

RELACION V-T/R Y PROCESOS DE TRANSPORTE DEL CDCl_3 EXCITADO CON UN LÁSER DE CO_2 TEA.

M.A. Vazquez^{a)}, M.L. Azcárate^{b)}, E. J. Quel.

Centro de Investigaciones en Lasers y Aplicaciones (CITEFA-CONICET),
Zufriategui 4380, 1603 Villa Martelli, Buenos Aires.

Se usó un láser de CO_2 TEA, construido en el laboratorio, sintonizado en la línea 10P(48), $10,91 \mu\text{m}$ para excitar el modo ν_4 del CDCl_3 (914 cm^{-1}). Mediante un filtro gaseoso se aisló la señal de fluorescencia IR emitida por el modo $2\nu_5$ (1492 cm^{-1}) del CDCl_3 excitado. Se estudió la dependencia de la desexcitación V-T/R y de los procesos de transporte de la presión de CDCl_3 en el rango de fluencias entre $1,5$ y $4,5 \text{ J/cm}^2$. Se utilizó un esquema de dos niveles para obtener la dependencia temporal del exceso de población del nivel excitado y de la temperatura traslacional del sistema, a partir de las ecuaciones cinéticas y de balance de la energía.

I. INTRODUCCIÓN

Se irradió el modo ν_4 del CDCl_3 , (914 cm^{-1}), con distintas fluencias en el rango entre $1,5$ y $4,5 \text{ J/cm}^2$ de la línea P(48) de la banda de $10,6 \mu\text{m}$ del láser de CO_2 . Se midió la fluorescencia del sobretono $2\nu_5$ a fin de estudiar la redistribución de la energía debida a procesos lentos de transferencia V-V y V-T/R entre modos del CDCl_3 y de difusión térmica.

II. PARTE EXPERIMENTAL

El haz de un láser de CO_2 TEA, construido en el laboratorio se colimó mediante un sistema de espejos y lentes a un área de $0,2 \text{ cm}^2$. La fluorescencia IR emitida por el CDCl_3 , se focalizó mediante un lente de CINA de 2 cm de distancia focal en un detector de TeCdHg Judson Infrared, colocado perpendicular al haz del láser. La radiación de $\lambda = 1492 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente al sobretono $2\nu_5$ del CDCl_3 se filtró mediante una mezcla de fluoruro de vinilo, 280 Torr de C_2F_4 y 100 Torr de Freon 11, contenida en una celda de 5 cm de largo sellado con ventanas de CINA, colocada entre la lente y el detector. La reflexión del haz del láser sobre un separador del haz de CINA se utilizó para disparar el sistema de procesamiento de señales. La señal detectada se amplificó y filtró con un amplificador Tektronix AM502, se digitalizó con un digitalizador de transitorios Biomation 8100, se promedió con una micro-computadora Apple II y se analizadas en una computadora IBM PC AT.

a) Alumno de la Licenciatura en Ciencias Físicas. Fac. Cs. Ex. y Nat. Universidad de Buenos Aires. Argentina.

b) Carrera del Investigador del CONICET. Argentina.

III. RESULTADOS

La Fig.1 muestra una señal típica obtenida irradiando una muestra de 4 Torr de CDCl_3 con una fluencia de $2,5 \text{ J/cm}^2$. La intensidad de fluorescencia se caracteriza por un doble decaimiento en aproximadamente 10 ms , a la línea de base.

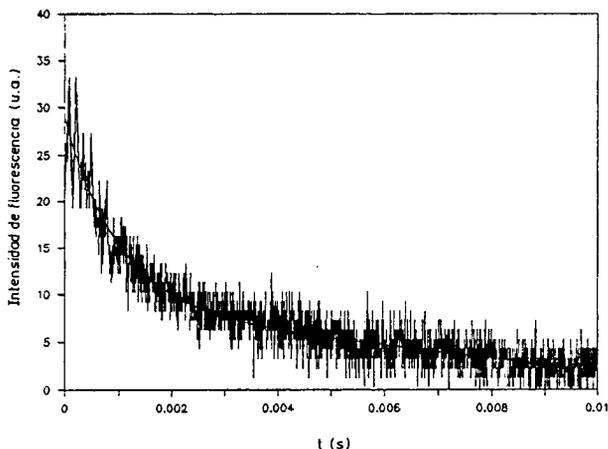


Fig. 1: Intensidad de fluorescencia correspondiente a 4 Torr de CDCl_3 irradiados con una fluencia de $2,5 \text{ J/cm}^2$. La línea representa el ajuste realizado con $T_0 = 838,44 \text{ }^\circ\text{K}$.

Las señales de fluorescencia se ajustaron a una suma de exponenciales mediante un método de regresión no-lineal basado en el algoritmo de Marquardt para obtener las constantes de relajación y las intensidades iniciales.

Para el decaimiento más rápido las constantes de decaimiento aumentaron linealmente con la presión de CDCl_3 , obteniéndose constantes de decaimiento de $0,109 \pm 0,015$, $0,254 \pm 0,044$ y $0,411 \pm 0,031 \text{ ms}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$, para las fluencias de $1,5$, $2,5$ y $4,5 \text{ J/cm}^2$, respectivamente.

Al graficar el decaimiento más lento en función de la inversa de la presión se obtuvo una recta por lo que se lo asoció a procesos de difusión térmica a las paredes de la celda.

IV. DISCUSION

Se usó un modelo de dos niveles para describir el comportamiento del decaimiento de la fluorescencia en base a ecuaciones de velocidad que acoplaron la relajación colisional con el transporte de calor y masa¹. El nivel 0 representa el estado vibracional fundamental, mientras que el nivel 1 representa todos los estados vibratoriales con energía menor que 623 cm⁻¹, que corresponde al modo ν_2 . K_{10} y K_{01} son las velocidades de transferencia de energía por colisiones entre los dos niveles. Las ecuaciones que describen los cambios de población y de temperatura son:

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{n_1}{T} + gT + D\nabla^2 n_1 \quad (1)$$

$$\frac{dT}{dt} = \lambda \nabla^2 T - q \left(\frac{\partial n_1}{\partial t} \right) d \quad (2)$$

n_1 representa la variación de la población del nivel 1 respecto de su valor de equilibrio a temperatura ambiente, T_e , T es la variación de la temperatura respecto de la temperatura ambiente T_e , D es el coeficiente de difusión y $\lambda = K/\rho C_p$ es el coeficiente de difusión térmica.

$$-\frac{n_1}{\tau} = -n_1(K_{10} + K_{01}) \quad (3)$$

representa la velocidad de desexcitación colisional del nivel 1, en ausencia de efectos de difusión de masa o de temperatura; g es la velocidad de excitación térmica del nivel 1 debido al aumento de temperatura T . $D\nabla^2 n_1$ es la velocidad de variación de n_1 debido a la difusión de masa a las paredes. $\lambda \nabla^2 T$ es la velocidad de transporte de calor a las paredes y,

$$-q \left(\frac{\partial n_1}{\partial t} \right) d = \frac{qn_1}{\tau} - qgT \quad (4)$$

representa la velocidad de aumento de temperatura por la relajación de la energía vibracional del nivel 1 a traslacional y rotacional.

Se ajustó la intensidad de fluorescencia medida mediante la expresión obtenida para la dependencia temporal de la población del nivel excitado a partir de la resolución de las ecuaciones (1) y (2):

$$n_1(r,t) = J_0(\nu_1 r) (L_1^+ \exp(r_1^+ t) + L_1^- \exp(r_1^- t)) \quad (5a)$$

con

$$r_1^\pm = -b_1 \pm (b_1^2 - a_1)^{1/2} \quad (5b)$$

$$b_1 = \frac{1}{2} \left(gq + \frac{1}{\tau} + (\lambda + D)\nu^2 \right) \quad (5c)$$

$$a_1 = \lambda \nu_1^2 \left(\frac{1}{\tau} + D\nu_1^2 \right) + gqD\nu_1^2 \quad (5d)$$

L_1^\pm son coeficientes constantes determinados a partir de las condiciones de contorno e iniciales para n_1 y T . Las condiciones de contorno establecen que $n_1(r_c,t)=0$ y $T(r_c,t)=0$, donde r_c es el radio de la celda. Las condiciones iniciales se refieren a los valores de la población del nivel excitado y de la temperatura una vez establecido el equilibrio de los niveles con energía vibracional mayor que 623 cm⁻¹ luego de la excitación del láser:

$$n_1(r,0) = J_0(\nu_1 r) N^* \quad (6a)$$

$$T(r,0) = J_0(\nu_1 r) T_0 \quad (6b)$$

donde N^* y T_0 representan el número de moléculas excitadas en el nivel 1 y la temperatura del sistema luego de haberse producido el equilibrio vibracional de los estados superiores.

$$L_1^\pm = \frac{\pm gT_0 \pm N_0(r_1^\pm + \tau^{-1} + D\nu_1^2)}{r_1^+ - r_1^-} \quad (7)$$

J_0 es la función de Bessel de orden cero y, $\nu_1 = x_1/r_c$ donde x_1 es la primera raíz de $J_0(r)$.

A partir de las ecuaciones (1) y (5a) es posible obtener una expresión para la temperatura traslacional del sistema:

$$T(r,t) = \frac{J_0(\nu_1 r)}{g} (A^+ L_1^+ \exp(r_1^+ t) + A^- L_1^- \exp(r_1^- t)) \quad (8)$$

con

$$A^\pm = r_1^\pm + \tau^{-1} + D\nu_1^2 \quad (9)$$

La Fig.1 muestra el ajuste de la intensidad de fluorescencia, mientras que la Fig.2 muestra la evo-

lución temporal de la temperatura en el eje de la celda calculada a partir de la ec. (8). La ec. (8) se integró numéricamente en el intervalo de tiempo de la medición a fin de obtener la temperatura media. Estos valores se compararon con los obtenidos a partir del estudio de las ondas optoacústicas generadas en la celda observándose una excelente concordancia como se observa en la Tabla I.

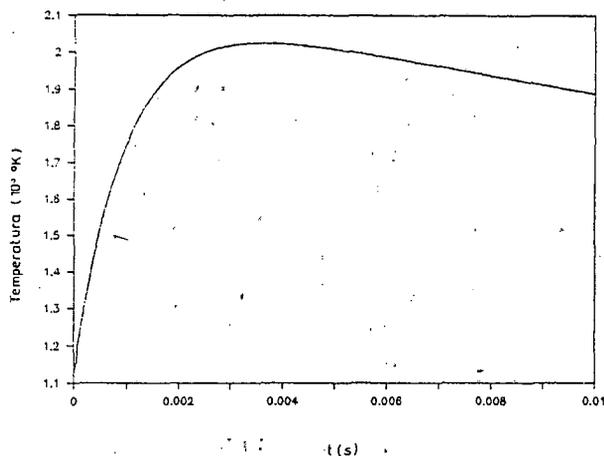


Fig. 2: Evolución de la temperatura en el eje de la celda al irradiar 4 Torr de CDCl_3 con una fluencia de $2,5 \text{ J/cm}^2$. El ajuste corresponde a un valor de $T_0 = 838,44 \text{ }^\circ\text{K}$.

TABLA I: Comparación de los valores de la temperatura media calculada para diferentes fluencias de irradiación a partir de la integración de la ec. (8) con los calculados a partir de las oscilaciones optoacústicas.

FLUENCIA J/cm^2	PRESION Torr	$\langle T \rangle_{\text{modelo}}$ $^\circ\text{K}$	$\langle T \rangle_{\text{optoac}}$ $^\circ\text{K}$
1,5	7	$388,6 \pm 9,2$	$385,6 \pm 9,8$
	10	$408,6 \pm 15,7$	$418,2 \pm 17,9$
	20	$442,4 \pm 17,9$	$437,9 \pm 45,6$
2,5	3	$318,5 \pm 17,8$	$306,2 \pm 9,9$
	4	$443,6 \pm 26,6$	$447,7 \pm 51$
	5	$483,6 \pm 37,2$	$511,3 \pm 60,6$
4,5	2,5	$392,6 \pm 20,2$	$395,4 \pm 19,4$
	3	$522,8 \pm 31,4$	$510,9 \pm 51,4$
	4	$540,8 \pm 28,9$	$548,1 \pm 31,2$

V. CONCLUSIONES

Se ajustó la intensidad de fluorescencia medida mediante la expresión obtenida para la dependencia temporal de la población del nivel excitado, obteniéndose las velocidades de relajación $V\text{-T/R}$ y de difusión, el coeficiente de absorción de la radiación del láser y la temperatura inicial. A partir de estos valores de los parámetros se calculó la evolución de la temperatura traslacional del sistema.

Los valores de la temperatura media del sistema calculados a partir del modelo de dos niveles mostraron una excelente concordancia con los obtenidos a partir de las ondas optoacústicas originadas durante la irradiación.

No se observaron aumentos importantes de la temperatura en la celda al variar tanto la presión como la fluencia.

REFERENCIAS

1. R. D. Bates, Jr., J. T. Knudtson, G. W. Flynn. J. Chem. Phys. **57**, 4174 (1972).