

# EFECTO DE LA GEOMETRÍA DE IRRADIACIÓN EN LA DMFIR DE $\text{CDCl}_3$

## IRRADIATION GEOMETRY EFFECT IN IRMPD OF $\text{CDCl}_3$

J. Codnia\*, V. M. Freytes\*, M. L. Azcárate\*\*†

\* Centro de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones (CEILAP)  
Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas de las Fuerzas Armadas (CITEFA - CONICET)  
Juan Bautista de La Salle 4397 (B 1603 ALO), Villa Martelli, Pcia. de Buenos Aires

† Carrera del Investigador CONICET  
e-mail: jcodnia@citefa.gov.ar

En este trabajo se presenta un modelo teórico que permite optimizar el volumen efectivo de disociación,  $V_{ef}$ , bajo diferentes condiciones experimentales. En el mismo se define una probabilidad de disociación por pulso microscópica fenomenológica gobernada por dos parámetros que dependen de la molécula de trabajo. Variando los demás parámetros involucrados: la energía incidente, la geometría de enfoque, la presión de la muestra y las dimensiones del fotorreactor se obtiene el  $V_{ef}$  a partir de la simulación numérica del modelo propuesto. Con el fin de determinar los dos parámetros moleculares del modelo se realizaron una serie de mediciones de  $V_{ef}$  para tres geometrías de irradiación, variando la energía incidente y la presión total de la muestra. En todas las experiencias se utilizaron muestras de 1% de  $\text{CDCl}_3$  en  $\text{CHCl}_3$ .

Palabras clave: láser de  $\text{CO}_2$ , volumen efectivo, disociación multifotónica.

In this work, a theoretical model for the optimization of the effective dissociation volume,  $V_{ef}$ , under different experimental conditions is presented. A phenomenological microscopic dissociation probability per pulse governed by two parameters dependent on the working molecule is defined.  $V_{ef}$  is obtained from the numerical simulation of the proposed model varying the other parameters involved: the incident energy, the focusing geometry, the sample pressure and the dimensions of the photoreactor. A series of measurements of  $V_{ef}$  for three different irradiation geometries varying the incident energy and the total pressure of the sample has been performed in order to determine the two parameters of the model. In all the experiments samples of 1%  $\text{CDCl}_3$  in  $\text{CHCl}_3$  have been used.

Keywords:  $\text{CO}_2$  laser, effective volume, multiphoton dissociation.

### I. INTRODUCCIÓN

La disociación multifotónica IR, (DMFIR), es un proceso de disociación selectivo basado en la absorción de fotones de un láser resonantes con una frecuencia de vibración molecular. En la DMFIR, la probabilidad de disociación por pulso está directamente relacionada con la energía por unidad de área, (fluencia). 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. Un estimador de la eficiencia de la DMFIR es el volumen efectivo de reacción,  $V_{ef}$ , que se define como el volumen equivalente en el cual la muestra posee una probabilidad de disociación por pulso unitaria.

A fin de optimizar la DMFIR maximizando el  $V_{ef}$ , resulta imprescindible desarrollar un modelo que pueda dar cuenta de la disociación total de la muestra a partir de una probabilidad de disociación local por pulso y que, a su vez, sea independiente de la geometría de irradiación.

En este trabajo se presentan los resultados del estudio de la optimización del  $V_{ef}$  de disociación. Este estudio se realizó desde un punto de vista teórico, a

partir del modelado de la probabilidad de disociación por pulso local, y experimental, al realizar experiencias de DMFIR de  $\text{CDCl}_3$  con diferentes geometrías de irradiación.

### II. ANÁLISIS TEORICO DEL VOLUMEN EFECTIVO

La eficiencia de la disociación y, por lo tanto, el  $V_{ef}$ , depende potencialmente de la fluencia. Para aumentar dicha fluencia en los esquemas experimentales de DMFIR es necesario enfocar la radiación láser en la celda de reacción. En la Figura 1 se observa el esquema de una geometría de irradiación típica.

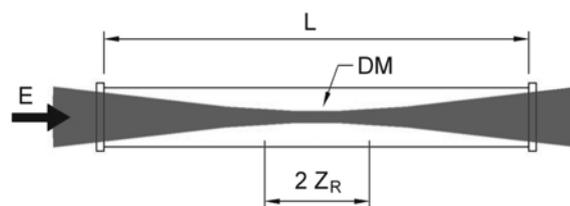


Figura 1. Geometría de irradiación: E - energía incidente, L - longitud del fotorreactor, DM - diámetro del modo en el foco,  $Z_R$  - parámetro de Rayleigh.

El volumen efectivo se obtiene integrando la probabilidad de disociación en el volumen de la celda de reacción.

$$V_{ef} = \int_{celda} dV P(\Phi) \quad (1)$$

donde  $P$ , la probabilidad de disociación por pulso local, es función de la fluencia  $\Phi$ .

La dependencia espacial de  $P$  está dada por la dependencia espacial de la fluencia. Para el láser de CO<sub>2</sub> TEA multimodo utilizado como fuente de radiación, se considera una distribución espacial de la fluencia homogénea en el plano transversal y con una cáustica en la dirección longitudinal:

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

Es necesario entonces incorporar al modelo la dependencia funcional de  $P$  de la fluencia. Hermann<sup>1</sup> describe a la función  $P(\Phi)$  a través de una ley de potencia mientras que Barker et al.<sup>2,3,4</sup> utilizaron un modelo que describe a  $P(\Phi)$  como una función de distribución log-normal, CLND.

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

$$P^H(\Phi) = \begin{cases} 1 & \Phi \geq \Phi_{sat} \\ \left(\frac{\Phi}{\Phi_{sat}}\right)^m & \Phi < \Phi_{sat} \end{cases} \quad (3)$$

donde  $\Phi_{sat}$  es la fluencia de saturación característica, definida como la fluencia necesaria para obtener una probabilidad de disociación de 1. Tanto  $\Phi_{sat}$  como  $m$  se determinan experimentalmente. En particular  $\Phi_{sat}$  depende de la presión y de la molécula de trabajo empleada en la DMFIR.

Debido a que la función dada por la ec. (3) es una función partida deben distinguirse tres casos:

- i. La fluencia es menor que la de saturación,  $\Phi_{sat}$ , en toda la celda.
- ii. La fluencia es mayor que  $\Phi_{sat}$  en el foco y en una zona aledaña al mismo pero menor que  $\Phi_{sat}$  en las ventanas de la celda.
- iii. La fluencia es mayor que  $\Phi_{sat}$  en toda la celda.

A fin de simplificar el análisis de las ecuaciones se definen diferentes números adimensionales:

Para la fluencia se define el número  $\eta$ :

$$\eta = \frac{\Phi_0}{\Phi_{sat}} \quad (4)$$

donde  $\Phi_0$  es la fluencia en el foco.

Se define la longitud adimensional de la celda,  $\delta$ , como:

$$\delta = \frac{L}{2z_R} \quad (5)$$

donde  $z_R$  es el parámetro de Rayleigh definido como la longitud para la cual el diámetro del haz con el que se irradia la muestra,  $w$ , varía desde el valor en el foco  $w_0$ , hasta el valor  $\sqrt{2} w_0$ . En términos de este parámetro se define el volumen irradiado,  $V_0$ :

$$V_0 = 2\pi w_0^2 z_R \quad (6)$$

y  $w_0$  se calcula según<sup>8</sup>:

$$w_0 = \sqrt{M^2 \frac{\lambda z_R}{\pi}} \quad (7)$$

con el factor de calidad del haz,  $M^2$ , que vale 1 en el caso de haces gaussianos.

Integrando la ec. (1) con la probabilidad de disociación dada por la ec. (3) para las diferentes condiciones, *i*, *ii* y *iii*, se obtiene para el  $V_{ef}$ :

$$V_{ef}^H = \begin{cases} V_0 \eta^m \int_0^\delta dx (1+x^2)^{1-m} & \eta \leq 1 \\ V_0 \left\{ \sqrt{\eta-1} + \frac{1}{3}(\eta-1)^{3/2} \dots \right. \\ \left. + \eta^m \int_{\frac{1}{\sqrt{\eta-1}}}^\delta dx (1+x^2)^{1-m} \right\} & 1 < \eta \leq 1 + \delta^2 \\ V_0 \left( \delta + \frac{1}{3} \delta^3 \right) & 1 + \delta^2 < \eta \end{cases} \quad (8)$$

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

$$P^B(\Phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\ln(\Phi)} d \ln(\Phi') e^{-\left(\frac{\ln(\Phi') - \ln(\Phi_{sat})}{\sqrt{2}\sigma}\right)^2} \quad (9)$$

En este modelo  $P(\Phi)$  depende también de dos parámetros que, a su vez, dependen de la presión y de la molécula de trabajo empleada en la DMFIR,  $\Phi_{sat}$  y  $\sigma$ , los cuales se determinan experimentalmente al igual que en el modelo de ley de potencia. Para este caso la integración de la ec. (1) resulta:

$$V_{ef}^B = \frac{1}{2} V_0 \int_0^\delta dx (1+x^2) (1 + \text{Erf}(Q)) \quad (10)$$

con:

$$Q = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \ln \left[ \frac{\eta}{1+x^2} \right] \quad (11)$$

y

$$\text{Erf}[y] = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y dt e^{-t^2} \quad (12)$$

con las definiciones de  $\eta$ ,  $V_0$  y  $\delta$  dadas anteriormente.

Se define a su vez el rendimiento,  $Y(\eta)$ , como el cociente entre el volumen efectivo y el volumen irradiado:

$$Y(\eta) = \frac{V_{ef}(\eta)}{V_0} \quad (13)$$

Utilizando el  $V_{ef}$ , dado en cada caso por las ecs. (8) y (10), resulta para el modelo de ley de potencia:

$$Y^H(\eta) = \begin{cases} \eta^m \int_0^\delta dx (1+x^2)^{1-m} & \eta \leq 1 \\ \sqrt{\eta-1} + \frac{1}{3}(\eta-1)^{3/2} \dots \\ + \eta^m \int_{\frac{1}{\sqrt{\eta-1}}}^\delta dx (1+x^2)^{1-m} & 1 < \eta \leq 1 + \delta^2 \\ \delta + \frac{1}{3}\delta^3 & 1 + \delta^2 < \eta \end{cases} \quad (14)$$

y para el modelo CLND:

$$Y^B(\eta) = \frac{1}{2} \int_0^\delta dx (1+x^2) \left( 1 + \text{Erf} \left( \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \ln \left[ \frac{\eta}{1+x^2} \right] \right) \right) \quad (15)$$

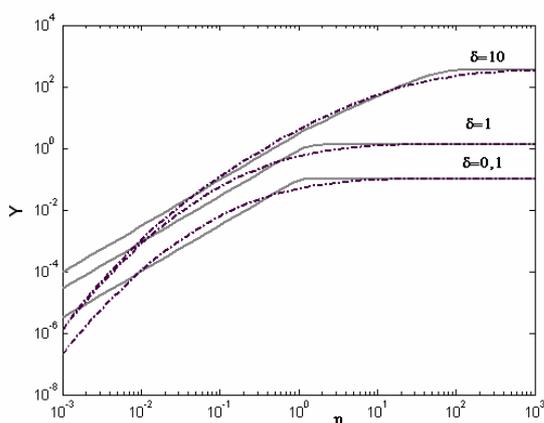


Figura 2. Curvas de  $Y(\eta)$  vs.  $\eta$  para valores de  $\delta=0,1, 1$  y  $10$ . En línea quebrada,  $Y(\eta)$  utilizando el modelo CLND con  $\sigma=1,5$  y en línea sólida,  $Y(\eta)$  utilizando el modelo de ley de potencia con  $m=1,5$ .

En la Figura 2 se observa el gráfico de  $Y(\eta)$  vs.  $\eta$  para ambos modelos. Los valores de  $Y(\eta)$  se obtuvieron a partir de la integración numérica de las ecs. (14) y (15), para tres valores de  $\delta$ : 0,1, 1 y 10, con los parámetros experimentales:  $\sigma=1,5$  y  $m=1,5$  en los modelos de CLND y de ley de potencia, respectivamente. Se observa una buena concordancia entre ambos modelos para valores de fluencias hasta dos órdenes de magnitud inferiores a la de saturación.

### III. ANALISIS DEL $V_{ef}$ EN LA DMFIR DE $\text{CDCl}_3$

#### Disposición experimental

Las experiencias de DMFIR de  $\text{CDCl}_3$ , se realizaron en celdas de vidrio pyrex con mezclas de 1% de  $\text{CDCl}_3$  en  $\text{CHCl}_3$ . Como fuente de excitación se utilizó un láser de  $\text{CO}_2$  TEA pulsado, sintonizable (1 J a 1 Hz, 180 ns

de duración del pulso). El láser se sintonizó en la línea 10P(48) y se enfocó en el centro de las celdas de reacción.

Las concentraciones de  $\text{CDCl}_3$  y  $\text{CHCl}_3$  antes y después de la irradiación se determinaron mediante espectrofotometría infrarroja con un espectrofotómetro de transformada de Fourier Perkin Elmer, System 2000.

La geometría de irradiación se modificó variando el enfoque de la radiación sobre la celda. Para ello se utilizaron una lente de Ge y dos espejos curvos, metálicos con recubrimiento de oro. Las distancias focales utilizadas fueron 12 cm (lente), 50 cm y 130 cm (espejos).

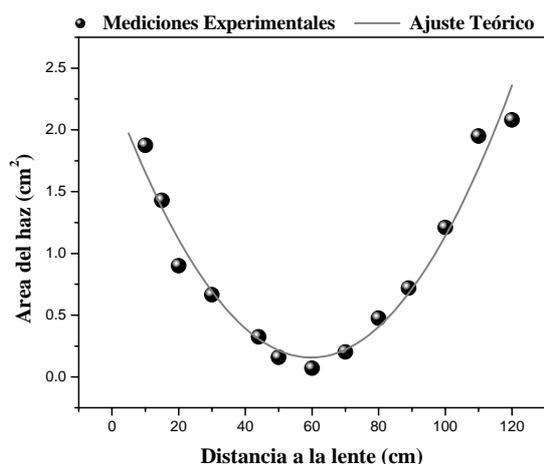


Figura 3. Área del modo versus distancia a la lente para una de las distancias focales utilizadas ( $f=50$  cm). Con estas mediciones se determinaron los parámetros del haz: rango de Rayleigh,  $z_R$ , tamaño del modo en el foco,  $w_0$ , y factor de calidad del haz,  $M^2$ .

La geometría de irradiación se caracteriza a través del volumen irradiado,  $V_0$ , y de la longitud adimensional,  $\delta$ , que a su vez, se relacionan directamente con el parámetro de Rayleigh,  $z_R$ , y el factor de calidad del haz,  $M^2$ , por las ecs. (5), (6) y (7). Para determinar  $z_R$  y  $M^2$ , en cada enfoque se midió la variación del tamaño del haz,  $w$ , con la distancia a la lente, y los resultados de estas mediciones se ajustaron con la siguiente función<sup>8</sup>:

$$w(z) = w_0 \sqrt{M^2 \left[ 1 + \left( \frac{z - z_0}{z_R} \right)^2 \right]} \quad (14)$$

donde  $z$  es la distancia a la lente,  $z_0$  es la posición del foco y  $w_0$  el diámetro del haz en el foco.

En la Figura 3 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. En la misma figura se observa el ajuste teórico a partir del cual se determinaron  $z_R$ ,  $w_0$  y  $M^2$ .

#### Resultados

Se irradiaron mezclas de 1% de  $\text{CDCl}_3$  en  $\text{CHCl}_3$ , variando la presión total de las mismas entre 1 y 10

Torr. La fracción de moléculas disociada luego de  $N$  pulsos se calculó a partir de la determinación de la concentración de  $\text{CDCl}_3$  antes y después de la irradiación como:

$$f_N = 1 - \frac{[\text{CDCl}_3]_N}{[\text{CDCl}_3]_0} \quad (15)$$

A partir de la curva de  $f_N$  en función de  $N$  se calculó la fracción de moléculas disociada por pulso,  $f$ , y el  $V_{ef}$  experimental se calculó como el producto entre  $f$  y el volumen de la celda de reacción.

Los valores experimentales de  $V_{ef}$  se compararon con los obtenidos con los dos modelos propuestos en este estudio. El ajuste con el modelo CLND presenta una concordancia con los resultados experimentales levemente mejor que el realizado con el modelo de ley de potencia. En la Figura 4 se muestran los  $V_{ef}$  medidos para tres geometrías de irradiación distintas; en la misma se observa el ajuste teórico con el modelo CLND utilizando la ec. (10).

## Discusión

A partir del ajuste de los resultados experimentales de la Figura 4, con el modelo de CLND se obtuvieron los valores de  $\Phi_{\text{sat}}$  y de  $\sigma$  para  $\text{CDCl}_3$  a distintas presiones. Estos valores permitieron realizar una simulación numérica del volumen efectivo para un amplio rango de geometrías de irradiación. A partir de la simulación numérica se optimizaron los parámetros que definen la geometría permitiendo a su vez predecir cuál es la más conveniente para obtener el mayor rendimiento en la DMFIR.

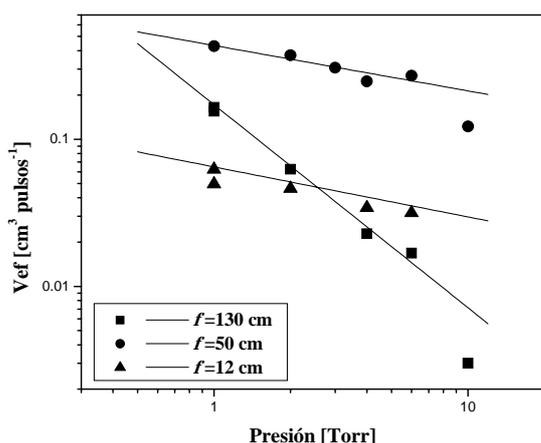


Figura 4. Volúmenes efectivos medidos para tres enfoques distintos. En líneas se muestra el ajuste teórico, utilizando el modelo CLND, a partir del cual se obtuvieron los parámetros  $\sigma$  y  $\Phi_{\text{sat}}$ . Se utilizaron las siguientes distancias focales: ■  $f=130$  cm, ●  $f=50$  cm y ▲  $f=12$  cm.

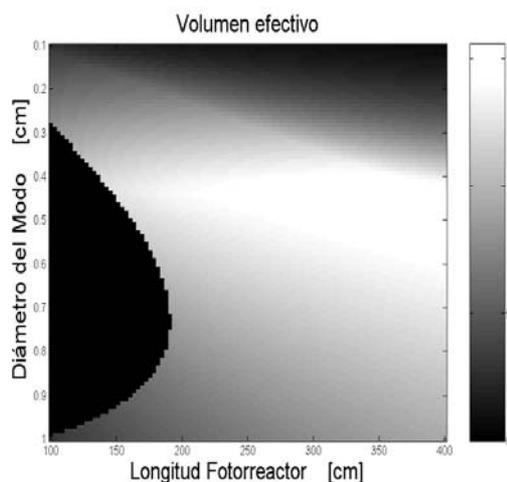


Figura 5. Simulación del volumen efectivo variando tanto el diámetro del modo en el foco como la longitud del fotorreactor manteniendo fijos los otros parámetros del modelo.

En la Figura 5, se muestran en tonos de gris, los resultados de la simulación numérica del  $V_{ef}$  en función del diámetro del modo en el foco y de la longitud del fotorreactor. Se observa la existencia de un  $V_{ef}$  óptimo para una longitud del fotorreactor de 350 cm y un diámetro del haz del orden de 4 mm. La región en negro a la izquierda indica valores de la fluencia en las ventanas del fotorreactor superiores al umbral de daño del material de las mismas.

## IV. CONCLUSIONES

En el presente trabajo, se estudió la optimización del  $V_{ef}$  de disociación al modelar el proceso de la DMFIR con dos funciones de probabilidad de disociación por pulso locales. Este modelo se basa en la dependencia funcional de dichas probabilidades de disociación de la fluencia. A partir de simulaciones numéricas se observó una buena concordancia entre ambas probabilidades en un amplio rango de fluencias.

Experimentalmente se midió el  $V_{ef}$ , con tres geometrías de irradiación distintas. Subsiguientemente se compararon estos valores experimentales con los obtenidos a partir de los dos modelos propuestos en la teoría. Se encontró que el ajuste con el modelo CLND concuerda mejor que el modelo de ley de potencia con los resultados experimentales.

Finalmente con los valores de  $\sigma$  y  $\Phi_{\text{sat}}$  obtenidos a partir del ajuste de las experiencias con el modelo CLND, se llevó a cabo una simulación numérica del  $V_{ef}$  en función de la geometría de irradiación, teniendo en cuenta para ello la variación del diámetro del modo en el foco y de la longitud del fotorreactor. Este análisis numérico del  $V_{ef}$  permitió optimizar la geometría de irradiación en las experiencias de DMFIR.

## Referencias

- 1 - Herman, I.P. "Calculation of fluence-dependence dissociation probabilities in infrared multi-photon photolysis". *Optics Letters*, **4**, 403-405 (1979).
- 2 - Barker, J.R. "Infrared multiphoton decomposition: A comparison of approximate models and exact solutions of the energy-grained master equation". *J. Chem. Phys.*, **72**, 3686-3693 (1980).
- 3 - Barker, J.R. and Baldwin, A.C. "IR photochemistry: A unified approach for single-channel reactions. I. Theory and computational examples". *J. Chem. Phys.*, **74**, 3813-3822 (1981).
- 4 - Barker, J.R. and Baldwin, A.C. "IR photochemistry: A unified approach for single-channel reactions. II: Treatment of experimental data IR photochemistry". *J. Chem. Phys.*, **74**, 3823-3830 (1981).
- 5 - Suzuki, E., Kato, S. and Takeuchi, K. "Accurate extraction of reaction probabilities in IR multiphoton dissociation by a focused Gaussian beam: an improved analytical method," *Appl. Opt.*, **27**, 4445-4449 (1988).
- 6 - Nicol, G.R., Evans, D.K. and McAlpine, R.D. "Pulsed CO<sub>2</sub> laser induced multiphoton decomposition of cyclobutanone: A comparison of predictions for three models of decomposition probability vs. fluence". *App. Phys. B*, **39**, 29-34 (1986).
- 7 - Kato, S. and Takeuchi, K. "IR multiple-photon dissociation by a focused uniform beam" *App. Phys. B*, **53**, 268-270 (1991).
- 8 - Siegman, A.E. and Townsend, S.W. "Output beam propagation and beam quality from a multimode stable-cavity laser". *IEEE J. of Quantum Electron.*, **29**, 1212-1217 (1993).