

RELAJACION VIBRACIONAL DEL CDF_3 EXCITADO MULTIFOTONICAMENTE CON UN LASER DE CO_2 TEA

E. M. Alonso*, R. F. Alvarez**, M. L. Azcárate*** y R. J. D'Angelo y E. J. Quel
Centro Investigaciones Láseres y Aplicaciones (CEILAP), Centro de Investigaciones Técnicas de las Fuerzas Armadas y CONICET, Zufriategui 4380, 1603 Villa Martelli, Buenos Aires

Se han obtenido los tiempos de relajación V-V y V-T del CDF_3 y su dependencia del nivel de excitación vibracional mediante el estudio del comportamiento temporal de la señal de fluorescencia infrarroja emitida por el CDF_3 vibracionalmente excitado con un láser de CO_2 TEA.

INTRODUCCION

El conocimiento de los procesos de relajación vibracional resulta de fundamental importancia en los campos de la fotoquímica y fotofísica láser, dado que permite lograr un mayor conocimiento de las redistribuciones de la energía depositada en las moléculas por el láser y permite evaluar las pérdidas de selectividad por colisiones en los procesos de separación isotópica.

Se ha probado¹ que los tiempos de relajación se acortan considerablemente con el nivel de excitación molecular debido a la anarmonicidad de las vibraciones.

En este trabajo se reportan los valores obtenidos de los tiempos de relajación vibración-vibración (V-V) y vibración-traslación (V-T) del CDF_3 altamente excitado y su dependencia de la densidad de energía del pulso láser. Los resultados experimentales se obtuvieron del análisis del comportamiento temporal de la señal de fluorescencia infrarroja emitida por muestras puras de CDF_3 en fase gaseosa. La excitación se efectuó con un láser de CO_2 TEA sintonizado en la línea R (12) de $10.6 \mu\text{m}$ que es resonante con el modo ν_5 del CDF_3 .

DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

En la fig. 1 se muestra un esquema del dispositivo experimental. La señal de fluorescencia infrarroja es captada con un detector de TeCdHg situado transversalmente a la dirección de propagación del haz. El detector capta la señal emitida por las moléculas ubicadas en la zona de enfoque del haz láser, lo que permite efectuar mediciones a altas densidades de energía.

El principal problema de estas mediciones resi-

de en que la dispersión de la radiación del pulso láser es también captada por el detector, siendo dos órdenes de magnitud más grande que la señal de interés. Para suprimir la dispersión se ubicó entre la ventana de observación y el detector un filtro activo formado por una celda de vidrio de 5 cm de longitud cargada con 400 torr de cloruro de vinilo deuterado que, en estas condiciones, absorbe la radiación dispersada y la emisión del modo ν_5 del CDF_3 . Este filtro transmite prácticamente el 100% en la zona 1100 cm^{-1} , región en la que se encuentra el modo ν_2 del CDF_3 (1110 cm^{-1}), es decir que la señal detectada es la emisión del modo ν_2 del CDF_3 .

El análisis de las señales se efectuó mediante un método de regresión no lineal basado en el algoritmo de Marquardt².

En la fig. 2 se muestra una señal de fluorescencia típica obtenida al irradiar 4 torr de CDF_3 puro a una fluencia de 100 J/cm^2 . Las oscilaciones que aparecen se deben a la onda de presión que se origina en la celda luego de la relajación V-T de la energía molecular.

La señal medida puede aproximarse a una suma de funciones exponenciales: un crecimiento exponencial rápido, atribuido al intercambio V-V entre el modo excitado y el observado (ν_5 y ν_2 respectivamente) seguido de un doble decaimiento exponencial, uno de constante de tiempo más rápida, que se atribuye a la relajación V-T de las moléculas vibracionales excitadas y otro mucho más lento, caracte-

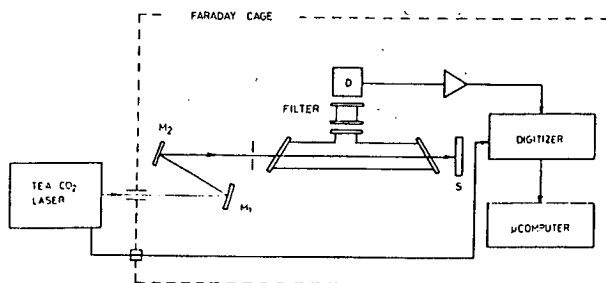


Figura 1: Dispositivo experimental

* Becaria CIC

** Becaria CONICET

*** Investigadora CONICET

rístico de los procesos de difusión por transporte de masa e impulso. Las constantes de tiempo de estas exponenciales están directamente relacionadas con los tiempos de relajación colisional, de ahí la necesidad de utilizar métodos de regresión no lineal para una determinación más precisa de los mismos.

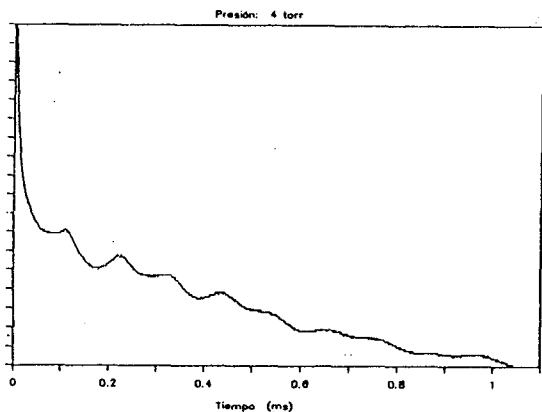


Figura 2: Señal de fluorescencia, 4 Torr de CDF₃, 100 J cm⁻²

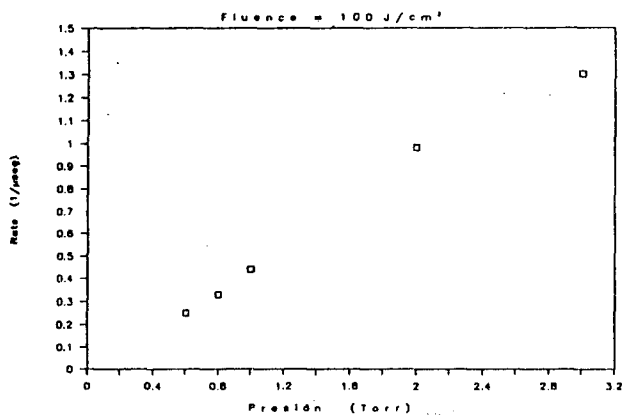


Figura 3: Ritmo de intercambio V-V, 100 J cm⁻²

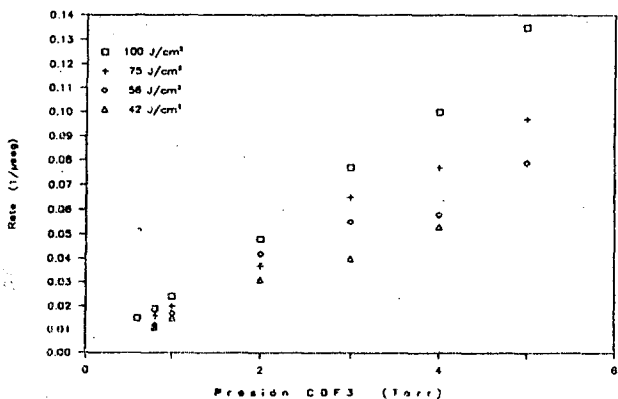


Figura 4: Ritmo de relajación V-T para distintas fluencias

Si se estudia el ritmo de crecimiento de la señal de fluorescencia se obtiene que, dentro del error experimental, es independiente de la fluencia. En la fig. 3 se muestra la dependencia del ritmo de intercambio V-V de la presión de CDF₃ a una fluencia de 100 J/cm². A presiones superiores a 3 torr de CDF₃ el crecimiento de la señal se encuentra influenciado por la respuesta del sistema de detección que enmascara la información referida al ritmo de crecimiento de la señal. Los valores experimentales mostrados en la fig. 3 ajustan bien a una recta obteniéndose de la inversa de la pendiente el tiempo de intercambio V-V:

$$t_{v-v} \approx 3 \mu\text{s torr}$$

La ordenada al origen es cero, dentro del error experimental, como corresponde a un mecanismo colisional.

En la fig. 4 se observa la dependencia del ritmo de relajación V-T de la presión de CDF₃, para distintas fluencias. Para cada una de éstas los resultados experimentales ajustan a una recta de ordenada al origen nula, obteniéndose los tiempos de relajación V-T como la inversa de la pendiente. Los valores de los tiempos de relajación V-T obtenidos son:

Fluencia (J/cm ²)	t _{v-t} (μs torr)
100	39.21
75	50.10
56	51.55
42	75.19
31	93.40

En la fig. 5 se muestra la dependencia de los tiempos de relajación V-T de la fluencia. Como puede observarse se produce un neto acortamiento del

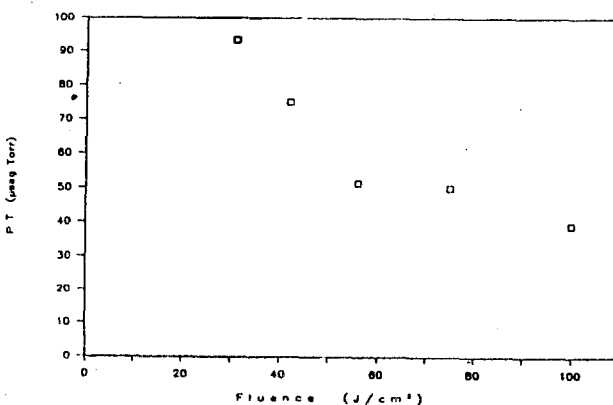


Figura 5: Tiempo de relajación V-T vs fluencia

tiempo de relajación cuando la molécula es excitada a niveles de vibración altos, en la zona de disociación molecular.

CONCLUSIONES

Se han obtenido los tiempos de relajación V-V y V-T del CDF_3 altamente excitado. Los resultados experimentales indican que el tiempo de relajación V-V es independiente de la fluencia mientras que el tiempo de relajación V-T disminuye notablemente con el nivel de excitación. Este acortamiento, que ha sido observado también para otras moléculas³, indicaría que las relajaciones vibracionales se hacen más rápidas a medida que aumenta el nivel de excitación molecular debido a la anarmonicidad de las vibraciones.

Este resultado es de gran importancia para el estudio de los procesos de separación isotópica, dado

que, si las relajaciones V-T se hacen comparables con la duración del pulso láser, es factible que las moléculas de la composición isotópica no deseada accedan térmicamente a niveles vibracionales desde los cuales pueden absorber la radiación del láser y disociarse, alterando de esta forma la selectividad del proceso.

REFERENCIAS

1. V. M. Gordienko et al: Sov. J. Quant. Electron. 8 (8), 1013 (1979)
2. P. R. Bevington: Data Reduction and Error Analysis for the Physical Science, McGraw Hill (1969)
3. L. Carlomusto et al: Laser Chem. 8, 315 (1988)
O.V. Achasov et al: Opt. Comm. 64 (3), 234 (1987)