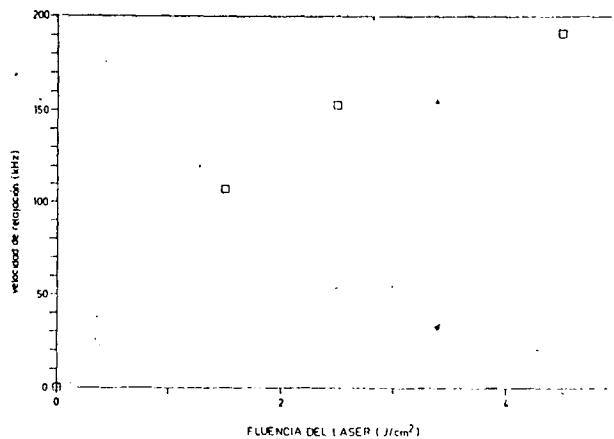


Figura 4: Velocidad de relajación del modo 2ν<sub>5</sub> del CDCI<sub>3</sub> en función de la fluencia del láser para una presión de 4 Torr de CDCI<sub>3</sub>.

## CONCLUSIONES

El cambio de pendiente en las curvas de la velocidad de relajación vs. presión de CDCI<sub>3</sub> y de Ar indicarían una variación del canal de relajación del modo 2ν<sub>5</sub> [2,3]. Del ajuste por cuadrados mínimos del aumento lineal de estos resultados hasta el punto de inflexión se obtienen los valores para las velocidades de relajación dados en la Tabla 1.

FLUENCIA J/cm <sup>2</sup>	PRESION DE CDCI <sub>3</sub> Torr	PRESION DE Ar Torr	VELOCIDAD DE RELAJACION Torr <sup>-1</sup>
2.5	0 - 5	0	40.1 ± 305
4.5	0 - 1	0	169.8 ± 19.0
2.5	3	0 - 30	11.5 ± 0.7
4.5	1	0 - 30	15.6 ± 0.6

Tabla 1: La velocidad de relajación del modo 2ν<sub>5</sub> aumenta al aumentar la fluencia del láser para una presión fija de CDCI<sub>3</sub>.

## REFERENCIAS

1. E. Weitz, G.Flynn. "Photoselective Chemistry. Part 2", editado por J.Jortner, R.D.Levine, S.A. Rice, John Wiley & Sons, New York, 185, (1981).
2. V.A. Apkarian, E.Weitz, J.Chem. Phys. 71(11), 4349, (1979).
3. M.Moser, V.A. Apkarian, E. Weitz, J.Chem.-Phys. 74 (1), 342, (1981).