

Universidad de la República Facultad de Ciencias

ESTUDIO DE LA DIFUSIÓN DE ÁTOMOS DE Rb CONFINADOS EN ALÚMINA POROSA

Santiago Villalba

*Tesis presentada para completar los requerimientos
del grado de Magíster en Física*

Orientador: Dr. Arturo Lezama

Co-orientador: Dr. Horacio Failache

*defendida el 19 de noviembre de 2008 ante el tribunal integrado
por:*

Dr. Alvaro Momburu

Dr. Ariel Moreno

Dr. Alejandro Romanelli

Dr. Ricardo Marotti

Dr. Horacio Failache

A Tomás y Camilo

Agradecimientos

Al Dr. Arturo Lezama y al Dr. Horacio Failache que me han orientado desde mi incorporación al grupo de espectroscopía laser. En el aspecto académico me han enseñado mucho sobre el trabajo científico y se han preocupado por que adquiriera la mejor formación posible, han sabido orientar mis inquietudes y tenido gran paciencia en largas horas de ricas discusiones. En el aspecto humano, a lo largo de este tiempo me han hecho sentir muy cómodo en el trabajo del laboratorio y me han apoyado en momentos en que mi paternidad gemelar disminuyó mi rendimiento. A mis compañeros el Dr. Sergio Barreiro y el Lic. Lorenzo Lenci con los cuales he aprendido mucho y generan un excelente ambiente de trabajo en el Laboratorio. Al PEDECIBA por el apoyo financiero brindado mediante el otorgamiento de una beca sin la cual hubiera sido imposible emprender este trabajo. A la Ms. Laura Aspirot y al Ms. Federico Benitez por ayudarme a comprender los misterios del Latex y Bemmer. Al Lic. Alvaro Scorso por ayudarme a resolver importantes problemas técnicos con mi PC. A mi familia por su infinita paciencia. Y a mis compañeros de trabajo de los dos institutos.

Abstract

Is the first time that the experimental study of the light induced atom desorption (LIAD) in porous alumina (Al_2O_3) is presented. This work connects this phenomenon with the diffusion of the Rb atoms in the cylindrical nano-pores of the material and in particular, with the diffusion coefficient dependence with light. By a theoretical model we describe the change in the atomic density out of the porous material due to the LIAD. This model successfully describes the dependence with light intensity and allows to evaluate the diffusion coefficient of the atoms in the nano-structured material. The non-trivial dependence with the light frequency is evident. We use microscopic magnitudes of the system like pore geometry and resident mean time of the atom in the inner surface of the pore. The LIAD is the consequence of the induced change in this resident time by the light.

Resumen

En este trabajo de tesis se realiza por primera vez el estudio experimental de la desorción de átomos inducida por luz (LIAD) en alúmina(Al_2O_3) porosa. El trabajo relaciona dicho fenómeno con la difusión de átomos de rubidio en los nano-poros cilíndricos del material, y en particular con la dependencia con la luz del coeficiente de difusión. Se desarrolló un modelo teórico que permite describir el cambio en la densidad atómica fuera del material poroso debido a la desorción de átomos inducida por la luz. Dicho modelo describe bien la dependencia con la intensidad de la luz y permitió evaluar el coeficiente de difusión de los átomos en el material nano-estructurado. Evidencia igualmente una dependencia no trivial con la longitud de onda de la luz.

En este trabajo es de destacar la descripción novedosa del fenómeno de LIAD a partir de magnitudes microscópicas del sistema, como son la geometría del poro y el tiempo medio de residencia de los átomos en la superficie interna de los poros. El LIAD es entendido entonces como la consecuencia de una modificación inducida por la luz de este tiempo de residencia.

Palabras clave: *LIAD, difusión en medios porosos, difusión en nano-poros cilíndricos*

Indice General

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introducción | 1 |
| 2 | Sistema Físico | 5 |
| 2.1 | Alumina Anódica Porosa | 5 |
| 2.2 | Vapor de Rubidio | 7 |
| 2.3 | Absorción lineal | 8 |
| 2.3.1 | Cinética en celda | 11 |
| 2.4 | Interacción Gas-Superficie | 12 |
| 2.4.1 | Tasa de adsorción | 14 |
| 2.4.2 | Tasa de Desorción y tiempo de pegado | 14 |
| 2.5 | Desorción de Átomos Inducida por Luz | 15 |
| 2.6 | Consideraciones cuantitativas del sistema | 17 |
| 2.6.1 | Estimaciones sobre el Número de átomos involucrados | 17 |
| 2.7 | Difusión | 18 |
| 2.7.1 | Desplazamiento cuadrático medio | 18 |
| 2.7.2 | Difusión gaseosa y paseo aleatorio | 19 |
| 2.8 | Mecanismos de Transporte | 20 |
| 2.8.1 | Clasificación de los flujos en fase-Gas | 21 |
| 2.8.2 | Coefficiente de Difusión en un poro Cilíndrico | 21 |
| 3 | Montaje Experimental | 25 |
| 3.1 | Vacío | 26 |
| 3.1.1 | Limpieza de la alumina | 27 |
| 3.2 | Laser y estabilización en frecuencia | 27 |
| 3.2.1 | Laser | 28 |
| 3.2.2 | Absorción saturada | 29 |
| 3.2.3 | Control | 29 |
| 3.3 | Sistema de Detección del LIAD | 30 |
| 3.4 | Sistema de Iluminación | 32 |
| 3.5 | Monitoreo de Temperatura. | 33 |
| 3.6 | Automatización de la adquisición. | 33 |
| 4 | Observaciones y Resultados Experimentales | 35 |
| 4.1 | Observaciones Preliminares | 35 |
| 4.2 | Variación temporal de la desorción de átomos con Luz no resonante | 36 |
| 4.3 | El problema de la historia del sistema | 39 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.4 | Dependencia de la variación de la densidad relativa máxima con la Intensidad de Iluminación | 40 |
| 4.5 | Dependencia de la amplitud de desorción de átomos con la longitud de onda | 43 |
| 4.6 | Tasas de la evolución temporal de la desorción | 44 |
| 4.7 | Consideraciones sobre la observación de LIAD | 46 |
| 5 | Modelo Teórico | 49 |
| 5.1 | Modelo Teórico | 49 |
| 5.2 | Parámetros del sistema | 54 |
| 5.3 | Algunas predicciones del modelo | 56 |
| 5.4 | Variación de la densidad correspondiente a la variación en D | 57 |
| 5.5 | Solución numérica del modelo | 58 |
| 5.6 | Predicciones del calculo numérico | 60 |
| 6 | Determinación y Dinámica del Coeficiente de Difusión | 65 |
| 6.1 | Ajuste de curvas experimentales | 65 |
| 6.2 | Medida del coeficiente de difusión en ausencia de luz | 67 |
| 6.3 | Dependencia del coeficiente de difusión con la Iluminación | 73 |
| 6.4 | Desempeño y Límites del Modelo Teórico | 76 |
| 6.5 | Dependencia térmica de D_0 | 80 |
| 7 | Conclusiones | 83 |
| 7.1 | Descripción del LIAD | 83 |
| 7.1.1 | Consideraciones sobre la difusión | 83 |
| 7.2 | Dependencia del LIAD con la intensidad | 85 |
| 7.3 | Conclusiones sobre el modelo | 86 |
| 7.4 | Críticas al Modelo y Preguntas Abiertas | 87 |
| 7.5 | Perspectivas | 88 |
| A | Teoría cinética | 89 |
| B | Registros experimentales | 91 |
| | Bibliografía | 100 |

Indice de Figuras

| | | |
|------|---|----|
| 2.1 | <i>Esquema del proceso de anodización</i> | 6 |
| 2.2 | <i>Imágenes de microscopio electrónico de alumina porosa</i> | 6 |
| 2.3 | <i>Estructura de niveles atómicos involucrados en la experiencia</i> | 7 |
| 2.4 | <i>Presión de vapor de rubidio en equilibrio con fase sólida</i> | 8 |
| 2.5 | <i>Densidad de vapor de Rb en función de la Temperatura</i> | 9 |
| 2.6 | <i>Espectro de Absorción Lineal en una celda de Rb en la línea D2</i> | 10 |
| 2.7 | <i>Energía potencial de interacción átomo-superficie</i> | 12 |
| 2.8 | <i>principales mecanismos de transporte</i> | 20 |
| 2.9 | <i>(A) Sistema de referencia utilizado en el cálculo (B) corte del plano x-z</i> | 22 |
| 3.1 | <i>Esquema de bloques</i> | 25 |
| 3.2 | <i>Sistema de vacío</i> | 27 |
| 3.3 | <i>Esquema del sistema de control y monitoreo del laser</i> | 28 |
| 3.4 | <i>Cavidad del laser tipo Littrow</i> | 29 |
| 3.5 | <i>Detección en la celda</i> | 31 |
| 3.6 | <i>Esquema del sistema de control y monitoreo del laser</i> | 32 |
| 3.7 | <i>Esquema de amplificación del voltaje que pasa por el Termistor</i> | 33 |
| 4.1 | <i>Imagen del color azulado adquirido por la alúmina</i> | 35 |
| 4.2 | <i>Evolución temporal de la densidad de átomos en la celda con Intensidad $I = 50mW$. En (A) $\lambda = 617nm$, en (B) $\lambda = 455nm$</i> | 36 |
| 4.3 | <i>Detalle de la evolución inicial de la densidad de átomos</i> | 37 |
| 4.4 | <i>Variación de $\delta(t)$ con la intensidad de iluminación de longitud de onda $\lambda = 455nm$. (A) y (B) corresponden a tandas de registros en distintas condiciones de preparación del montaje experimental</i> | 38 |
| 4.5 | <i>$\delta(t)$ normalizada para registros con distintas intensidades. (A) y (B) corresponden distintas tandas de medidas</i> | 39 |
| 4.6 | <i>Evolución de δ_{max} con intensidad de iluminación $I= 50mW$.</i> | 40 |
| 4.7 | <i>Evolución de δ_{max} para medidas realizadas incrementando la intensidad de iluminación.</i> | 41 |
| 4.8 | <i>Evolución de δ_{max} para medidas realizadas decreciendo la intensidad de iluminación.</i> | 41 |
| 4.9 | <i>Evolución temporal de la densidad de átomos en el poro</i> | 42 |
| 4.10 | <i>Dependencia de la amplitud de desorción con el flujo de fotones</i> | 43 |
| 4.11 | <i>(A) y (B) ajuste de la subida y la bajada respectivamente de un registro</i> | 44 |

| | | |
|------|---|----|
| 4.12 | <i>En (A) y (B) se grafica la dependencia de τ_1 con la historia para $I_0 = 50mW$, para la iluminación apagada y encendida respectivamente.</i> | 45 |
| 4.13 | <i>Dependencia de τ_1 con la intensidad de iluminación.</i> | 46 |
| 5.1 | <i>Modelo unidimensional del sistema físico.</i> | 50 |
| 5.2 | <i>Modelo de la dinámica de los átomos en el borde.</i> | 51 |
| 5.3 | <i>Equilibrio del sistema.</i> | 56 |
| 5.4 | <i>Distintas formas teóricas variando relajación γ.</i> | 60 |
| 5.5 | <i>Variación de la forma al variar tiempo de iluminación.</i> | 61 |
| 5.6 | <i>Variación de la forma al variar la intensidad de luz</i> | 61 |
| 5.7 | <i>variación de la forma (normalizada) al variar la intensidad de luz</i> | 62 |
| 5.8 | <i>Evolución temporal de la densidad de átomos en el poro al encender la luz</i> | 63 |
| 5.9 | <i>Evolución temporal de la densidad de átomos en el poro al apagar la luz</i> | 63 |
| 5.10 | <i>Detalle de la evolución temporal de la densidad de átomos en el poro al apagar la luz</i> | 64 |
| 6.1 | <i>Ajuste de registro experimental con la solución numérica del modelo</i> | 66 |
| 6.2 | <i>Valores de Q_{err} hallados del ajuste a la serie de registros experimentales donde se varió la intensidad de iluminación</i> | 66 |
| 6.3 | <i>Valores de Q_{err} hallados del ajuste a la serie de registro experimental donde la intensidad de iluminación es $I=50mW$</i> | 67 |
| 6.4 | <i>D_0 obtenido del ajuste de los registro experimental para intensidad constante $I= 50mW$.</i> | 68 |
| 6.5 | <i>Variación de la solución numérica con modificación de D_0 y los otros parámetros constantes.</i> | 69 |
| 6.6 | <i>κ obtenido del ajuste de los registro experimental a intensidad constante</i> | 69 |
| 6.7 | <i>(A) valor des de σ hallados por los ajustes (B)valores de L_c hallados por los ajustes</i> | 70 |
| 6.8 | <i>Soluciones numéricas par los mismos $D_0, \kappa, \gamma, \sigma$ y L_c distintos con una variación de 100 %</i> | 70 |
| 6.9 | <i>Dependencia aproximada de L_c en función de D_0 y D</i> | 71 |
| 6.10 | <i>γ obtenido del ajuste de los registro experimentales con intensidad de iluminación constante.</i> | 72 |
| 6.11 | <i>Variación de la solución numérica con modificación de γ, manteniendo los otros parámetros constantes.</i> | 72 |
| 6.12 | <i>D_0 obtenido del ajuste de los registros experimentales variando la intensidad.</i> | 73 |
| 6.13 | <i>L_C obtenido del ajuste de los registro experimental variando la intensidad</i> | 74 |
| 6.14 | <i>D_0 obtenido del ajuste de los registro experimental variando la intensidad</i> | 75 |
| 6.15 | <i>Valores de γ y σ obtenidos del ajuste donde D_0 y L_c han sido fijados</i> | 75 |
| 6.16 | <i>Valores de κ obtenidos del ajuste donde D_0 y L_c han sido fijados</i> | 76 |
| 6.17 | <i>Solución numérica con los parámetros determinados para iluminación azul, a distintas intensidades contrastadas con los registros experimentales correspondientes</i> | 77 |

| | | |
|------|--|----|
| 6.18 | <i>Solución numérica con los parámetros determinados para iluminación roja, a distintas intensidades contrastadas con los registros experimentales correspondientes</i> | 78 |
| 6.19 | <i>Solución numérica con los parámetros determinados para iluminación verde, a distintas intensidades contrastadas con los registros experimentales correspondientes</i> | 78 |
| 6.20 | <i>Relación entre intensidad medida con la intensidad teórica. (A) luz azul y (B) luz roja</i> | 79 |
| 6.21 | <i>δ_{max} en función de la intensidad para κ_{color} determinados</i> | 79 |
| 6.22 | <i>Dependencia de δ_{max} con $D = D_0 + K_0I$ para distintas constantes de proporcionalidad</i> | 80 |
| 6.23 | <i>Dependencia de D_0 con la temperatura</i> | 81 |
| 7.1 | <i>Evolución temporal teórica de δ_{max}</i> | 87 |
| A.1 | <i>Colisión del flujo de partículas sobre ua superficie</i> | 89 |
| B.1 | <i>Registros con intensidad $I= 50mW$ con iluminación azul($\lambda = 455nm$)</i> | 91 |
| B.2 | <i>Registros con intensidad $I= 50mW$ con iluminación verde($\lambda = 505nm$)</i> | 91 |
| B.3 | <i>Registros con intensidad $I= 50mW$ con iluminación roja($\lambda = 617nm$)</i> | 92 |
| B.4 | <i>Registros variando Intensidad de iluminación azul($\lambda = 455nm$)</i> | 92 |
| B.5 | <i>Registros variando Intensidad de iluminación verde($\lambda = 505nm$)</i> | 93 |
| B.6 | <i>Registros variando Intensidad de iluminación roja($\lambda = 617nm$)</i> | 94 |
| B.7 | <i>Serie de registros incrementando intensidad de iluminación azul($\lambda = 455nm$)</i> | 94 |
| B.8 | <i>Serie de registros decreciendo intensidad de iluminación azul($\lambda = 455nm$)</i> | 95 |
| B.9 | <i>Registros variando Intensidad de iluminación roja($\lambda = 617nm$)</i> | 95 |
| B.10 | <i>Serie de registros incrementando intensidad de iluminación azul($\lambda = 455nm$)</i> | 96 |

Indice de Tablas

| | | |
|-----|---|----|
| 6.1 | <i>Parámetros a determinar</i> | 66 |
| 6.2 | <i>Valores hallados para κ.</i> | 76 |
| 7.1 | <i>Tiempos de pegado</i> | 84 |

Capítulo 1

Introducción

En las experiencias de espectroscopía atómica realizados en celdas de dimensiones macroscópicas, el vínculo de los átomos con las paredes de la misma afecta de forma despreciable la interacción de los átomos con el campo de luz laser. Pero al disminuir las dimensiones de la celda que contiene el vapor atómico, los efectos del confinamiento de los átomos comienzan a manifestarse de manera relevante en la interacción de estos con la luz laser.

En años recientes se ha incrementado el interés en la espectroscopía de átomos confinados, con la identificación de efectos físicos que se manifiestan en la interacción de los átomos y el campo de la luz laser, asociados al confinamiento de los átomos. En particular últimamente han comenzado a realizarse trabajos de espectroscopía atómica en las llamadas celdas ultrafinas de espesores micro y nanométricos que proveen una nueva herramienta para investigar problemas nuevos de espectroscopía atómica como por ejemplo la absorción sub-Doppler en celdas finas [1] o el efecto Dicke en el dominio óptico [2].

Además la espectroscopía de átomos confinados proporciona un nuevo abordaje para el estudio de los procesos fundamentales de la interacción átomo-superficie [3].

Por otro lado actualmente hay un auge en el desarrollo de dispositivos diminutos como trampas de átomos, chip atómicos [4], giróscopos, magnetómetros [5], referencias de frecuencia atómica [6][7], que están reduciendo paulatinamente el tamaño de las celdas utilizadas. Esto aporta un interés adicional en la espectroscopía de átomos confinados para desarrollos tecnológicos futuros.

Uno de los problemas centrales para la realización de espectroscopía de átomos confinados, es la disponibilidad y manejo de átomos en estado gaseoso capaces de interaccionar con el campo de luz laser. Siendo que en la interacción átomo-superficie, los átomos en estado gaseoso se pegan a la superficie durante un intervalo de tiempo (*sticking time*) no despreciable. La cantidad de átomos en vuelo es afectada significativamente cuando el confinamiento es relevante, o sea, la relación volumen superficie es pequeña por lo que el pegado a las superficies disminuye sensiblemente la densidad de vapor atómico. Debe notarse que en estas condiciones la densidad de vapor atómico no puede ser controlada de forma trivial por un reservorio, dado que el vapor atómico no puede ser considerado como un gas ideal.

El trabajo aquí desarrollado es el inicio para abordar el estudio espectroscópico de átomos en un confinamiento nanométrico prácticamente unidimensional. Los átomos están confinados en un poro cilíndrico cuya sección es mucho menor que su largo, de modo que los átomos sólo pueden moverse libremente (sin interactuar con las paredes) en la dirección del eje de simetría del cilindro. Dicho estudio sería una extensión de los trabajos realizados en celdas ultrafinas donde los átomos tienen un confinamiento bidimensional. Es un tópico nuevo del cual todavía no hay producción científica. En particular en este trabajo se estudiará la dinámica de átomos de Rubidio confinados en nanoporos prácticamente cilíndricos preparados en obleas de alúmina (Al_2O_3). En principio, es razonable suponer que la dinámica del vapor atómico en los poros (cuando es perturbada su densidad) sea de tipo difusiva, cuyos parámetros están determinados por el confinamiento.

Para medir la difusión del vapor atómico en los poros de alumina y así estudiar su dinámica, se introduce la alumina porosa en una celda de alta calidad óptica, conectada a un sistema de bombeo que establece alto vacío en ella, y que es capaz de suministrar y extraer átomos de forma controlada. Para perturbar la densidad del vapor atómico en los poros, se utiliza un proceso conocido como LIAD (de sus siglas en inglés Light Induced Atomic Desorption) donde la iluminación de las superficies induce la desorción de átomos adsorbidos a éstas.

El LIAD se diferencia de otros procesos de desorción de superficies inducida por iluminación, donde la eyección de los átomos es por ablación o calentamiento directo de la superficie y las potencias de iluminación utilizadas son altas. La desorción de átomos inducida por luz o LIAD, es un proceso por el cual los átomos son desorbidos de una superficie cuando esta es expuesta a una iluminación de longitud de onda suficientemente corta e intensidades relativamente bajas. La iluminación (que produce el efecto del LIAD) disminuye el *sticking time* provocando un incremento en la densidad de vapor atómico [8] [9] [10]. La iluminación es no resonante con las transiciones atómicas. El fenómeno del LIAD ha sido observado en una amplia variedad de superficies. En particular los estudios sistemáticos comenzaron con los trabajos de Gozzini y sus colaboradores, quienes en 1993 observaron el fenómeno para átomos de sodio adsorbidos en celdas con cubrimientos finos de poly-dimetilsiloxane PDS [8], en 1994 Meucci también lo observó además para átomos de Rubidio [10]. Incluso Gozzini observó el proceso para moléculas de sodio Na_2 [9]. En estos inicios también Mariotti observó el fenómeno para átomos de Cesio sobre octadimetyl-ciclotetrasiloxane OCT [11]. Previamente a los estudios de LIAD en recubrimientos de PDS, existían reportes de la existencia de LIAD en zafiro [12]. En 1999 Atutov y sus colaboradores [13] observaron y modelaron satisfactoriamente el LIAD con átomos de Rubidio sobre capas de siloxane en donde la difusión de los átomos dentro del polímero¹ juega un rol central. En 2002 Alexandrov y sus colaboradores observaron LIAD en recubrimientos de parafina utilizando un material orgánico distinto al de los polímeros utilizados hasta ese momento [14]. También se ha observado LIAD para films de ^4He superfluido [15], en vidrio [4], en acero inoxidable [16]. Recientemente se ha observado LIAD en sílice

¹en este caso recubriendo las paredes interiores de la celda

poroso [17]. La comprensión física del proceso de LIAD es aún limitada [18], pero mas allá de esto es amplia su utilización como herramienta en experimentos de física atómica para controlar la densidad de átomos [19]. En los últimos años hay un interés creciente en el estudio de LIAD, para su utilización como dispensador de átomos en el montaje de numerosos dispositivos diminutos como giróscopos, magnetómetros, relojes atómicos [19] y condensados de Bose Einstein en micro-chips-atómico [4] [20].

En este trabajo las intensidades de iluminación utilizadas para el LIAD son relativamente bajas, $10 - 100\text{mW}/\text{cm}^2$, lo que minimiza posibles efectos térmicos sobre la desorción. Hasta la realización de este trabajo no había reportes de la existencia de LIAD para el caso de átomos alcalinos en alúmina.

Cuando se ilumina la alumina, varía la densidad de vapor atómico en el interior de los poros y los átomos difunden hacia la celda, donde la variación de la densidad de vapor atómico (relativamente pequeña) es registrada mediante técnicas espectroscópicas. A partir de un modelo sencillo que vincula directamente la dinámica del vapor atómico en la celda con la dinámica difusiva de los átomos en los poros, se puede determinar el coeficiente de difusión de los átomos en los poros. Esto se realizó ajustando el modelo a los registros experimentales de la dinámica de la densidad de vapor atómico en la celda. De esta manera se realizó un estudio sistemático de la difusión de los átomos examinando su dependencia con la intensidad de iluminación, y con la longitud de onda de la iluminación. Como consecuencia del confinamiento, el coeficiente de difusión de los átomos en este régimen puede ser asociado a cantidades microscópicas del sistema físico como por ejemplo el *sticking time*, lo que permite realizar una aproximación a la dinámica átomo-superficie.

Otro resultado relevante del trabajo, es la interpretación del fenómeno de LIAD (en alúmina porosa) como una modificación de la constante de difusión de los átomos en el material poroso a través de un cambio en el tiempo medio de adsorción de los átomos a la superficie interna de los poros.

A continuación se describirá sumariamente los contenidos de este trabajo. En el capítulo 2 se realizará una breve introducción del sistema bajo estudio, describiendo las características de la alumina porosa y las propiedades del vapor de Rubidio. Se realizará además una breve introducción a los procesos físicos involucrados, en particular la interacción átomo-luz laser, la interacción átomo-superficie, el LIAD y la difusión en poros cilíndricos. A la vez que se realizarán estimaciones cuantitativas de los procesos involucrados. El capítulo 3 se centrará en la descripción del montaje experimental y en el proceso de puesta a punto del sistema para la realización de las medidas. En el capítulo 4 se expondrán las observaciones experimentales. En el capítulo 5 se desarrollará el modelo teórico para la descripción del sistema, sus estimaciones analíticas, y las predicciones de su solución numérica. En el capítulo 6 se realizará el ajuste de los datos experimentales con el modelo a partir del cual se obtiene la medida del coeficiente de difusión y su dependencia con las características de la iluminación. Además se desarrolla una discusión de los rangos de validez del modelo. Finalmente en el capítulo 7 se exponen las conclusiones finales del trabajo, realizando en particular una comparación de los resultados obtenidos de coeficiente de difusión y *sticking time* con la bibliografía existente. Además se desarrolla una discusión de posibles interpretaciones de resultados inconsistentes con el modelo. Por

último se realizan propuestas para la mejora de la técnica desarrollada y sus futuras aplicaciones.

Capítulo 2

Sistema Físico

En este capítulo se describirán brevemente diferentes aspectos de los componentes del sistema bajo estudio. Se realizará una sucinta introducción teórica a los procesos físicos involucrados, en particular la interacción átomo-luz laser, la interacción átomo-superficie, el fenómeno de LIAD y la difusión en poros cilíndricos. Se realizarán además estimaciones cuantitativas del número de átomos involucrados y de los parámetros del proceso difusivo que se establece en los poros.

2.1 Alumina Anódica Porosa

Desde principios de los ochenta se ha desarrollado la tecnología para realizar poros con morfología controlada mediante técnicas de anodización [21][22]. Además de los problemas planteados sobre el control de la distancia entre poros y el diámetro de los mismos por la simple variación de los parámetros de anodización, hay un gran interés académico en comprender la formación auto-organizada de los poros.

Las técnicas de fabricación varían poco. En general se utilizan obleas de aluminio muy puro ¹ (sobre un sustrato) que se colocan en una solución acuosa, entre dos electrodos (ánodo y cátodo)² a voltaje constante. De esta manera comienzan a horadarse los poros en la oblea de aluminio a la vez que esta se va oxidando como vemos en la figura 2.1 (A) y (B). Un proceso de auto-organización del flujo de iones explica la selectividad en el proceso de oxidación y de extracción del material, a la vez que su regularidad espacial. Cuando los poros alcanzan el sustrato la corriente entre los electrodos crece rápidamente, pues la conducción se da libremente a través de la solución electrolítica como vemos en la figura 2.1 (C). Finalmente se remueve el sustrato y queda la alumina horadada como se observa en la figura 2.1 (D).

La transformación del aluminio en óxido de aluminio es prácticamente total dependiendo de las técnicas específicas de fabricación.

¹del 0.99999 de pureza, por ejemplo crecido por electrodeposición sobre algún sustrato o técnicas de inyección a presión

²en general el sustrato funciona como ánodo

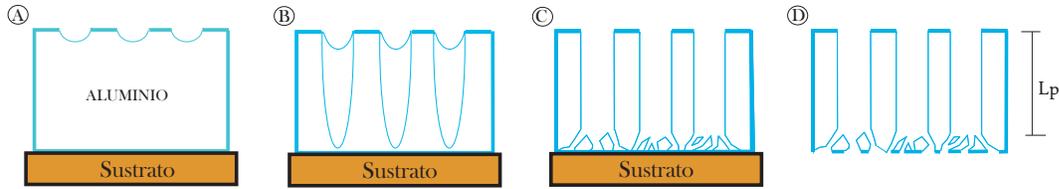


Figura 2.1: *Esquema del proceso de anodización*

Luego de la anodización se puede realizar un control mas fino del ancho de los poros colocando la muestra en una solución corrosiva con concentración conocida por el tiempo adecuado¹.

En la actualidad el estado del arte de la fabricación de poros cilíndricos y extremadamente bien alineados, en obleas de aluminio oxidado ha adquirido su madurez. En particular en este trabajo se han utilizado para los experimentos membranas AnoporeTM producida por Whatman International Limited como las de la figura 2.2. Como se muestra en dicha figura los poros tienen una estructura prácticamente cilíndrica. En particular como se observa en la figura 2.1 (D) cada poro tienen una estructura cilíndrica desde su *entrada* hasta que al final en el *fondo* se ramifica en poros más estrechos. En las obleas que hemos utilizado la parte cilíndrica posee un largo medio de $59\mu\text{m}$ con un diámetro medio de 200nm , y el extremo ramificado posee una extensión de $1\mu\text{m}$ siendo las ramificaciones de un diámetro medio de 20nm (según caracterización del fabricante[23]).

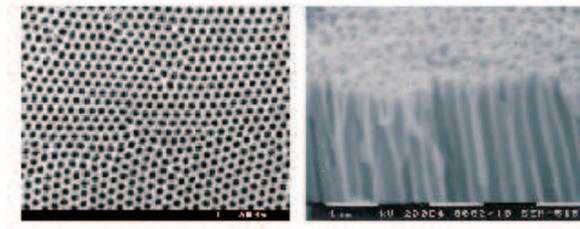


Figura 2.2: *Imágenes de microscopio electrónico de alumina porosa*

Su caracterización óptica y estructural ha sido ampliamente realizada por una variada gama de técnicas como elipsometría, microscopio electrónico de barrido, difracción de rayos X y Backscattering de Rutherford [24][25], lo que confiere una alta confiabilidad a las características de la estructura de los poros.

La alumina anódica porosa es utilizada en diversas aplicaciones como filtros en procesos biológicos y químicos(para la retención de bacterias, proteínas o cadenas de ADN). También se utilizan como matriz para la fabricación de nanohilos, cristales fotónicos o en sensores de humedad.

¹a este proceso se le llama gravado químico

2.2 Vapor de Rubidio

El Rubidio presenta dos isótopos estables ^{85}Rb y ^{87}Rb cuya concentración natural es [72 %] y [28 %] respectivamente. El átomo de Rubidio es un metal alcalino con 37 electrones cuyos estados de configuración son :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 \quad (2.1)$$

El estado fundamental del átomo tiene un solo electrón en la última capa. Este electrón es el único responsable de su comportamiento físico cuando se somete al átomo a campos de luz no demasiado intensos. El Rb puede ser tratado aproximadamente como un átomo con un solo electrón. En este trabajo la luz laser utilizada opera en el rango de frecuencias correspondientes a la línea D_2 del átomo de Rubidio, correspondiente a las transiciones entre el nivel fundamental $5S_{1/2}$ y el nivel excitado $5P_{3/2}$ de la estructura fina, como se muestra en la figura 2.3. El nivel fundamental $5S_{1/2}$ tiene dos niveles hiperfinos, y el nivel excitado $5P_{3/2}$ cuatro niveles hiperfinos.

El vapor de Rubidio contenido en una celda a alto vacío y a temperatura ambiente

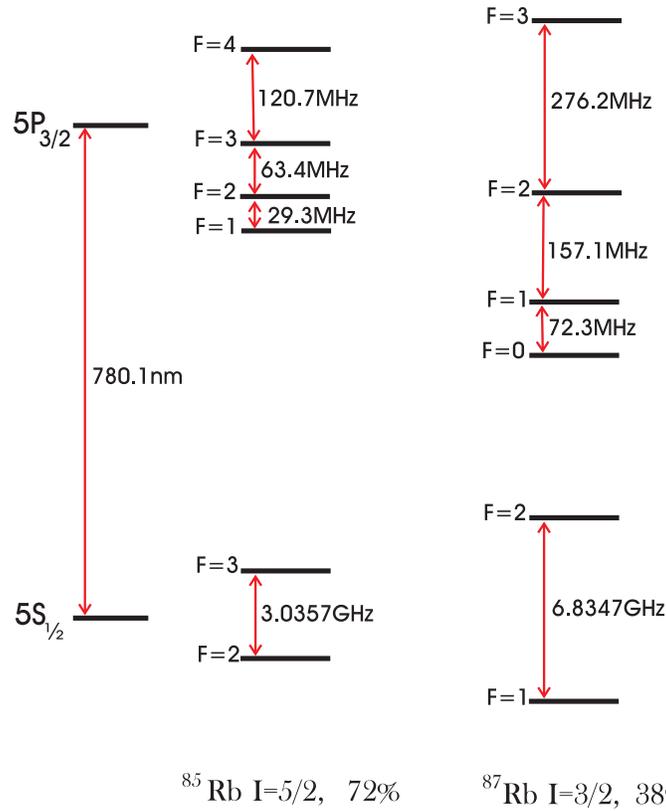


Figura 2.3: Estructura de niveles atómicos involucrados en la experiencia

($T \approx 300\text{K}$), está en equilibrio con el Rubidio sólido. La variación de la presión de rubidio en función de la temperatura, puede ser reproducida por el modelo empírico dado por D.Steck [26]:

$$\log_{10} P_{\text{vapor}}[\text{torr}] = A + \frac{B}{T[\text{K}]} + CT[\text{K}] + D \log_{10} T[\text{K}] \quad (2.2)$$

para equilibrio con fase sólida: $\begin{cases} A=-94.04826 & B=1961,258, & ; \\ C=-0.03771687 & D=42.57526, & . \end{cases}$
 en la figura 2.4 se grafica esta relación.

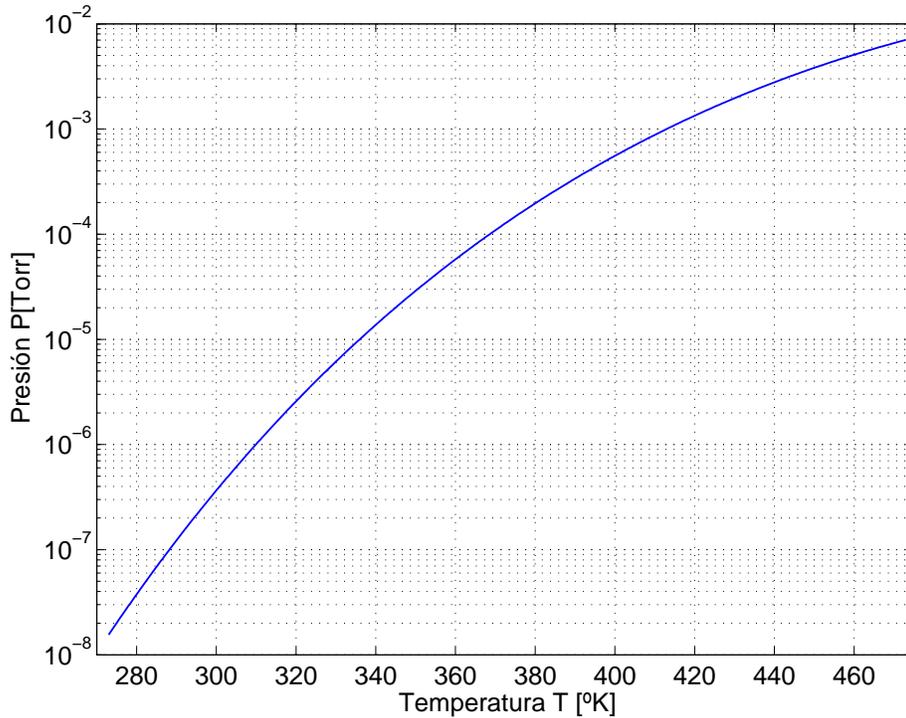


Figura 2.4: *Presión de vapor de rubidio en equilibrio con fase sólida*

El gas de Rubidio en las condiciones experimentales de la celda, puede ser considerado en una buena aproximación como un gas ideal. Usando la ecuación de gases ideales se puede hallar la densidad n en función de la presión:

$$n = \frac{P}{k_B T[\text{K}]} \quad (2.3)$$

Siendo k_B la constante de Boltzman, y T la temperatura en grados Kelvin. En la figura 2.5 se grafica la relación 2.3.

2.3 Absorción lineal

La medida de la absorción lineal (a bajas intensidades) permite estimar el número de átomos en el volumen de la celda. La absorción de la intensidad de la luz laser al

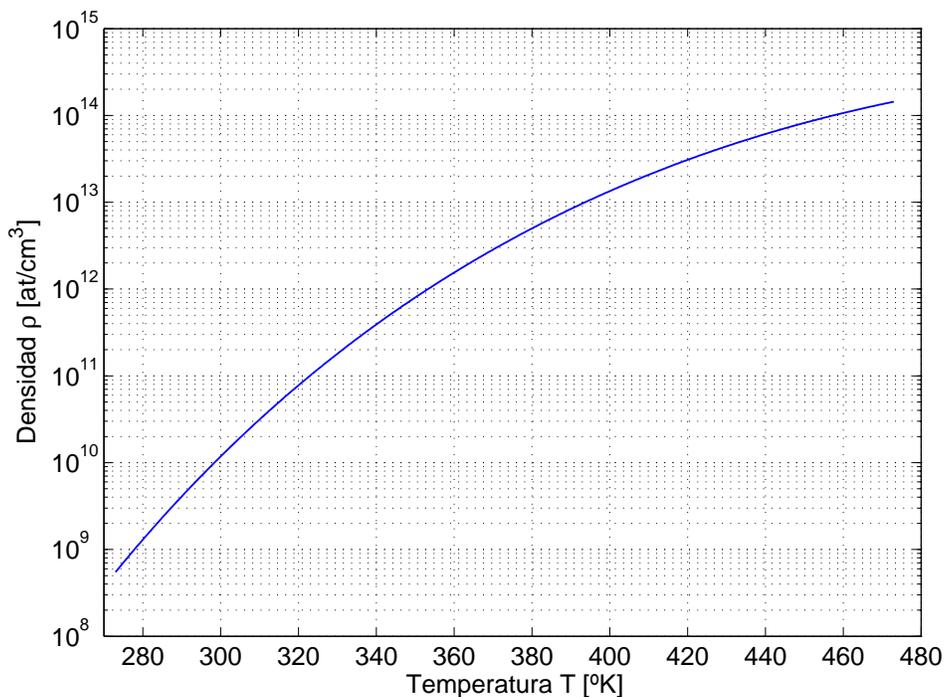


Figura 2.5: *Densidad de vapor de Rb en función de la Temperatura*

recorrer una distancia z en el vapor de Rubidio puede describirse por la relación:

$$I = I_0 e^{-\alpha(\omega)z} \quad (2.4)$$

siendo $\alpha(\omega)$ el coeficiente de absorción, I_0 la intensidad del campo antes de entrar al vapor atómico e I la intensidad transmitida. En particular el coeficiente de absorción $\alpha_{ik}(\omega)$ de la transición atómica $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$ con una sección eficaz de absorción óptica $\sigma_{ik}(\omega)$ está determinado por la densidad de átomos absorbentes ρ_i [27]:

$$\alpha_{ik} = [\rho_i - (g_i/g_k)\rho_k]\sigma_{ik}(\omega) \quad (2.5)$$

donde g_i y g_k es la degeneración de los estados $|i\rangle$ y $|k\rangle$ respectivamente.

Para el caso en que la intensidad del laser es suficientemente baja (no saturante) $\rho_k \ll \rho_i$, la absorción corresponderá a la del régimen lineal, siendo $\alpha_{ik}(\omega) \approx \sigma_{ik}(\omega)\rho_i$. Considerando que los átomos están en el estado fundamental $\rho_i \approx \rho$, el coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$ se puede expresar:

$$\alpha(\omega) \approx \beta(\omega)\rho \quad (2.6)$$

siendo $\beta(\omega)$ la sección eficaz resultante de la suma ponderada de las secciones eficaces $\sigma_{ik}(\omega)$ correspondientes a las transiciones hacia estados excitadas.

En la figura 2.6 se muestra un espectro típico de la absorción del laser (en régimen lineal) en función de su frecuencia.

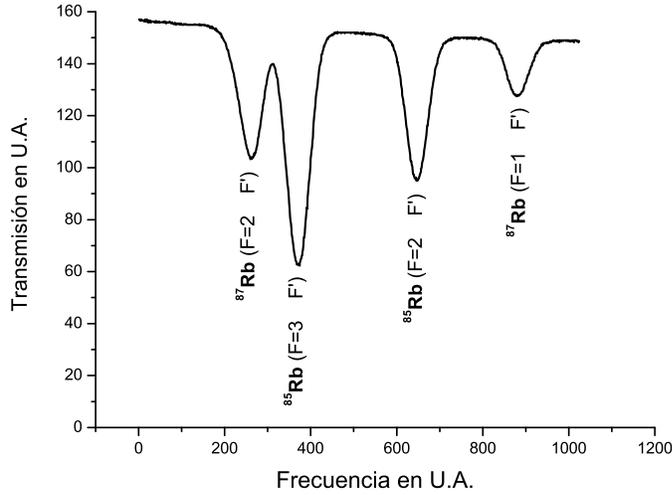


Figura 2.6: *Espectro de Absorción Lineal en una celda de Rb en la línea D2*

De 2.6 y 2.4 se obtiene la relación:

$$\rho = \frac{-1}{z\beta(\omega)} \log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2.7)$$

Para poder determinar la densidad de vapor atómico en la celda de alto vacío donde se encuentra la alúmina (y consecuentemente su variación relativa), se puede utilizar esta relación. Aunque el valor de $\beta(\omega)$ es difícil de determinar, una estimación de $\beta(\omega)$ puede realizarse recurriendo a una celda testigo. En dicha celda el vapor de Rubidio ρ_{ref} está en equilibrio con el Rubidio sólido y por lo tanto puede evaluarse su densidad por el modelo empírico para el equilibrio sólido-vapor expuesto en la sección anterior. A partir de 2.7, puede hallarse $\beta(\omega)$:

$$\beta(\omega) = \frac{-1}{l\rho_{ref}} \log\left(\frac{\tilde{I}}{\tilde{I}_0}\right) \quad (2.8)$$

siendo ρ_{ref} la densidad en la celda (para la temperatura del laboratorio) determinada por la relación 2.2, \tilde{I}_0 e \tilde{I} la intensidad incidente y transmitida del laser, y l largo de la celda testigo.

Entonces, la densidad ρ_{celda} en la celda donde esta la alúmina verifica:

$$\rho_{celda} = \frac{\rho_{ref} l \log\left(\frac{I}{I_0}\right)}{z_{celda} \log\left(\frac{\tilde{I}}{\tilde{I}_0}\right)} \quad (2.9)$$

Debe notarse que el razonamiento desarrollado para estimar $\beta(\omega)$ es válido para una misma frecuencia o sea, en ambos casos las intensidades incidente y transmitida debe

medirse sobre el mismo pico absorción. En particular en este trabajo se utilizó ^{85}Rb ($F = 3 \mapsto F'$).

Finalmente, introduciendo en 2.9 los datos experimentales $l = 12,6\text{cm}$, $\rho_{ref} = 1 \times 10^{10} \text{ at/cm}^3$ (determinada a la temperatura del laboratorio 26°C) y $z_{celda}^1 = 0,15 \text{ m}$, se obtiene:

$$\rho_{cel} = 1,6 \times 10^9 \text{ at/cm}^3 \quad (2.10)$$

Cuando se enciende la iluminación sobre la alúmina, la variación de la absorción en la celda, es menor al 15%. Siendo que el volumen de la celda es ($\text{Vol} = 28\text{cm}^3$), la variación total del número de átomos es :

$$\Delta N^o_{At-cel} < 6,7 \times 10^9 \text{ at} \quad (2.11)$$

2.3.1 Cinética en celda

Para las densidades consideradas en el experimento, puede asumirse para el vapor de Rubidio un comportamiento de gas ideal. El libre camino medio de los átomos λ estará dado por[28]:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma\rho} \quad (2.12)$$

siendo ρ densidad de átomos y σ la sección eficaz del choque entre átomos de Rubidio. Tomando la sección eficaz $\sigma_{Rb} \approx 3 \times 10^{-13}\text{cm}^2$ [29], y la densidad estimada en la sección anterior, se obtiene $\lambda \approx 0,9 \text{ m}$.

Por otro lado la velocidad cuadrática media asociada a la energía cinética de los átomos de Rb está dada por:

$$v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3KT}{m}} \quad (2.13)$$

considerando la temperatura ambiente de 294°K y la masa de Rb [26], se obtiene: $v_{rms} \approx 290\text{m/s}$.

Una estimación del orden del tiempo en que una perturbación de la densidad de átomos en la celda (por ejemplo provenientes de la alúmina) se homogeneiza, se realiza considerando el tiempo entre choques que experimentan los átomos. Siendo $L = 2,5\text{cm}$ la mínima dimensión de la celda, el tiempo entre choques será $\tau_{gas} \approx \frac{L}{v} \approx 8 \times 10^{-5}\text{s}$. Por lo que un cambio en la densidad en alguna zona de la celda, en particular la salida o entrada de átomos de los poros, es rápidamente² distribuida en el volumen de la celda. Esto permitirá simplificar la descripción de la dinámica de la densidad de los átomos en la celda.

¹ en el experimento el haz pasa 6 veces por la celda ,por lo que $z_{celda} = l_{celda} \times 6$

² en comparación con la dinámica observada en los experimentos

2.4 Interacción Gas-Superficie

El proceso por el cual se establece un *enlace* entre los átomos (o moléculas) de un gas y una superficie, se define como *adsorción*. Este término fue propuesto por primera vez por Kayser en 1881 para describir la concentración de átomos (o moléculas) de un gas en torno a una superficie de un sólido.

Este trabajo no entrará en detalle sobre los distintos posibles enlaces entre los átomos y superficies, se asumirán interacciones relativamente débiles, donde los electrones del átomo no están comprometidos¹ en la interacción con la superficie. Esta hipótesis está en concordancia con la reversibilidad del proceso de adsorción del vapor de Rubidio sobre la alúmina, observado experimentalmente como se expondrá en la sección 4.1.

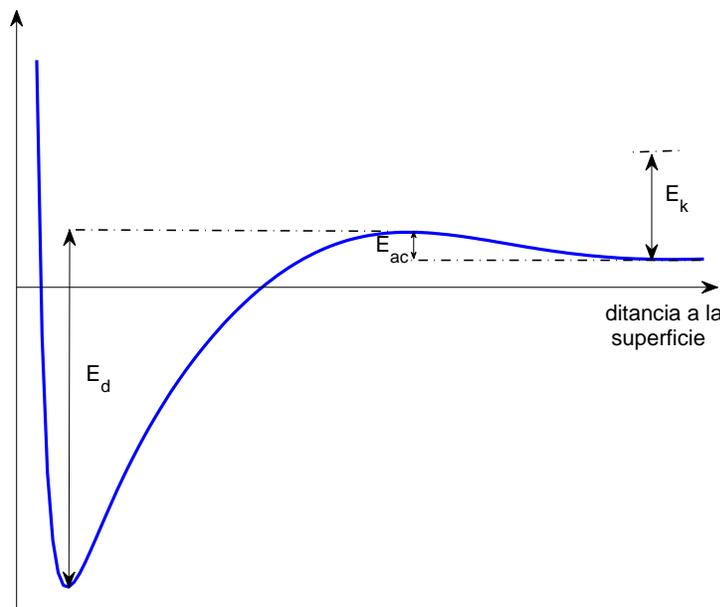


Figura 2.7: *Energía potencial de interacción átomo-superficie*

Se puede representar el enlace de los átomos con la superficie a través de un potencial de superficie como en la figura 2.7[30]. Este potencial puede obtenerse formalmente, suponiendo una interacción atractiva del tipo van der Waals [31] junto con una fuerza electrostática de repulsión cerca de la superficie. Para que se produzca la adsorción puede requerirse una energía de activación E_{ac} debido a diversas causas como la interacción de los momentos magnéticos del átomo con la superficie². De esta manera, para que suceda el proceso de adsorción del vapor atómico, la energía

¹ el átomo adsorbido no comparte su estructura electrónica con la estructura electrónica de los átomos de la superficie

²podríamos incluir la energía de activación en el potencial de superficie como una barrera de alto E_{ac}

cinética E_k de los átomos debe ser mayor a la barrera E_{ac} . Por otro lado, quien caracterizará el proceso de desorción es la profundidad del potencial E_d .

El potencial de una superficie general puede ser considerado como el resultante del promedio de potenciales locales asociados a cada elemento de la superficie. La adsorción de los átomos a la superficie puede darse hasta cierta cantidad límite N_{SAT} , donde se produce una saturación del proceso. Es conveniente definir la ocupación de la superficie como θ :

$$\theta \equiv \frac{[N_{ad}]}{[N_{SAT}]} \quad (2.14)$$

siendo $[N_{ad}]$ la concentración de átomos adsorvidos, y $[N_{SAT}]$ la concentración del total de lugares disponibles en la superficie limpia.

Cuando un átomo (ó molécula) del gas, ingresa y colisiona con la superficie, este puede ser *adsorbido* ó *dispersado* por la superficie. La *dispersion* (scattering) sucede cuando el átomo colisiona con la superficie sin quedarse en ella, este choque puede ser tanto elástico como inelástico. Una estimación del tiempo característico de dispersion¹ para los átomos de Rubidio a temperatura ambiente, está dada por el inverso de la frecuencia asociada a la energía cinética del átomo $\tau_0 = \nu_0^{-1} = \left[\frac{\frac{1}{2} m_{Rb} v_{ter}^2}{h} \right]^{-1} = 1,26 \times 10^{-13} \text{seg}$. Este es el valor comunmente considerado en los estudios de interacción gas superficie, sin embargo en las medidas experimentales de ν_0 , se observa una gran variabilidad en los valores, pudiendo fluctuar entre 10^{10} a 10^{17} [32][?].

La *adsorción* del átomo sucede cuando colisiona con una superficie y su energía cinética final $E_{k-final}$ es menor o del orden de la energía de desorción $\approx E_d$, de manera que puede permanecer un tiempo en la superficie. Este proceso está fuertemente ligado a las vibraciones térmicas de la superficie, un aumento de la temperatura en la superficie disminuye el tiempo en que el átomo permanece en la superficie. La cinética del proceso de adsorción posee una variada gama de comportamientos, en particular posibles traslaciones sobre la superficie de los átomos adsorbidos. En este trabajo no se considerará dicho fenómeno, y se asumirá que los átomos que se adsorben a la superficie permanecen pegados en el lugar² donde colisionaron, hasta su desorción.

Para que los átomos se adsorban a la superficie deben perder su energía cinética de lo contrario rebotarían. Esta pérdida es posible solo si varios átomos de la superficie intervienen el intercambio de energía, de manera que la energía cinética de los átomos a adsorberse da origen a la excitación de modos de superficie como fonones o plasmones.

En general cuando un átomo colisiona contra una superficie y es adsorbido por ésta, éste pierde toda memoria de su estado precedente. Esto se puede entender dado que el átomo se termaliza dentro del potencial de superficie, perdiendo toda información sobre el estado cinemático previo.

¹ puede realizarse esta estimación a partir de la teoría de Estados-Transición [?]

² este lugar puede considerarse un potencial local que no este saturado

2.4.1 Tasa de adsorción

La tasa de adsorción de los átomos a la superficie puede determinarse por

$$\Gamma_{ad} = S(\theta)I_{\hat{n}} \quad (2.15)$$

siendo $I_{\hat{n}}$ [átomos/cm²s] el flujo total de átomos sobre la superficie, y $S(\theta)$ su probabilidad de pegado definida como:

$$S(\theta) = \frac{\text{el número de átomos que quedan pegados en la superficie}}{\text{el número total de átomos que golpearon la superficie}} \quad (2.16)$$

Desde una perspectiva microscópica[33] $S(\theta) = \chi f(\theta)e^{\frac{-E_{ac}}{k_B T}}$, donde χ es el factor de condensación que incluye los efectos de orientación del átomo y pérdidas de energía con la superficie, $f(\theta)$ es el factor estadístico que corresponde a la cantidad de lugares disponibles para la adsorción¹ y $e^{\frac{-E_{ac}}{k_B T}}$ es la probabilidad de acceder a cada sitio de la superficie disponible para la adsorción (debe notarse que si la $E_{ac} = 0$ esta probabilidad es 1).

Por otro lado, a partir de cálculos elementales de teoría cinética se puede hallar una relación analítica para el flujo de átomos sobre una superficie $I_{\hat{n}}$, en función de cantidades macroscópicas del gas atómico (ver apéndice A):

$$I_{\hat{n}} = \frac{\langle |v_i| \rangle \rho_{gas}}{4} \quad (2.17)$$

donde $\langle |v_i| \rangle$ es el promedio de la norma de la velocidad de las partículas del gas (en particular vapor atómico) y ρ_{gas} su densidad.

2.4.2 Tasa de Desorción y tiempo de pegado

Para un átomo, la probabilidad por unidad de tiempo de escapar del potencial de superficie es [33]:

$$\nu_{des} = \nu_0 \exp\left(\frac{-E_d}{kT}\right) \quad (2.18)$$

donde ν_0 es la frecuencia de oscilación asociada a la energía cinética del átomo. La justificación física para esta expresión para la tasa de desorción (también llamada *ley de Arrhenius*), es asumir que el átomo está en el potencial de profundidad E_d en equilibrio termodinámico con la superficie, considerada como un reservorio a temperatura T. Las fluctuaciones termodinámicas de la superficie-reservorio proveen al átomo de la energía necesaria para escapar del potencial con una probabilidad $\propto \exp(-E_d/kT)$.

El tiempo de pegado (o residencia) en la superficie es entonces

$$\tau_s = 1/\nu_{des} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_d}{kT}\right) \quad (2.19)$$

¹también llamada cobertura de átomos en la superficie, por ejemplo cuando los átomos se pega sólo si hay un sitio que este libre en la superficie $f(\theta) = (1 - \theta)$

$\text{con}\tau_0 = 1/\nu_0$.

La *tasa de desorción total* será entonces:

$$\Gamma_{des} = \underline{\chi f}(\theta)\nu_0 \exp\left(\frac{-E_d}{kT}\right) \quad (2.20)$$

donde la línea inferior es utilizada para denotar los parámetros de la desorción ¹. Como se mostrará más adelante en el capítulo 5.1, la cantidad de átomo desorbidos es despreciable en comparación a la cantidad estimada de átomos adsorbidos en las paredes de los poros, por lo que se puede asumir que $\underline{\chi f}(\theta) \approx \text{constante}$, de modo que $\nu_{des} \propto \Gamma_{des}$.

Finalmente, para describir el comportamiento de los átomos en la superficie es esencial tener bien determinados τ y E_d . Otros autores han realizado medidas para sodio Na sobre vidrio de Ghelenite y sobre pyrex, obteniéndose $E_d \approx 1\text{eV}$ y $E_d = (0,71 \pm 0,02)\text{eV}$ respectivamente [11]. También se ha medido para sodio sobre zafiro $E_d = (0,75 \pm 0,025)\text{eV}$ [34]. Para otro alcalino como el Cs sobre pyrex y zafiro se midió $E_d = (0,53 \pm 0,03)\text{eV}$ y $E_d = (0,4 \pm 0,1)\text{eV}$ respectivamente [34].

Puede realizarse una estimación preliminar del tiempo de pegado de los átomos de Rb sobre alúmina, considerando que su E_d es similar a la del Cs sobre zafiro, obteniéndose $\tau \approx 60\mu\text{seg}$. Sin embargo(además del error en el prefactor ν_0) este valor puede fácilmente diferir en un orden de magnitud o más debido a la indeterminación en E_d .

2.5 Desorción de Átomos Inducida por Luz

La desorción de átomos inducida por luz o L.I.A.D. (por su siglas en inglés), es un proceso por el cual los átomos alcalinos son desorbidos de una superficies cuando esta es expuesta a una iluminación de longitud de onda suficientemente corta e intensidades bajas [8] [35]. En la literatura en general se diferencia al LIAD de otros proceso de desorción de superficies inducida por iluminación, dónde la eyección de los átomos es esencialmente por el calentamiento directo de la superficie y las potencias de iluminación utilizadas son altas. El LIAD puede ser visto de forma análoga al efecto foto-eléctrico, considerándolo como un tipo de efecto foto-atómico [11][9], donde la luz provee al átomo directa o indirectamente la energía necesaria para escapar del potencial de superficie. La iluminación, no es necesariamente resonante con la estructura de estados cuánticos de los átomos y su potencia es relativamente baja (1 a 100 mW).

En ausencia de luz, el átomo adsorbido a la superficie adquiere energía de las fluctuaciones térmicas pudiendo escapar del potencial de superficie, por lo que existe un equilibrio entre el proceso de desorción y adsorción de los átomos del gas. La luz

¹por ejemplo cuando los átomos se despegan de la cobertura $\underline{f}(\theta) = \theta$

altera este equilibrio, estableciendo un nuevo régimen donde la tasa neta de adsorción disminuye la cantidad de átomos en la superficie, aumentando por consiguiente la densidad de vapor atómico.

El fenómeno del LIAD ha sido observado en una amplia variedad de superficies. Los estudios sistemáticos comenzaron con los trabajos de Gozzini y sus colaboradores, quienes en 1993 observaron el fenómeno para átomos de sodio adsorbidos a capas finas de poly-dimetilsiloxane PDS [8], en 1994 Meucci también lo observó además para átomos de Rubidio [10]. Incluso Gozzini observó el proceso para moléculas de sodio Na_2 [9]. En estos inicios también Mariotti observó el fenómeno para átomos de Cesio sobre octadimetyl-ciclotetrasiloxane OCT [11]. Previamente a los estudios de LIAD en recubrimientos de PDS, existían reportes de la existencia de LIAD en zafiro [12]. En 1999 Atutov y sus colaboradores [13] observaron y modelaron satisfactoriamente el LIAD con átomos de Rubidio sobre capas de siloxane en donde la difusión de los átomos dentro del polímero¹ juega un rol central. En 2002 Alexandrov y sus colaboradores observaron LIAD en recubrimientos de parafina utilizando un material orgánico distinto al de los polímeros utilizados hasta ese momento [14]. También se ha observado LIAD para films de 4He superfluido [15], en vidrio [4], en acero inoxidable [16], y para átomos de Rb. Es de particular interés para este trabajo mencionar recientes observaciones de LIAD en sílica porosa, o sea, al igual que en este trabajo, en una matriz dieléctrica porosa [17].

La investigación de formas simples de desorción de átomos alcalino en películas de ellos, sobre dieléctricos comenzó sistemáticamente con los trabajos de Hoheisel [36][37] para átomos de sodio sobre cristal de litio fluorado y mica (de forma paralela a los trabajos de Gozzini). En las condiciones habituales de laboratorio, los átomos alcalinos adsorbidos a superficies dieléctricas forman "conglomerados" o *clusters* (del inglés). Dichos (*clusters*), poseen resonancias colectivas del campo electromagnético óptico que producen fuertes aumentos del campo electromagnético en las superficies de los mismos produciendo desorciones no térmicas de los átomos alcalinos. Investigaciones recientes del LIAD de átomos en nanoporos de sílica y vidrio, han mostrado que la formación de conglomerados de átomos en estos materiales porosos es relevante para la dinámica del LIAD [38][39].

La comprensión física del proceso de LIAD es aún limitada, por ejemplo, algunos experimentos muestran que en algunas situaciones la desorción foto-atómica estaría mediada por procesos intermedios de termalización en el potencial de superficie, como discutió Hamers en un recientemente reporte [18]. Mas allá de esto, es amplia su utilización como herramienta en experimentos de física atómica. Por ejemplo, en el cargado de trampas magneto-ópticas de átomos que utilizan celdas de muy alto vacío, donde mediante el LIAD se suministra de manera controlada los átomos a la trampa [40][16]. También se ha utilizado para controlar la densidad de átomos en el corazón de fibras ópticas huecas, de modo de obtener altas densidades de átomos en

¹en este caso recubriendo las paredes interiores de la celda

ese medio confinado [41]. En los últimos años hay un interés creciente en el estudio de LIAD, para su utilización como dispensador de átomos en el montaje de numerosos dispositivos diminutos como giróscopos, magnetómetros, relojes atómicos [19] y condensados de Bose Einstein en micro-chips-atómico [4] [20]. También hay interés desde la Astrofísica en comprender el LIAD, siendo que se ha observado su rol importante en la conformación de las atmósferas de planetas y sus satélites.

2.6 Consideraciones cuantitativas del sistema

2.6.1 Estimaciones sobre el Número de átomos involucrados

Realizaremos una estimación del número de átomos adsorbidos a la superficie de los poros de la alúmina. El diámetro medio de los nanoporos cilíndricos es de 200 nm, su largo es de 60 μm y la densidad de poros en la superficie de la alúmina es del 50 % del área aproximadamente. El número de poros en 1 cm^2 de alúmina es por lo tanto,

$$\frac{\text{N}^\circ \text{ poros}}{\text{cm}^2} = \frac{50\% \text{ de } 1\text{cm}^2}{\text{sección poro}} = \frac{1\text{cm}^2}{\pi(100\text{nm})^2}(0,5) = 1,5 \times 10^9 \text{poros/cm}^2 \quad (2.21)$$

Como el área de la superficie interna del poro $A_{\text{sup-poro}} = \pi (200 \times 10^{-9} \text{ m})(60 \times 10^{-6} \text{ m}) = 3,7 \times 10^{-11} \text{ m}^2$, entonces el área total de las superficies de los poros en 1 cm^2 de alúmina es:

$$\text{Area}_{\text{Tot}}/\text{cm}^2 = (\text{N}^\circ \text{poros}/\text{cm}^2)(\text{Area}_{\text{sup-poro}}) \approx 560\text{cm}^2 \quad (2.22)$$

Se realizó una estimación del área de la superficie ocupada por un átomo de Rb adsorbido, considerando las dimensiones del átomo de Rb en estado sólido. Siendo la densidad de Rb sólido a P.T.N. $\rho \approx 1500 \text{ Kg/m}^3$, y la masa atómica $1,4 \times 10^{-25} \text{ Kg/At}$ ([26]), entonces

$$\frac{\text{desidad Rb}}{\text{masa/átomo de Rb}} = \frac{1500\text{Kg/m}^3}{1,4 \times 10^{-25}\text{Kg/At}} = 1 \times 10^{28} \text{At/m}^3 \quad (2.23)$$

Aplicando proporcionalidad y considerando átomos cúbicos, un átomo de Rb a PTN ocupa un cubo de $4,5 \times 10^{-10} \text{ m}$ de lado. A partir de esto se considerará, que el área aproximada que ocupa un átomo sobre una superficie es una cara del "átomo-cubico"

Entonces, la cantidad de átomos sobre el área de la superficie interna de los poros de 1 cm^2 de alúmina es:

$$\frac{\text{Area}_{\text{poros}}/\text{cm}^2}{\text{Area}_{\text{atom}}} = \frac{560\text{cm}^2}{(4,5 \times 10^{-10}\text{m})^2} \approx 3 \times 10^{17} \text{at/cm}^2 \quad (2.24)$$

Es una estimación grosera de la cantidad de átomos *adsorbibles*, pudiendo este valor aumentar si hubiera adsorción multi-capa o formación de clusters. En el manejo experimental utilizamos unos 2 cm^2 aproximadamente.

Comparando con el orden de magnitud de la variación de átomos en la celda medida experimentalmente (ver expresión 2.11), la cantidad de átomos desorbidos de la alúmina corresponde algunas parte en 10^7 del total de átomos en los poros. De esta manera es razonable asumir que la cantidad de átomos en los poros no varía significativamente por el efecto del LIAD. Además esto es consistente con la suposición hecha en la sección 2.4.2 al asumir que $\nu_{des} \propto \Gamma_{des}$.

2.7 Difusión

La *difusión* es un proceso por el cual la materia de un sistema es transportada de un lugar a otro como consecuencia del movimiento aleatorio de las partículas. De esta forma un sistema físico tiende a homogeneizar la concentración. En el trabajo aquí desarrollado la dinámica de la evolución de la perturbación de la densidad de átomos dentro de los poros será considerada difusiva.

La teoría matemática de la difusión para sustancias isotrópicas esta basada en la hipótesis, de que la tasa de transferencia de una sustancia difundiendo a través de una sección de área unidad es proporcional al gradiente de la concentración en la dirección normal a la sección :

$$J = -D\nabla N \quad (2.25)$$

Esta ecuación es denominada *1^{era}* Ley de Fick, dónde J es la tasa de transferencia por unidad de sección, N es la concentración de la sustancia que se difunde y D es el coeficiente de difusión (que es independiente de la sección unidad y de dimensiones [(distancia)²(tiempo)⁻¹]). El signo negativo se origina porque la difusión ocurre en el sentido opuesto al aumento de la concentración.

Se puede demostrar formalmente que la *1^{era}* Ley de Fick a partir del comportamiento estocástico microscópico de las partículas (ver [42]), lo que muestra formalmente el origen de la difusión .

Introduciendo 2.25 en la ecuación de continuidad $\frac{\partial N}{\partial t} = -\nabla \cdot J$ obtenemos la llamada *2^{da}* Ley de Fick:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -D\nabla^2 N \quad (2.26)$$

correspondiente a la forma diferencial de la ecuación de difusión.

2.7.1 Desplazamiento cuadrático medio

La solución de la ecuación de difusión en una dimensión:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \quad (2.27)$$

considerando todas las partículas inicialmente concentradas en el origen de manera que $N(x, 0) = m\delta(x)$, y que $N(x, t) \rightarrow 0$ cuando $x \rightarrow \pm\infty$ (se puede ver por simple derivación[43]), es:

$$\frac{N(x, t)}{m} = \left(\frac{1}{4\pi Dt}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (2.28)$$

La conservación de las partículas que difunden implica

$$m = \int_{-\infty}^{+\infty} N(x, t) dx \quad (2.29)$$

siendo $P(x, t) \equiv \frac{N(x, t)}{m}$ la probabilidad de encontrar una partícula difundiendo en la posición x a un tiempo t , si la partícula estaba en $x = 0$ para $t = 0$. Su desplazamiento cuadrático medio vale:

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 P(x, t) dx = 2Dt \quad (2.30)$$

2.7.2 Difusión gaseosa y paseo aleatorio

Se considerará el caso simple del paseo aleatorio en una dimensión¹. Una partícula da pasos de longitud l_i hacia la derecha y hacia la izquierda con probabilidad $P_- = P_+ = 1/2$, siendo τ el tiempo entre pasos y la frecuencia de salto $\Gamma = \frac{1}{\tau}$. Por lo tanto si $\Gamma = \text{constante}$, para N pasos en un tiempo t ($N = t/\tau$), el desplazamiento cuadrático promedio está dado por:

$$\langle x^2(N) \rangle = \left\langle \left(\sum l_i \right)^2 \right\rangle = \sum \langle l_i^2 \rangle + \sum \langle l_i l_j \rangle \quad (2.31)$$

siendo que los pasos no están correlacionados

$$\sum \langle l_i l_j \rangle = 0$$

Entonces:

$$\langle x^2(N) \rangle = N \langle l^2 \rangle = \frac{t \langle l^2 \rangle}{\tau} \quad (2.32)$$

considerando $t \gg \tau$ tal que $N \gg 1$ se puede pasar al continuo [44],

$$\langle x^2(N) \rangle \rightarrow \langle x^2(t) \rangle \quad (2.33)$$

y comparando con (2.30) se obtiene

$$D = \frac{\langle l^2 \rangle}{2\tau} \quad (2.34)$$

que es una importante expresión que relaciona el coeficiente de difusión y las cantidades $\langle l^2 \rangle$ y τ de la descripción microscópica del proceso.

Debe notarse que D corresponde a la denominada autodifusión, que es una medida

¹también conocido como *paseo del borracho*

de la movilidad traslacional de las partículas individuales. Por otro lado la difusión definida como la constante de proporcionalidad entre el flujo macroscópico de la partículas y el opuesto del gradiente de la concentración (ver sección 2.7), llamada difusión de transporte, toma en cuenta el movimiento colectivo de las partículas bajo la influencia de un gradiente de la concentración (densidad). Para el caso particular hallado aquí la autodifusión D_s y la difusión de transporte D_t son equivalentes.

2.8 Mecanismos de Transporte

Se expondrán brevemente los posibles mecanismos de transporte en materiales nanoporosos [42].

El denominado flujo gaseoso tiene lugar cuando el camino libre medio de los átomos es menor que el diámetro del poro y las colisiones de las partículas contra las paredes son menos frecuentes que entre ellas, como se muestra en la figura 2.8A.

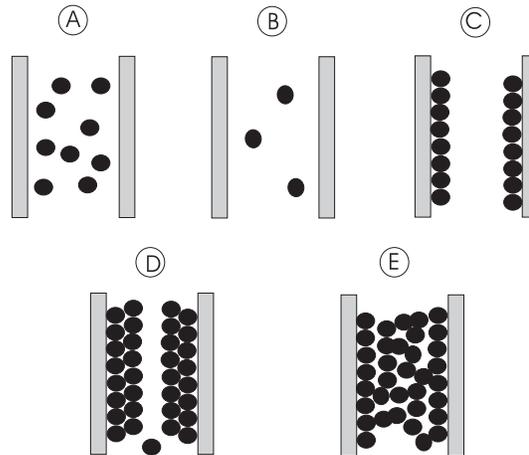


Figura 2.8: principales mecanismos de transporte

El flujo en el régimen de Knudsen se establece cuando el tamaño del poro es pequeño comparado con el libre camino medio de las partículas ¹, de modo que cada partícula evoluciona independientemente de las otras como se ilustra en la figura 2.8B.

Otra posibilidad es que las partículas difundan adsorbidas a la superficie del poro como se muestra en de la figura 2.8C y 2.8D.

Si las partículas que difunden en el poro condensan como se muestra en figura 2.8E, éstas evaporan desde el borde del poro.

Puede entonces existir en principio, una variada gama de posibilidades para los mecanismos de transporte de los átomos de Rubidio en los poros de alúmina. En la situación experimental planteada en este trabajo es esperable que el mecanismo

¹en la literatura se los denomina *flujos de gases rarificados*

de transporte dominante sea el de la difusión en régimen de Knudsen. En este trabajo no será considerada la contribución al transporte originada en la difusión de los átomos adsorvidos sobre la superficie de los poros (ver sección 2.4).

2.8.1 Clasificación de los flujos en fase-Gas

Para la clasificación de los distintos comportamientos del flujo en fase-gas, es físicamente relevante la relación entre λ , *el camino libre promedio* y L , *longitud geométrica característica* (la medida de la dimensión lineal más pequeña del recipiente). Se define:

$$K_n = \frac{\lambda}{L} \quad \text{Número de Knudsen} \quad (2.35)$$

De acuerdo al tamaño de K_n se tiene:

flujo viscoso Cuando $K_n \ll 1$. Domina la interacción entre partículas (en particular para $K_n \approx 10^{-2}$ la hipótesis de continuidad es satisfecha) .

flujo Knudsen Cuando $K_n \gg 1$, las partículas se mueven con una interacción despreciable entre ellas. Corresponde al límite de bajas densidades ó gases rarificados.

flujo de transición Cuando $K_n \approx 1$.

Para el sistema estudiado en este trabajo, L es el diámetro de los poros de la alúmina y λ el libre camino medio de lo átomos del vapor de Rubidio(ver sección 2.3.1). Para las condiciones experimentales de este trabajo se obtiene $K_n \approx 5 \times 10^6$, y por lo tanto la condición del flujo Knudsen es satisfecha.

2.8.2 Coeficiente de Difusión en un poro Cilíndrico

Interesará calcular la autodifusión de los átomos a lo largo del eje del poro, siendo que el vapor atómico en los poros de alúmina se encuentra en primera aproximación en el régimen Knudsen. Para esta situación la autodifusión y la difusión de transporte son equivalentes[45].

La autodifusión de los átomos en el poro cilíndrico estará dada por:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (\Delta l)^2 \rangle}{2t} \quad (2.36)$$

donde $\Delta l = \sum l_n$, y l_n es la distancia axial recorrida por un átomo en el n-ésimo paso entre dos colisiones consecutivas contra las paredes del poro. Las colisiones con las paredes proveen las fuerzas estocásticas que conducen el proceso de difusión. Para el caso de átomos alcalinos que chocan sobre dieléctricos o sobre metales (en particular el mismo metal alcalino en estado sólido), es apropiado considerar que las velocidades incidente y reflejada en las superficie no están correlacionadas. En particular para la situación de los átomos de Rubidio dentro de los poros es adecuada esta suposición. Siendo que el átomo es adsorbido por la superficie y termalizado, cuando es desorbido

lo hace con una velocidad de distribución Lambertiana [46].

Siendo v_y la componente axial de la velocidad de los átomos que salen de la pared del poro, entonces el largo del paso n -ésimo en la dirección del eje será $l_n = v_{y,n}\tau_n$, donde τ_n es el tiempo entre la colisión n y $n + 1$. Entonces, la auto difusión puede expresarse como:

$$D = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\left\langle \left(\sum_{n=1}^N v_{y,n} \tau_n \right)^2 \right\rangle}{2 \left\langle \sum_{n=1}^N \tau_n \right\rangle} \quad (2.37)$$

Considerando que las velocidades en la dirección axial no están correlacionadas entonces $\langle v_{y,n} v_{y,m} \rangle = 0$, para $n \neq m$. Además se puede asumir que $\langle v_{y,n}^2 \rangle$ y τ_n^2 no están correlacionados [45], entonces pasando al continuo se obtiene:

$$D = \frac{\langle v_y^2 \tau^2 \rangle}{2 \langle \tau \rangle} = \frac{\langle l_y^2 \rangle}{2 \langle \tau \rangle} \quad (2.38)$$

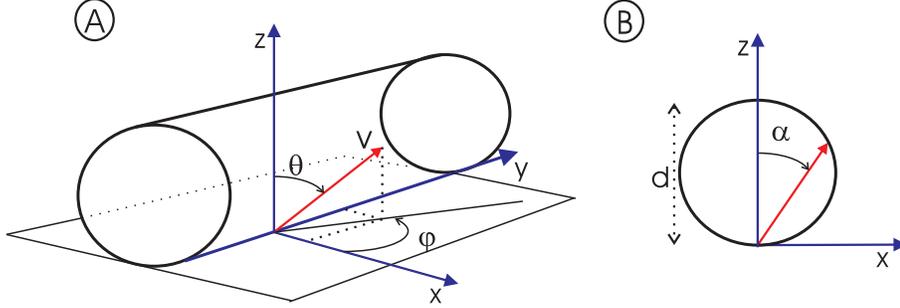


Figura 2.9: (A) Sistema de referencia utilizado en el cálculo (B) corte del plano x-z

Las componentes de la velocidad de salida de un átomo de la pared del poro

$$\text{de la figura 2.9A son: } \begin{cases} v_z = v_T \cos(\theta), & \text{eje z} \\ v_y = v_T \sin(\theta) \cos(\phi), & \text{eje y} \\ v_x = v_T \sin(\theta) \sin(\phi), & \text{eje x} \end{cases} \quad (2.39)$$

Dado que las componentes de la velocidad son independientes, el tiempo de vuelo entre choques estará dado por :

$$\tau = \frac{l_{z,x}}{v_{x,z}} \quad (2.40)$$

donde $v_{x,z}$ es la proyección de la velocidad en el plano x-z, y $l_{z,x}$ es la proyección del paso en el plano x-z, como se muestra en la figura 2.9B, siendo

$$l_{z,x} = d \cos(\alpha) = d \frac{v_{x,z}}{v_T} \quad (2.41)$$

sustituyendo en la ecuación 2.40 se tiene

$$\tau = \frac{d \cos(\theta)}{v_T (\cos^2(\theta) + \sin^2(\theta) \cos^2(\phi))} \quad (2.42)$$

siendo que $l_y = v_y \tau$, introduciendo esta expresión en la ecuación anterior se obtiene:

$$l_y = \frac{d \sin(\theta) \cos(\theta) \sin(\phi)}{(\cos^2(\theta) + \sin^2(\theta) \cos^2(\phi))} \quad (2.43)$$

De esta manera en las ecuaciones 2.42 y 2.43 se tienen las magnitudes estocásticas de la ecuación 2.38.

La distribución espacial de la dirección de la velocidad a la salida de la pared, estará determinada por la *ley del coseno* [46]:

$$P(\Omega)d\Omega = \cos(\theta)d\Omega \quad (2.44)$$

siendo $d\Omega$ el ángulo sólido. La distribución de la velocidad (en módulo) a la salida será [46]:

$$P(v)dv = \frac{1}{2} \left(\frac{m}{k_B T} \right)^2 v^3 \exp\left(-\frac{v^2}{v_{rms}^2}\right) \quad (2.45)$$

donde $v_{rms} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$.
Realizando los promedios se obtiene

$$\langle \tau \rangle = \frac{d}{\langle |v| \rangle} \quad (2.46)$$

$$\langle l_y^2 \rangle = \frac{2}{3} d^2 \quad (2.47)$$

y sustituyendo en la ecuación 2.38 se obtiene:

$$D_K = \frac{d}{3} \bar{v} \quad (2.48)$$

donde $\bar{v} = \langle |v| \rangle$. Comúnmente D_K es denominado coeficiente de difusión Knudsen. A principios del siglo XX Knudsen ya había derivado esta expresión, siguiendo un camino alternativo, para el flujo de un gas rarificado en un capilar cilíndrico asumiendo difusión¹ en las paredes. Posteriormente éste resultado fue generalizado por Smoluchowski, quién consideró que una fracción de las partículas colisionan especularmente con las paredes, sin difundir. Dado que los átomos alcalinos sobre una superficie dieléctrica son en su totalidad termalizados, esta última corrección al coeficiente de difusión D_K será despreciada en nuestro caso.

Debe notarse que en el cálculo, el tiempo considerado entre choques consecutivos τ_n con las paredes del poro, sólo incluye el tiempo de vuelo del átomo. Para el caso de los átomos de Rubidio en los poros de alúmina se espera que exista un tiempo de pegado τ_s no despreciable (ver sección 2.4.2), entonces el coeficiente de difusión será:

$$D = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\left\langle \left(\sum_{n=1}^N l_n \right)^2 \right\rangle}{2 \left\langle \sum_{n=1}^N (\tau_n + \tau_s) \right\rangle} \quad (2.49)$$

¹o sea las partículas se termalizan y pierden memoria sobre su estado anterior

Teniendo en cuenta que $\tau_s/\tau_n \approx \frac{100\mu s}{1ns}$ para las condiciones experimentales de este trabajo se esperara que el coeficiente difusión sea mucho menor al coeficiente de difusión Knudsen y particularmente dominado por el tiempo de pegado τ_s . De 2.43 y 2.38,

$$D = \frac{d^2}{3\tau_s} \quad (2.50)$$

Observe que la ecuación anterior nos permite determinar τ_s a partir de la medida del coeficiente de difusión.

Finalmente debe notarse que el coeficiente de difusión hallado aquí es para poros de largo infinito. Una estimación de la corrección a introducir por considerar un largo finito de poro puede ser obtenida a partir del calculo del coeficiente de difusión para un capilar de largo L en el régimen Knudsen realizado por Pollard y Present [47]. Dichos autores obtienen:

$$D = \frac{1}{3}d \langle v \rangle \left\{ 1 - \frac{3d}{4L} - \left[0,476 + \frac{3}{4} \ln \left(\frac{L}{2d} \right) \right] \frac{d}{2\lambda} \right\} \quad (2.51)$$

Comparando con la ecuación 2.48 la corrección a realizar en D para el largo y diámetro del poro de alúmina es del $\approx 0,2\%$.

Capítulo 3

Montaje Experimental

En este capítulo expondremos de manera detallada el montaje y los procedimientos utilizados para la puesta a punto del experimento. Para una mayor claridad, el montaje fue separado en bloques como muestra la figura 3.1. Dichos bloques son:

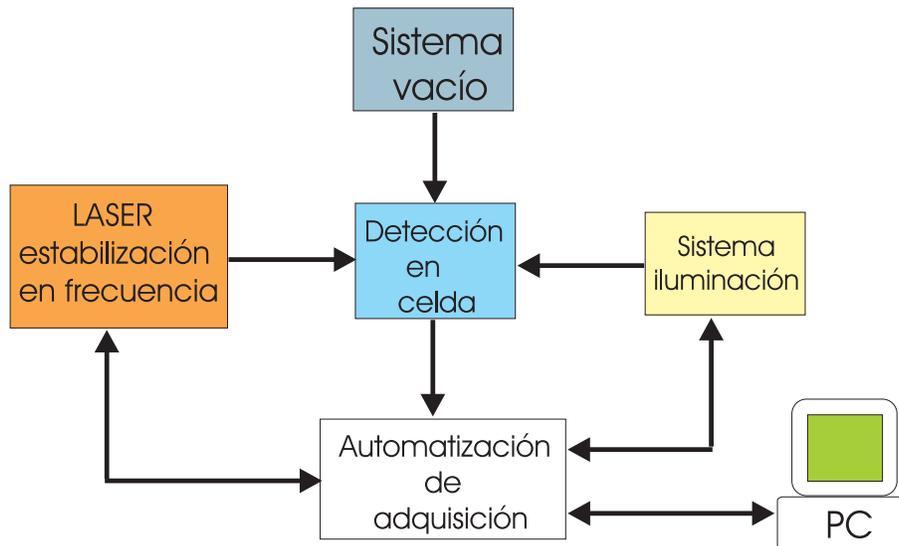


Figura 3.1: *Esquema de bloques*

1. **Sistema de vacío:** En esta parte se describirá el sistema de vacío, y procedimientos utilizados para montar una celda en alto vacío donde se colocan las muestras de alumina porosa, así como el manejo de carga y descarga de átomos de Rb en los poros.
2. **Laser y estabilización en frecuencia:** En este bloque se expone las características del laser utilizado y las técnicas de estabilización en frecuencia.
3. **Sistema de detección:** Este bloque comprende el montaje para la detección de la variación de la densidad de Rb en la celda y las técnica de reducción del ruido de la señal.

4. **Sistema iluminación:** En este bloque se incluyen las características de las fuentes de luz utilizada para el LIAD, su montaje óptico y detalles del manejo.
5. **Monitoreo de temperatura:** Se muestra el detector utilizado y el montaje eléctrico para generar la señal de monitoreo.
6. **Automatización de adquisición:** Se exponen las características de la automatización de la adquisición de los registros y sus limitaciones.

3.1 Vacío

La alúmina porosa se coloca en una celda de cuarzo donde se establece alto vacío. El sistema montado como se muestra en la figura 3.2, permite suministrar átomos al sistema celda-alumina de manera controlada. Consta de dos sistemas de bombeo que operan de manera consecutiva. En una primera etapa una bomba turbo-molecular establece un vacío medio de $(10 \times 10^{-5} - 10 \times 10^{-7})$ Torr. Dicha bomba está conectada al sistema por la válvula (1) mediante uniones para vacío medio. A partir de la válvula (2) todas las conexiones del sistema son de alto vacío selladas por arandelas de cobre estranguladas. En ésta parte del montaje se requieren conexiones de alto vacío para que una segunda bomba (bomba iónica) pueda alcanzar el régimen de alto vacío de 10×10^{-9} Torr.

Para obtener alto vacío en la celda es imprescindible una limpieza minuciosa de todo el sistema, de modo de extraer la mayor cantidad de impurezas de las superficies. Para ello es fundamental el calentamiento del sistema con bombeo simultaneo. Para mejorar el desempeño del bombeo, se coloca el caño que une la válvula (2) con la bomba turbomolecular, en contacto con un reservorio a muy baja temperatura (Nitrógeno líquido). En una primera etapa se enciende la bomba turbo-molecular con las válvulas (3) y (4) cerradas, calentando los caños y válvulas del sistema a unos 150 C^0 , y la celda de vidrio (donde está la alúmina previamente *limpiada*), durante 72 hs aproximadamente. Este calentamiento debe hacerse de manera cuidadosa evitando gradientes de temperatura que puedan provocar roturas en las uniones del sistema, en particular la union cuarzo-metal entre la celda y el sistema de alto vacío. Luego de este calentamiento se llega a un regimen de vacío medio (micro Torr) bien establecido. Se apagan cuidadosamente los calentadores del sistema evitando nuevamente los gradientes de temperatura. Cuando el sistema se ha enfriado se procede a cerrar las válvulas (1) y (2)(la bomba turbo-molecular puede ser apagada entonces), y se enciende la bomba iónica. En ésta configuración la bomba iónica establece un régimen de alto vacío (nano torr) en el sistema en aproximadamente 24 hs. Para suministrar átomos a la celda se abre la válvula (3) y se cierra parcialmente la válvula (4). El proceso de migración de átomos a la celda desde el reservorio puede ser acelerado cerrando la válvula (4) y calentando el reservorio de Rb. Es necesario calentar los caños y la celda un poco mas que el reservorio para evitar la formación de gotas condensadas en las paredes de los mismo. A pesar de la limpieza realizada, las superficies del sistema de vacío pueden seguir desprendiendo impurezas. Para que perdure la calidad del vacío, es conveniente que la bomba iónica (válvula (4)) y válvula del reservorio (válvula (3)) se mantengan abiertas, de manera de mantener

una porción baja de impurezas en relación a la cantidad de átomos que aporta el reservorio.

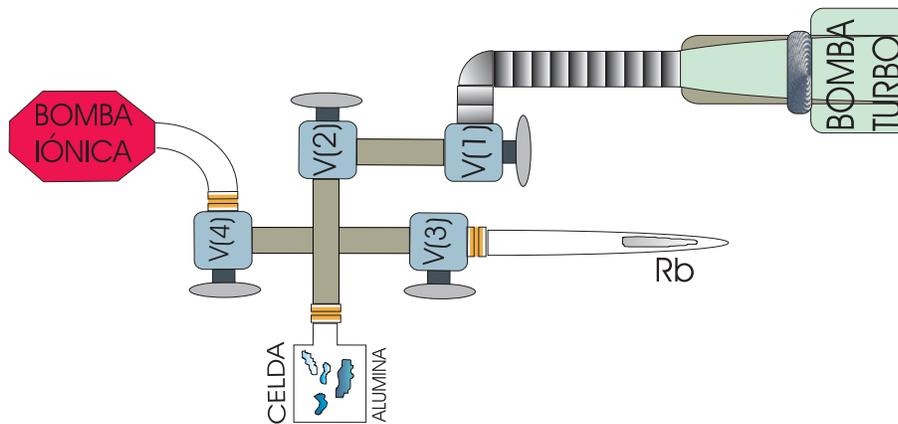


Figura 3.2: Sistema de vacío

3.1.1 Limpieza de la alúmina

La existencia de impurezas dentro de los poros de la alúmina podría alterar la dinámica de los átomos de Rubidio dentro de ellos. Para eliminar la mayor cantidad de impurezas de la alúmina (y en especial de sus poros), antes de colocarla en la celda del sistema de vacío, se la sometió a un proceso de limpieza a alta temperatura.

Se colocó la alúmina porosa en un receptáculo al vacío y se lo calentó a 150°C durante 12 hs, después se elevó la temperatura a 300°C y se calentó durante 36 hs. Finalmente el receptáculo tenía una presión de $0,7 \mu\text{Torr}$.

3.2 Laser y estabilización en frecuencia

En la figura 3.3 se muestra el esquema de montaje del laser y su estabilización en frecuencia. Inicialmente el laser pasa por un aislador óptico y luego se divide en un divisor **BS1**, donde un haz es utilizado para detectar los átomos en la celda de alto vacío, y el otro es nuevamente dividido en **BS2**. Una componente es introducida en una cavidad *Fabry Perot* que permite monitorear el espectro del láser y en particular su funcionamiento monomodo. La otra componente va hacia el montaje de absorción saturada, que se utiliza para generar la señal que tratada electrónicamente corrige la frecuencia del laser, estabilizándolo en una frecuencia atómica(absolute) elegida convenientemente.

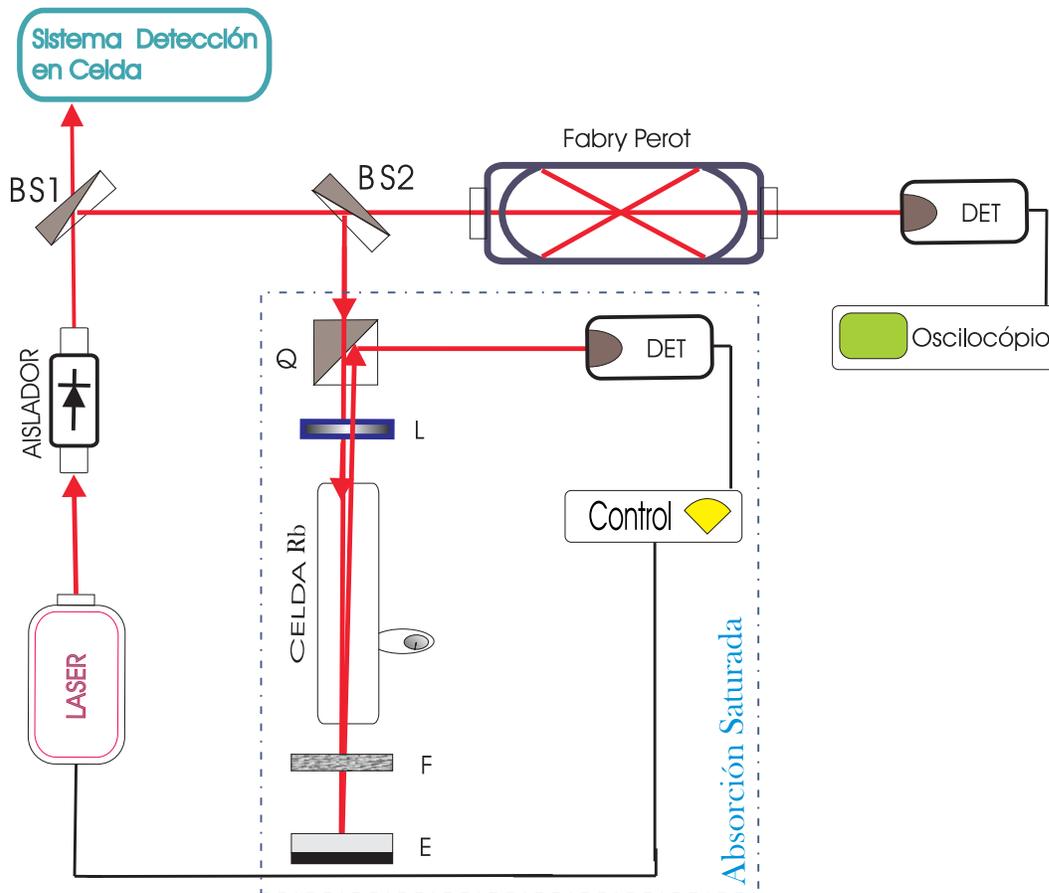


Figura 3.3: Esquema del sistema de control y monitoreo del láser

3.2.1 Láser

El láser utilizado es un láser de semiconductor de cavidad extendida con la configuración tipo Littrow. Como se observa en la figura 3.4 la cavidad tipo Littrow consta, por un lado del láser-semiconductor y a continuación una lente para colimar el haz que genera el láser. Este incide en el extremo opuesto sobre una red de difracción. El primer orden de difracción de la red forma una cavidad con el láser-semiconductor, que puede ser sintonizada girando la red. La red está pegada a un brazo mecánico que puede girarse eléctricamente mediante una cerámica piezoeléctrica. El ajuste de la base permite ubicar la red de manera que la cavidad esté en resonancia con el modo del láser-semiconductor libre. La cavidad reduce el ancho espectral del láser libre (de unos 30 MHz) hasta un entorno de $\Delta\nu \approx 1\text{MHz}$.

Para sintonizar el láser se gira la red, aplicando un voltaje apropiado en la cerámica piezoeléctrica. Este tipo de cavidad permite una sintonía del láser de forma continua. En particular el láser utilizado en el experimento trabaja en la línea D2 del Rubidio con un escaneo continuo de la longitud de onda de 25GHz.

Además, siendo que la sintonía del láser es muy sensible a la temperatura, todo el sistema está montado sobre un sistema de control de temperatura que funciona ter-

moeléctricamente por efecto Peltier.

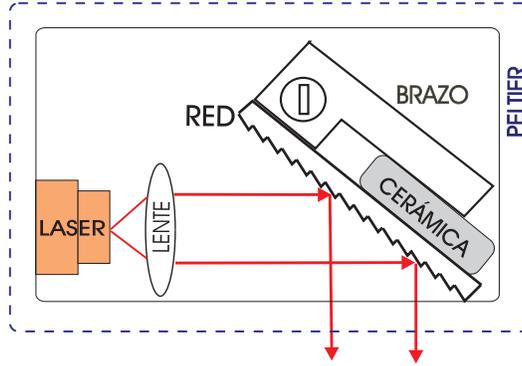


Figura 3.4: *Cavidad del láser tipo Littrow*

3.2.2 Absorción saturada

Es una conocida técnica de espectroscopía que permite anular el efecto Doppler [27], y así obtener una señal espectroscópica mas estrecha (mayor resolución). Para su realización, se debe saturar una muestra atómica con un haz fuerte y sondearla con un haz débil de misma frecuencia y contrapropagante. De esta manera en el perfil Doppler de absorción aparecen resonancias correspondientes a las transiciones atómicas hiperfinas [27].

En la figura 3.3 se expone el montaje compacto utilizado. El haz reflejado en el separador **BS2** pasa a través del cubo polarizador **Q**, luego pasa a través de una lámina cuarto de onda **L** propagando en la muestra atómica. Su reflejo contrapropagante es atenuado por un filtro neutro **F**. El haz retroreflejado al pasar nuevamente por la lámina cuarto de onda **L** gira u polarización 90° respecto a la polarización incidente y es reflejado por el cubo polarizador **Q**. La señal detectada es utilizada por el sistema de control de frecuencia del laser.

3.2.3 Control

La señal de absorción saturada I_t transmitida por la muestra atómica (probe), es derivada electrónicamente para generar una señal de error que permite estabilizar la frecuencia del laser actuando sobre la cerámica piezoeléctrica.

Se describirá sucintamente como se genera la señal de error. Al introducir una modulación sinusoidal en la corriente del laser, de amplitud A pequeña y frecuencia Ω del orden de los kHz , la frecuencia óptica del laser se puede expresar:

$$I_t(\omega) = I_t(\omega_0) + \left. \frac{dI_t}{d\omega} \right|_{\omega_0} \Delta\omega + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2I_t}{d\omega^2} \right|_{\omega_0} \Delta\omega^2 + \dots \quad (3.1)$$

$$\Delta\omega = \omega - \omega_0 = A \sin(\Omega t) \quad (3.2)$$

Siendo que A es muy pequeño, la aproximación a primer orden es:

$$I_t(\omega) = I_t(\omega_0) + \left. \frac{dI_t}{d\omega} \right|_{\omega_0} A \sin(\Omega t) \quad (3.3)$$

Por otro lado la absorción atómica α está relacionada con la intensidad transmitida por la siguiente ecuación,

$$\frac{d\alpha}{d\omega} = -\frac{1}{I_0 L} \frac{dI_t}{d\omega}(\omega) \quad (3.4)$$

siendo I_0 la intensidad inicial incidente en la muestra atómica, y L la distancia recorrida por el haz en el medio atómico. Sustituyendo expresión 3.4 en la ecuación 3.3 se obtiene:

$$I_t(\omega) = I_t(\omega_0) + I_0 L \left. \frac{d\alpha}{d\omega} \right|_{\omega_0} A \sin(\Omega t) \quad (3.5)$$

3.5 es la expresión de la señal detectada por el fotodiodo. Usando el lock-in, se puede filtrar la componente Ω de las frecuencias que forman la señal realizando una detección sincrónica a la frecuencia Ω . Como observamos de la ecuación 3.5, la señal modulada es proporcional a la derivada de la absorción (saturada en este caso). Como la derivada del pico de absorción es una estructura funcional que pasa por cero a la frecuencia de la transición atómica, puede ser utilizada como una señal de error por el sistema de control. Esta señal de error es realimentada en el piezoeléctrico de sintonía del laser cerrando el lazo de control.

3.3 Sistema de Detección del LIAD

Como se mostró en la sección 2.3, en el régimen de *Absorción Lineal* el coeficiente de absorción¹ α de la luz laser es proporcional a la densidad ρ de vapor de Rb. Para estar en este régimen debe haber densidades relativamente bajas (como las del vapor de Rb en las condiciones experimentales) e intensidades suficientemente débiles para no saturar. De ser necesario se utilizan filtros para atenuar el laser.

Para mejorar la sensibilidad de la detección de la absorción lineal, se aumenta el recorrido del laser en la celda como se muestra en la figura 3.5. El haz pasa seis veces por la celda. Este es un punto delicado para la calidad de las medidas. Debido a que el ángulo formado por haces incidente y reflejado en los espejos es pequeño, se producen interferencias, que ante cualquier cambio en la posición de los espejos introducen ruido interferométrico. Es conveniente solidarizar mecánicamente a una misma pieza los espejos **E1** y **E2**, y además reforzar el soporte mecánico que los sostiene. Esta configuración del sistema mejora su sensibilidad, pero lo hace mas vulnerable a vibraciones del entorno.

¹siendo $\tilde{\alpha}(\omega) = \alpha(\omega)z$ es el coeficiente de absorción por el recorrido en la celda

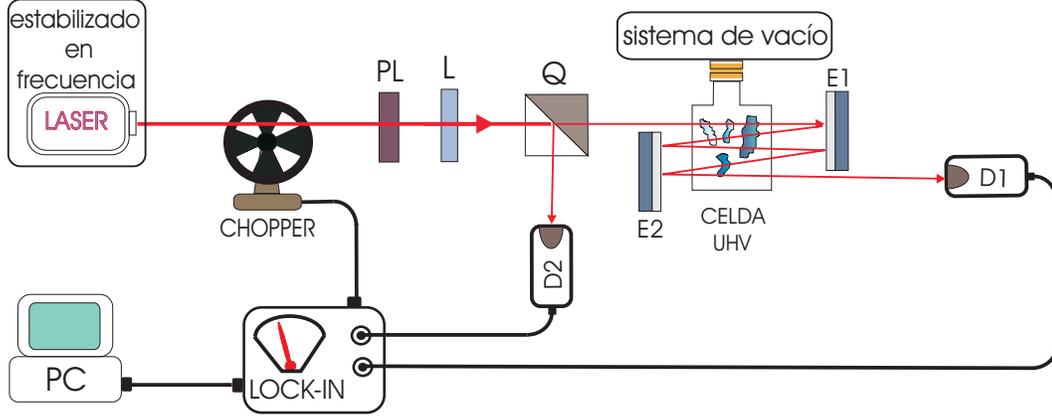


Figura 3.5: Detección en la celda

Para medir pequeñas variaciones en la *Absorción Lineal* (o sea en la densidad de átomos en la celda) con una gran sensibilidad, fue necesario eliminar la mayor cantidad posible de ruido en la señal. Para eliminar el ruido introducido en la intensidad del láser $I + \Delta I$, se implementó un sistema de *Detección Balanceado* como se muestra en la figura 3.5. Para ello se coloca un polarizador lineal PL y luego una lámina de media onda L que permite balancear las componentes de la polarización en los ejes de un cubo polarizador C, separando las componentes vertical y horizontal del haz polarizado. Una de las componentes pasa por la celda y va al detector **D1**, y la otra va directamente al detector **D2**. Las intensidades medidas en **D1** y **D2** son :

$$\begin{cases} I_1 = \left(\frac{I}{2} + \frac{\Delta I}{2}\right) e^{-\tilde{\alpha}(\omega)}, & \text{intensidad en D1;} \\ I_2 = \frac{I}{2} + \frac{\Delta I}{2}, & \text{intensidad en D2.} \end{cases} \quad (3.6)$$

donde $e^{-\tilde{\alpha}(\omega)}$ es la absorción del láser por el vapor de Rubidio en la celda, y $\tilde{\alpha}(\omega) = \beta\rho z$ en el régimen lineal (ver sección 2.3). En las condiciones experimentales de este trabajo $\tilde{\alpha}(\omega)$ es pequeño, y se puede considerar:

$$e^{-\tilde{\alpha}(\omega)} \sim 1 - \tilde{\alpha}(\omega) = 1 - \beta\rho z \quad (3.7)$$

considerando esta relación en la ecuación 3.6 y teniendo en cuenta que $\Delta I \ll I$,

$$I_1 = \frac{I}{2} + \frac{\Delta I}{2} - \tilde{\alpha} \frac{I}{2} \quad (3.8)$$

Para eliminar el ruido que puede ser comparable a la medida de absorción $\tilde{\alpha}I \sim \Delta I$, se realiza la resta de las señales detectadas, obteniéndose:

$$I_1 - I_2 = I \frac{\tilde{\alpha}}{2} + \frac{\tilde{\alpha}}{2} \Delta I \approx \frac{I}{2} \tilde{\alpha} \quad (3.9)$$

Utilizando la relación:

$$\frac{(I_1 - I_2)(t)}{(I_1 - I_2)(0)} = \frac{\rho(t)}{\rho_0} \quad (3.10)$$

se determina la variación de la densidad relativa en la celda. Para determinar ρ_0 se procede de igual forma que en la sección 2.3.

Para balancear las intensidades recibidas por **D1** y **D2** de manera que sean iguales, se ajusta cuidadosamente la lamina de media onda anulándose la señal de la resta. Una pequeña variación en la absorción lineal del haz que pasa por la celda producirá un desbalanceo de la señal detectada.

Los detectores **D1** y **D2** son fotodiodos con una una amplificación electrónica idéntica. De esta manera cuando se restan las señales se elimina parcialmente el ruido en intensidad del laser dentro del ancho de banda de los detectores (*DC* a algunos kHz)¹.

Para filtrar (parcialmente) el ruido de alta frecuencia del sistema, se utiliza una técnica de detección sincrónica. Mediante un chopper se modula a un frecuencia conocida f_0 (≈ 1 kHz) la intensidad del haz laser que pasa por la celda y con un lock-in se filtra la señal por fuera de del intervalo $(f_0 - 1/2t_{int}, f_0 + 1/2t_{int})$, siendo t_{int} el tiempo de integración de la señal que realiza el *lock-in*. En general se trabajó con $t_{int} \sim 300$ ms, por lo que el ancho espectral del ruido detectado, es de algunos Hz.

3.4 Sistema de Iluminación

Como fuente de luz del sistema de iluminación se utilizaron LED de alta potencia. Esta elección se debe a su estrecho rango espectral, lo que asegura una iluminación con un color bien definido, y a la alta focalización de su potencia que permite ubicar una intensidad de luz relativamente alta sobre la reducida superficie del sistema alúmina-celada. Para homogeneizar y ubicar el spot de luz sobre el sistema, se implementa un montaje óptico como se ve en la figura 3.6. Una lente convergente y un espejo permiten focalizar la potencia lumínica del LED de potencia sobre los trozos de alúmina. La fuente de voltaje que enciende el LED es activada de manera controlada por el PC de adquisición de datos.

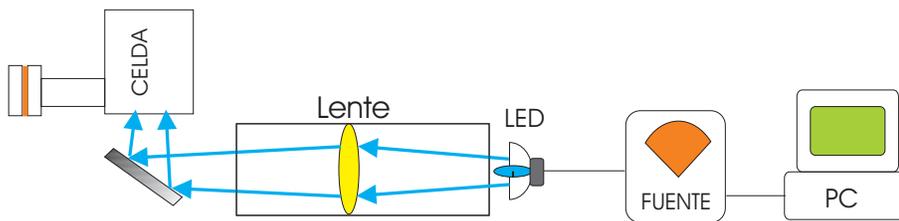


Figura 3.6: *Esquema del sistema de control y monitoreo del laser*

La intensidad producida por el sistema en el plano imagen de la lente, fue calibrada en función de la corriente que pasa por el LED². La medida de intensidad de iluminación producida por el sistema sobre la alúmina se hizo de manera indirecta, midiendo la intensidad de luz sobre el plano imagen, sin espejo. Esto puede introducir

¹la señal por fuera de este ancho de banda claro está es filtrada

²esta calibración depende del color del LED

un pequeño error sistemático debido a la colocación del espejo, como pérdidas por reflexión o error en la distancia de ubicación. Por otro lado la alineación de la fuente con la lente debió realizarse con mucho cuidado, ya que un pequeño desvío del plano paralelo a la lente corre el spot del eje óptico reflejado por el espejo, y disminuye la cantidad de luz que llega a al alúmina, siendo que el área del spot es similar al área total de la alúmina.

Otro elemento importante del montaje óptico se muestra esquemáticamente en la figura 3.6. Un tubo cubre el camino de la luz para evitar que ésta se introduzca en el sistema de detección, y o en el sistema de control del laser, perjudicando su estabilidad. Adicionalmente se utilizan telas negras para mejorar la cobertura.

3.5 Monitoreo de Temperatura.

Implementamos un control de temperatura sobre la celda mediante un termistor que nos permite medir variaciones de la vigésima de grado. Él termistor ésta en contacto térmico con la celda mediante una pasta que mejora el contacto térmico. El termistor integra un puente de Wheatstone, permitiendo traducir el cambio en su resistividad en una variación de tensión. Dicha tensión es amplificada electrónicamente por un operacional como se puede ver en la figura 3.7.

Un punto delicado de la electrónica es tener una referencia estable de voltaje. Para

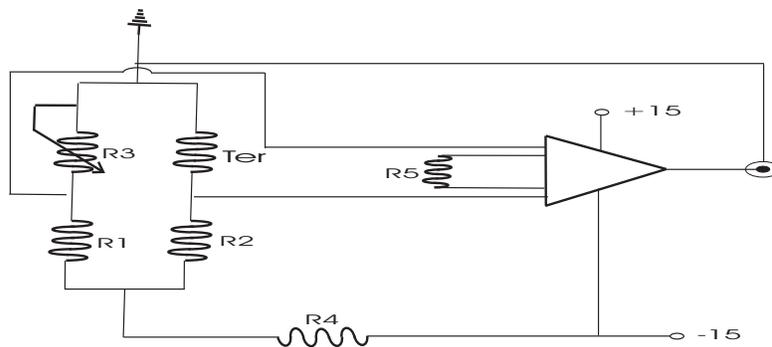


Figura 3.7: Esquema de amplificación del voltaje que pasa por el Termistor

ello se utilizó un diodo zener con estabilización térmica.

La señal de voltaje generada por el dispositivo, es adquirida por la computadora durante una medida, de modo de conservar un registro de la temperatura de la celda.

3.6 Automatización de la adquisición.

La automatización se realiza mediante un PC que genera una señal digital (0 1), que activa de forma programada el encendido y apagado de la fuente de luz LED. Simultáneamente el PC adquiere la señal de absorción en la celda proveniente del

sistema de detección y la señal de voltaje del registro de temperatura. Después de cada registro, es conveniente chequear la frecuencia de funcionamiento del laser. Habitualmente para tiempos largos de funcionamiento, el laser cambia a una frecuencia atómica contigua donde el lazo de control continúa cerrado, provocando un error (salto) en la medida de absorción. Por ello es crítico el control sistemático del lazo de estabilización del laser previo a cada registro. Esta puesta a punto del laser es un procedimiento que puede demorar algunos minutos (1 – 5 min) por lo que el tiempo entre registros posee esta incertidumbre¹.

¹debe tenerse en cuenta que los registros duran aproximadamente 20 min

Capítulo 4

Observaciones y Resultados Experimentales

En este capítulo se expondrán las principales observaciones experimentales, pasando revista cualitativamente a la respuesta del sistema para distintas condiciones físicas. Se realizará además una primera descripción cuantitativa de la dinámica observada para la densidad de átomos.

4.1 Observaciones Preliminares

Luego que el sistema de vacío es puesto a punto, como se desarrolló en la sección 3.1, los átomos comienzan a migrar desde el reservorio hasta la celda donde se encuentra la alúmina. Para poder observar una densidad del vapor de átomos suficientemente grande como para ser registrada por el sistema de detección¹ debe esperarse al menos 24 hs. Este proceso es lento debido a que todas las paredes del sistema de vacío están limpias y por lo tanto adsorben átomos. Además, para obtener una señal de LIAD suficientemente grande, debe permanecer la alúmina en contacto con el vapor de Rb al menos unas 72hs (a temperatura ambiente).

A las 48h de exposición al vapor de Rb, la alúmina comienza a adquirir una col-

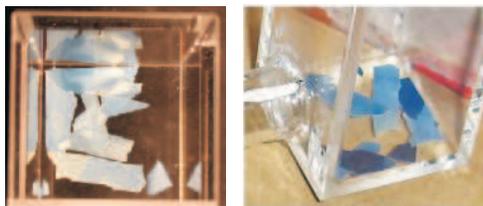


Figura 4.1: *Imagen del color azulado adquirido por la alúmina*

oración azulada como se puede ver en la figura 4.1. Esta coloración se incrementa más y más con el transcurso del tiempo, hasta observarse incluso para algunos trozos de alúmina un color azul muy intenso.

¹1-10% de absorción en la señal

Se observan diferentes tonalidades de azul para distintos trozos de alúmina. Esto podría deberse a que algunos trozos de alúmina están apoyados sobre el *fondo* de los poros y otros sobre la *entrada* (ver sección 2.1). Por otro lado esta coloración puede ser totalmente revertida, adquiriendo la alúmina su color blanco, cerrando el reservorio, abriendo totalmente la bomba iónica y esperando varios días, o iluminándola con luz durante aproximadamente unas 12 hs. Incluso si iluminamos un trozo de alúmina azulada con un haz de luz de sección reducida, por ejemplo un laser, sobre el lugar (spot) donde incide el haz queda blanco, manteniendo el resto su color azulado.

De esta manera la coloración provee una indicación cualitativa de la cantidad de átomos cargados en la alúmina capaces de ser desorbidos.

Por otro lado la reversibilidad del proceso nos indica en principio la ausencia de reacciones químicas de los átomos de Rb con la alúmina¹.

Recientemente se ha reportado una coloración similar para el caso de átomos de Rb en sílica porosa [39].

4.2 Variación temporal de la desorción de átomos con Luz no resonante

En esta sección nos centramos en describir de forma cualitativa la variación temporal de la densidad del vapor atómico al iluminar la alúmina.

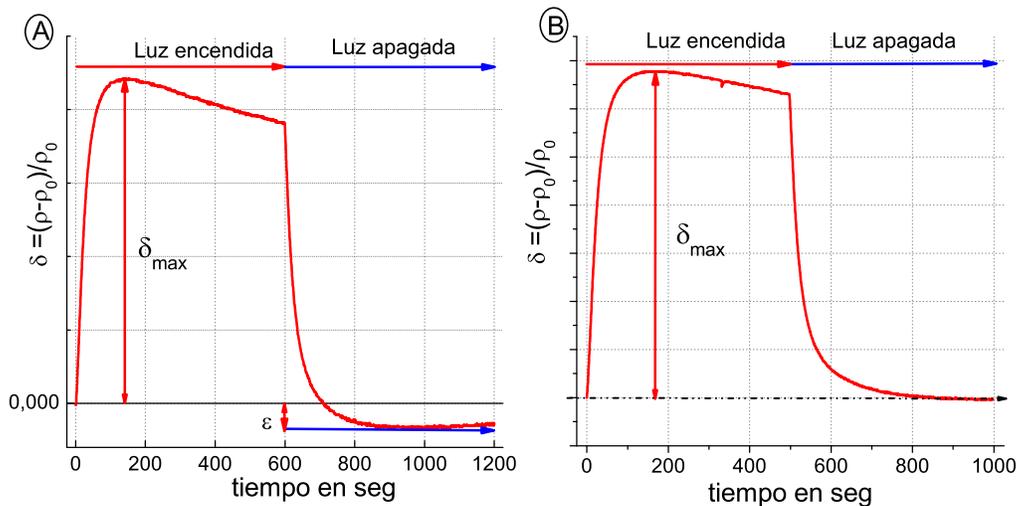


Figura 4.2: Evolución temporal de la densidad de átomos en la celda con Intensidad $I = 50 \text{ mW}$. En (A) $\lambda = 617 \text{ nm}$, en (B) $\lambda = 455 \text{ nm}$

¹si las hay, las energías involucradas son muy débiles

Para caracterizar la evolución de la densidad utilizaremos la variación de la densidad relativa $\delta(t) \equiv (\rho(t) - \rho_0)/\rho_0$. En la figura 4.2 se muestran dos registros típicos de la variación de $\delta(t)$ en la celda de alto vacío para iluminación no resonante con las transiciones atómicas del Rb. Cuando se enciende la luz se observa un aumento de la densidad de átomos, hasta alcanzar un máximo δ_{max} , para luego descender asintóticamente hacia un nuevo valor de regimen con luz encendida. Luego al apagar la luz, la densidad desciende (con una tasa característica similar al proceso de desorción) hacia el valor de equilibrio con luz apagada.

La forma de la variación de la densidad cuando se enciende la luz, indicaría la existencia de dos procesos donde participan los átomos. Uno de ellos debido a la desorción de los átomos de la alumina¹ y otro correspondiente a la evolución hacia el equilibrio para las nuevas condiciones del sistema (con luz encendida). En la figura 4.2 (A) y (B) se puede observar una asimetría en los procesos de subida y bajada.

Cuando se apaga la luz el proceso de disminución de la densidad presenta distintas características, en algunos casos la densidad desciende asintóticamente hacia el valor de densidad original, como se observa en la figura 4.2(B). En otros, como se muestra en la misma figura 4.2(A), la densidad desciende ϵ por debajo de la densidad de equilibrio inicial del sistema ($t = 0$).

Otra característica del proceso de variación de la densidad atómica que aparece sis-

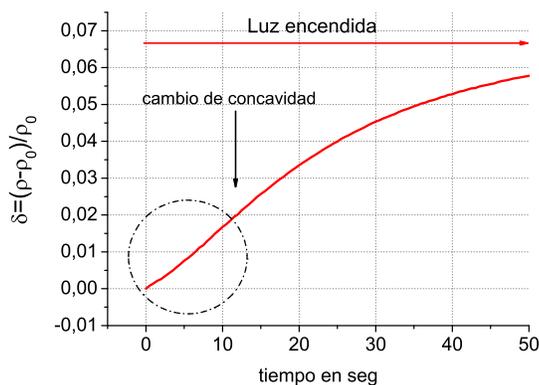


Figura 4.3: *Detalle de la evolución inicial de la densidad de átomos*

temáticamente en todas las medidas, se muestra en la fig 4.3. Inicialmente la densidad parece incrementarse linealmente (o incluso cuadráticamente) pero rápidamente cambia a un crecimiento con concavidad negativa. El tiempo característico en que se observa este comportamiento es menor a los 10 seg, que es pequeño comparado con la duración temporal de los registros. Por ello en una primera aproximación dicha respuesta no será considerada.

En general para las medidas realizadas, el máximo del incremento de densidad de vapor atómico δ_{max} se situó entorno a los 150 seg., estando dicha ubicación presu-

¹la desorción de átomos por las paredes de la celda son descartadas en 4.7

blemente determinada por la competencia de los dos mecanismos, salida de átomos de la alúmina y relajación del sistema.

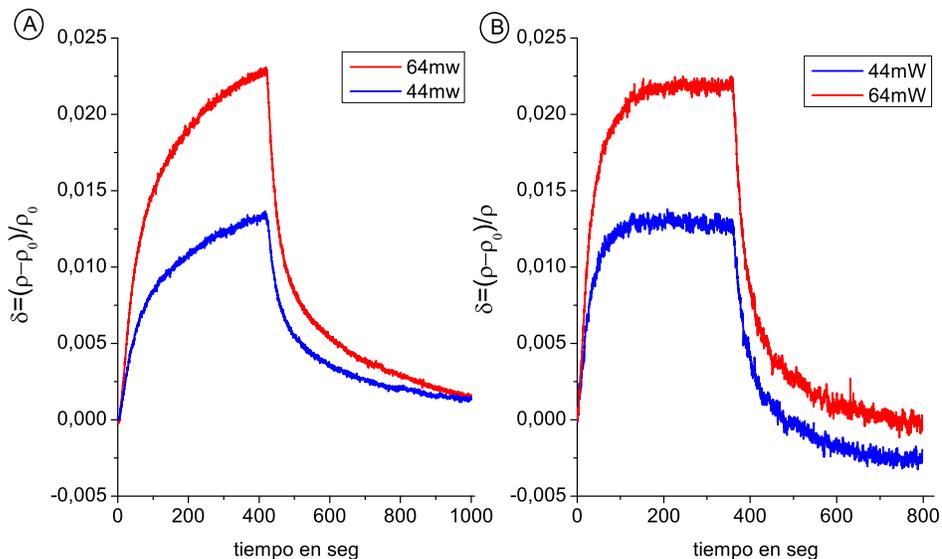


Figura 4.4: Variación de $\delta(t)$ con la intensidad de iluminación de longitud de onda $\lambda = 455\text{nm}$. (A) y (B) corresponden a tandas de registros en distintas condiciones de preparación del montaje experimental

Por otro lado, además de las formas características expuestas para la dinámica de la variación de la densidad, se observan diversos comportamientos dependiendo de la preparación y puesta a punto del sistema de vacío, así como el cargado de átomos en la alúmina. En la figura 4.4 (A) y (B) se muestran dos tandas de registros realizados en distintos días, donde las condiciones del montaje experimental (tiempo de cargado de átomos en la alúmina y temperatura ambiente) eran en principio idénticas. Comparando (A) y (B) se pueden ver diferencias en las formas de la variación de la densidad, para las mismas intensidades y longitud de onda de iluminación. De esta manera queda de manifiesto la variabilidad de la respuesta del sistema.

Es particularmente importante destacar que en una misma serie de medidas, la variación en la magnitud y la forma de los registros cambia con la intensidad de la iluminación sobre la alúmina. El cambio en la forma se observa más claramente entre las medidas de mayor y menor intensidad de cada serie. Para mostrar con mayor claridad este cambio, en la figura 4.5 (A) y (B) se superponen los registros normalizados de medidas con distintas intensidades de iluminación, correspondientes a una misma tanda de registros. De esta forma se observan diferentes tasas en el incremento y decaimiento de $\delta(t)$, para distintas intensidades de iluminación. Además de la dependencia con la intensidad de la iluminación, $\delta(t)$ también depende

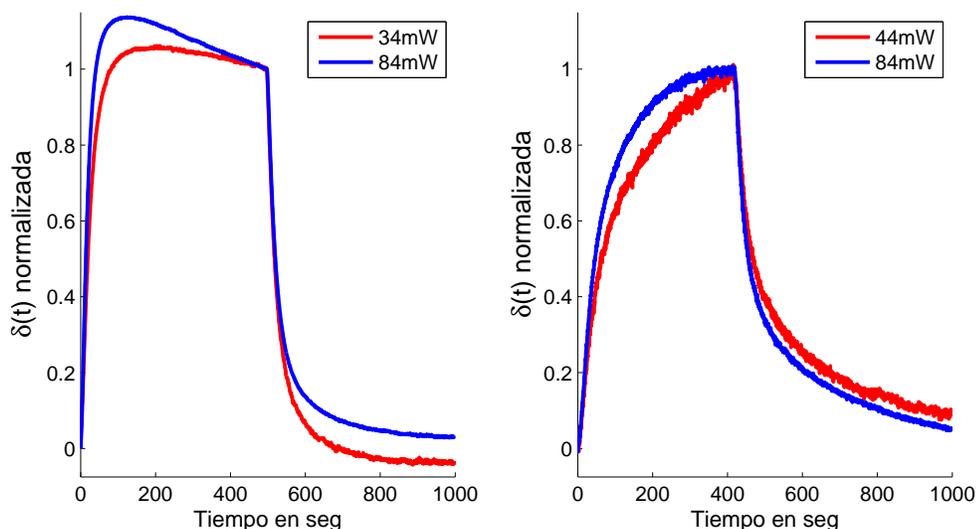


Figura 4.5: $\delta(t)$ normalizada para registros con distintas intensidades. (A) y (B) corresponden distintas tandas de medidas

de la longitud de onda.

En las secciones 4.4, 4.5 y 4.6 se profundizará cuantitativamente sobre estas observaciones.

4.3 El problema de la historia del sistema

En la figura 4.6 se grafica la amplitud máxima δ_{max} de la variación de la densidad de vapor de Rb, para registros realizados de manera sucesiva intercalando longitudes de onda azul, rojo, y verde (en ese orden) y para una misma intensidad de luz (50mW). En los registros se ilumina la alúmina durante 600s y se deja de iluminar 900s (1500s todo el registro). Entre registros hay aproximadamente unos 100seg. de retraso para la puesta a punto del montaje experimental (ver sección 3.6).

Como se puede observar en la gráfica, la serie de ciclos sucesivos de iluminación de la alúmina provoca una disminución de δ_{max} .

De los ajustes lineales realizados a los valores experimentales de la figura 4.6, se observa una disminución de δ_{max} , con una variación que depende de la longitud de onda de la iluminación. En primera aproximación la variación Δ_{color} puede ser considerada lineal y definida por:

$$\Delta_{color} \equiv \frac{\delta_{max}(\text{medida}_i) - \delta_{max}(\text{medida}_j)}{\text{medida}_i - \text{medida}_j}$$

Debe notarse, que ésta disminución incluye el efecto de todos ciclos de iluminación previos, incluyendo la acción acumulada de los tres colores. Luego de quince medidas (iluminaciones) la disminución de δ_{max} es menor al 25 % (como máximo para el

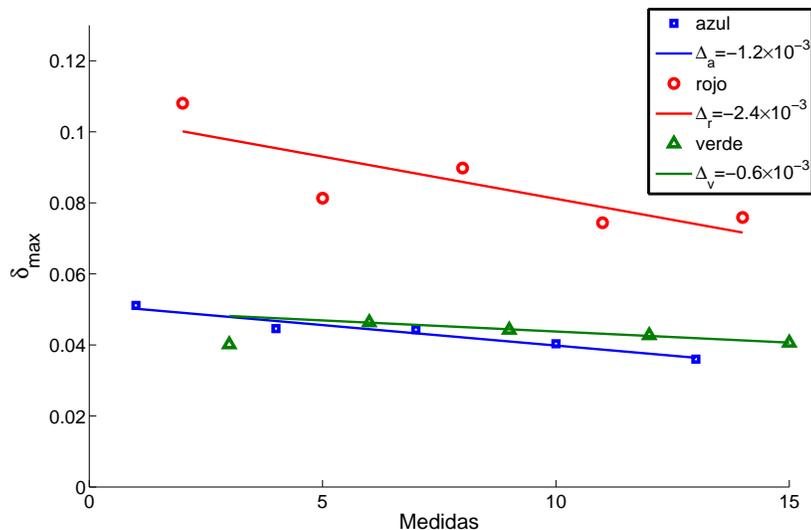


Figura 4.6: Evolución de δ_{max} con intensidad de iluminación $I=50mW$.

color rojo).

Algunos reportes sobre suministro de átomos por LIAD con recubrimientos de parafina recientemente publicados [14] [19] observan este fenómeno.

Aunque este proceso de degradación debe ser tenido en cuenta y corregido dependiendo de la historia del sistema, es relativamente pequeño en comparación a la variación δ_{max} con el incremento de la intensidad de la iluminación.

4.4 Dependencia de la variación de la densidad relativa máxima con la Intensidad de Iluminación

El aspecto relevante de la dependencia de la variación máxima de la densidad de vapor atómico δ_{max} con la intensidad de iluminación, se muestra en la figura 4.7. Aquí se ha graficado la amplitud de desorción para registros experimentales sucesivos, donde la iluminación sobre la alúmina es de 140 seg. y posteriormente aproximadamente unos 600 seg. sin luz. Las medidas se realizaron incrementando la intensidad de iluminación sucesivamente. Se puede observar una dependencia lineal hasta intensidades de iluminación de 74 mW, a partir de la cual comienza un apartamiento de la dependencia lineal. En la figura 4.8 se grafica δ_{max} con la intensidad pero para los registros realizados en un orden decreciente de la intensidad de iluminación. Como puede observarse comparando las figuras 4.7 y 4.8, el apartamiento de la dependencia lineal depende de la historia de la iluminación sobre el sistema alúmina-celda. Los comportamientos observados del apartamiento de la relación lineal en ambas situaciones, indican la aparición de un decrecimiento de la eficiencia del proceso de desorción por iluminación¹ a partir de ciertas intensidades de iluminación del sistema

¹también podemos referirnos a esto como disminución de la eficiencia del LIAD

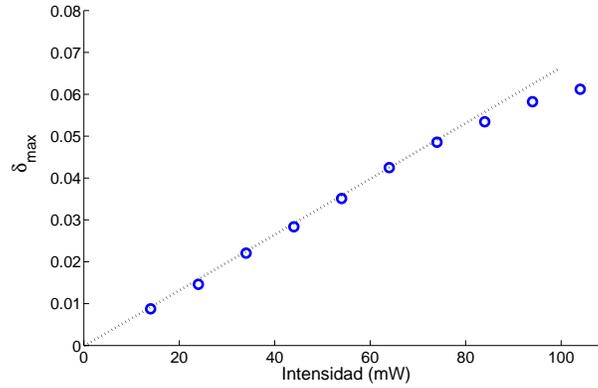


Figura 4.7: Evolución de δ_{max} para medidas realizadas incrementando la intensidad de iluminación.

alúmina-celda.

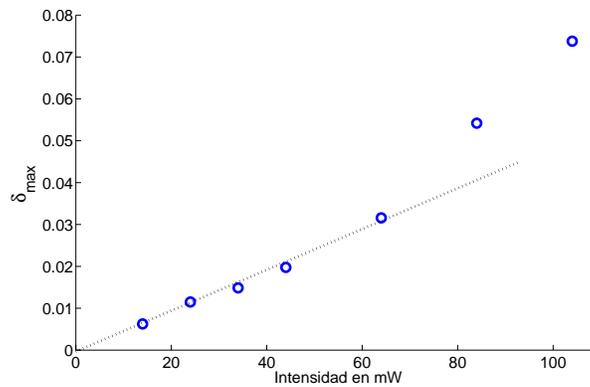


Figura 4.8: Evolución de δ_{max} para medidas realizadas decreciendo la intensidad de iluminación.

En la figura 4.9 se grafica la amplitud de desorción para registros experimentales sucesivos, donde la iluminación sobre la alúmina es de 500 seg. y posteriormente aproximadamente unos 900 seg. Las medidas fueron realizadas sucesivamente intercalando los colores de la luz en orden verde, rojo y azul, para una misma intensidad; y sucesivamente incrementando la intensidad de la luz para la siguiente tanda de registros (en el mismo orden verde-rojo-azul). Si se realizaran las medidas de manera independiente para cada color, la variación de δ_{max} con la intensidad estaría influenciadas por efecto de la *historia* del sistema y se dificultaría la comparación de la evolución de δ_{max} con la intensidad para los distintos colores. Por otro lado, el procedimiento utilizado de intercalar los colores de iluminación permite estudiar la variación relativa de δ_{max} entre los distintos colores. Pero debe quedar claro que el efecto de la *historia* no es eliminado, ya que es intrínseco al proceso mismo de

medida (iluminación).

En la figura 4.9 se puede observar una dependencia aproximadamente lineal de la

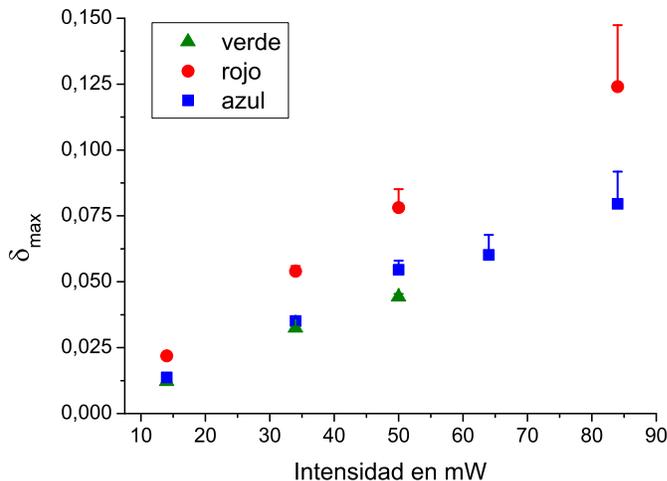


Figura 4.9: *Evolución temporal de la densidad de átomos en el poro*

amplitud. Para intensidades altas aparece un apartamiento en la dependencia lineal (en el caso de iluminación azul y roja).

Teniendo en cuenta la disminución de eficiencia del LIAD por la historia de iluminación sobre sistema, puede ser corregida la evolución de δ_{max} con la intensidad de iluminación I .

Como observamos en la figura 4.6 para una intensidad fija I_0 la relación de δ_{max} entre tandas de registros sucesivas ($i - 1$) e (i) puede ser descrita por:

$$\delta_{max}(i)_{I_0} = \Delta_{color}(I_0) + \delta_{max}(i - 1)_{I_0}$$

Siendo $\Delta_{color}(I_0)$ la variación de δ_{max} para una intensidad, para color y tiempo de iluminación dados.

Para realizar la corrección de la degradación *histórica* de la alúmina cuando variamos la intensidad, debe considerarse la tasa $\Delta_{color}(I_i)$ correspondiente a cada intensidad de iluminación del registro i -ésimo, siendo esta en principio proporcional a la intensidad¹: $\Delta_{color}(I) = \left(\frac{\Delta_{color}(I_0)}{I_0}\right) I$

El efecto de degradación *histórica* sobre δ_{max} es acumulativo, por ello para hallar su corrección $\Delta\delta_{hist}(I_i)$, se realiza mediante la relación de recurrencia

$$\Delta\delta_{hist}(I_i) = \Delta_{color}(I_{i-1}) + \Delta\delta_{hist}(I_{i-1})$$

Como se observa en la figura 4.9 la corrección es mayor, en el caso de la luz roja que provoca la degradación mayor. Al final la corrección corresponde al 18% de la

¹esta es una primera aproximación consecuente en que para intensidades nulas no hay efecto de la historia

amplitud. Sin embargo como se observa en la figura 4.9, la corrección solo altera significativamente el comportamiento físico de la amplitud de desorción para las intensidades altas. Por lo que se puede despreciar el efecto de historia del sistema en primera aproximación.

Finalmente comparando la figura 4.9 con 4.7, debe notarse que el apartamiento de la linealidad se produce para una intensidad menor. Esto indicaría que la pérdida de eficiencia del LIAD depende del tiempo de iluminación o sea de la energía recibida por el sistema alúmina celda.

4.5 Dependencia de la amplitud de desorción de átomos con la longitud de onda

En la figura 4.10 se consideran los datos experimentales de la figura 4.9 con su corrección histórica, y se realiza para cada color un ajuste lineal de δ_{max} en función del flujo de fotones.

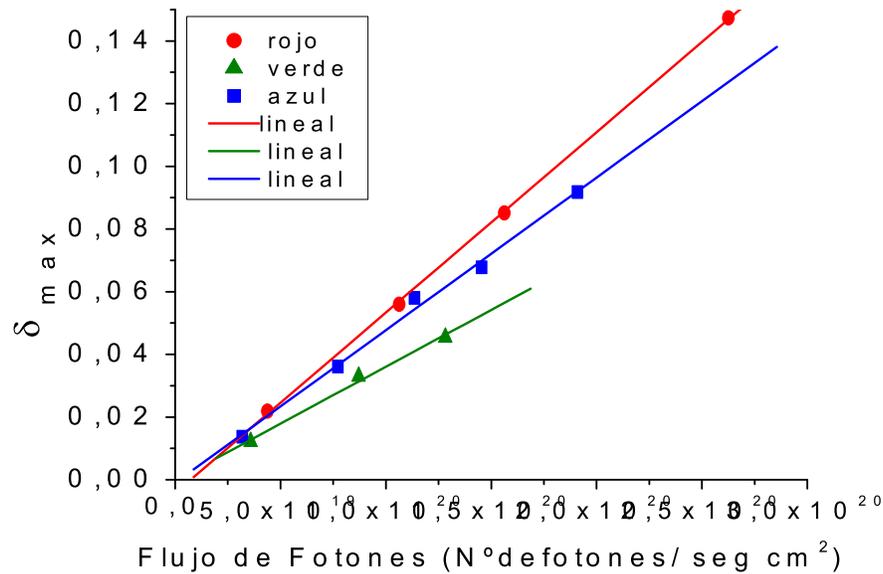


Figura 4.10: Dependencia de la amplitud de desorción con el flujo de fotones

La pendiente de los ajustes lineales determina la eficiencia en la desorción de átomos (eficiencia del LIAD):

$$\alpha \equiv \frac{\delta_{max}}{\text{Flujo} - \text{fotones}} \quad (4.1)$$

considerando la variación relativa de la eficiencia del LIAD

$$\frac{\alpha_{rojo}}{\alpha_{azul}} = 1,2$$

$$\frac{\alpha_{verde}}{\alpha_{azul}} = 0,7$$

Como se puede observar la eficiencia es mayor para el azul que para el caso del verde como podría esperarse de distintos reportes hechos del fenómeno de LIAD [13]. Sin embargo, con luz roja la eficiencia es mayor a la de la luz azul. Además, para el caso expuesto en la sección 4.3, con una misma intensidad constante de 50 mW, ocurre que δ_{max} es mayor para el color verde que para el azul ¹.

4.6 Tasas de la evolución temporal de la desorción

Como hemos observado en la sección 4.2, la variación de la densidad de vapor de Rb en la celda presenta dos tiempos característicos claramente diferenciados, uno debido a la desorción o adsorción según prendemos o apagamos la luz, y otro mas lento correspondiente a la relajación del sistema. De esta manera es natural proponer en primera aproximación un modelo fenomenológico con la forma analítica:

$$\delta(t) = A - B \exp(-t/\tau_1) - C \exp(-t/\tau_2) \quad (4.2)$$

Como se observa en la figura 4.11 se puede ajustar los registros experimentales con

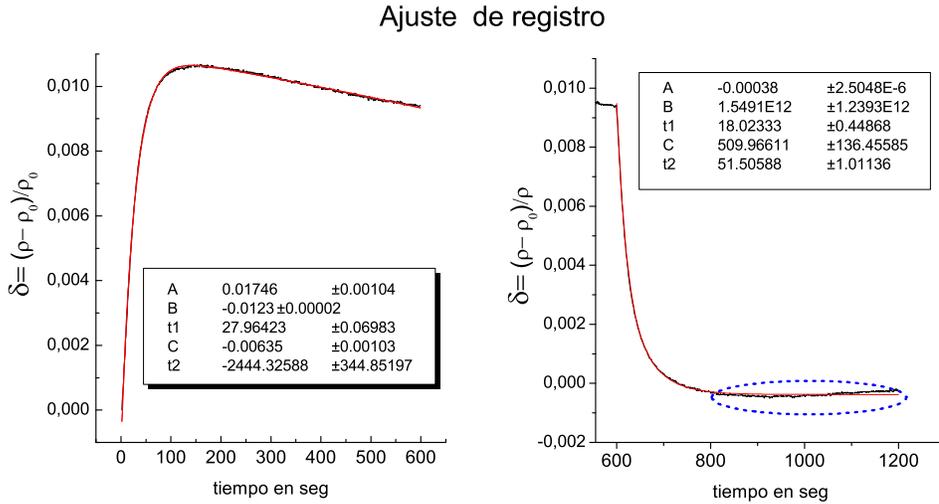


Figura 4.11: (A) y (B) ajuste de la subida y la bajada respectivamente de un registro

¹en este caso el orden en el proceso de iluminación fue azul-rojo-verde, a diferencia del orden verde-rojo-azul utilizado en las medidias donde se varió la intensidad de iluminación

este modelo de forma satisfactoria. Se denomina τ_1 al tiempo característico del proceso rápido, y τ_2 al tiempo característico del proceso lento.

Debemos notar que aunque la calidad del ajuste sea satisfactoria para los τ_1 (tiempos cortos), no lo es totalmente para los τ_2 (tiempos largos) involucrados en la relajación. Los τ_2 son del orden $10^2 - 10^3$ seg por lo que los registros son relativamente cortos para realizar satisfactoriamente el ajuste. Además en la situación en que no hay luz, τ_2 es incluso mayor a estos ordenes y para algunos registros la forma funcional no parece ajustarse correctamente como se muestra en la figura 4.11. En la figura 4.12 se grafican los τ_1 de las medidas expuestas en sección 4.3. En la figura 4.12 (B) se grafica τ_1 correspondiente a la iluminación encendida y se observa que los tiempos no varían de manera significativa con la historia, siendo su desviación menor al 1%. Esta invariancia en la dinámica del sistema para una misma intensidad de iluminación, indicaría la existencia de un proceso físico que fija la tasa de desorción. Los τ_1 sin

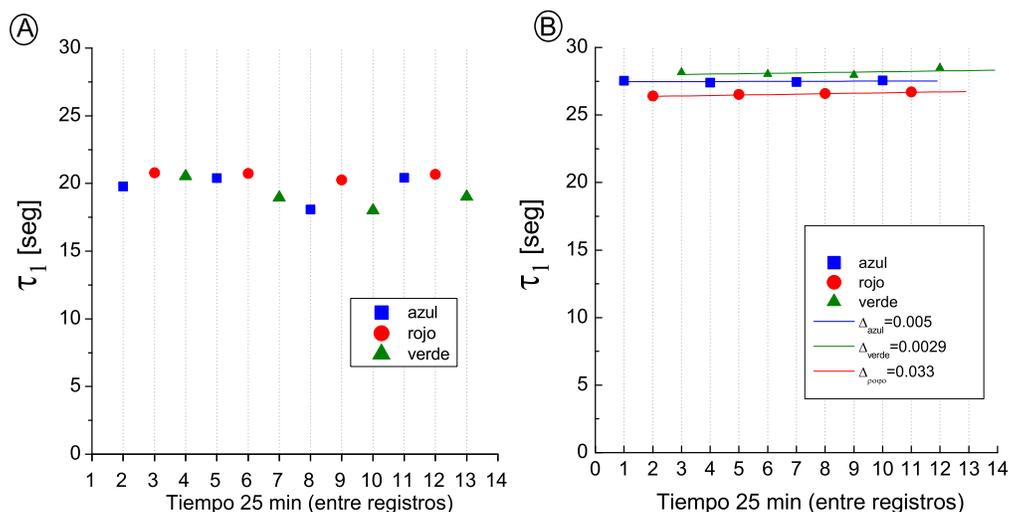


Figura 4.12: En (A) y (B) se grafica la dependencia de τ_1 con la historia para $I_0 = 50mW$, para la iluminación apagada y encendida respectivamente.

luz son graficados en la figura 4.12 (A), donde podemos observar que son menores a los τ_1 con luz, en concordancia con las observaciones de la asimetría en los registros comentada en la sección 4.2. En este caso no se puede establecer una correlación clara entre los colores. Como mostramos en la figura 4.11 para el caso sin luz el ajuste es de peor calidad (debido a los grandes tiempos de relajación), por lo que en este caso es presumible una mayor incertidumbre en los ajustes, y por lo tanto mayor error en τ_1 .

Para el caso en que se varió la intensidad expuesto en la figura 4.9, el cambio en τ_1 depende del color de iluminación, como se muestra en la figura 4.13, donde en primera aproximación se realizó un ajuste lineal. A medida que la intensidad de

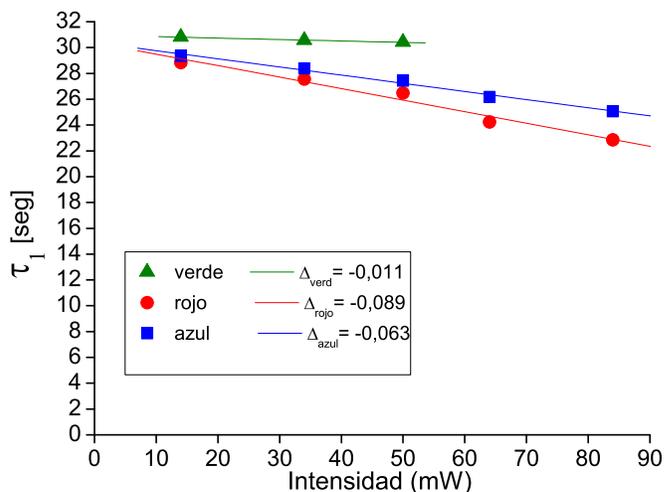


Figura 4.13: Dependencia de τ_1 con la intensidad de iluminación.

iluminación aumenta, las tasas $\tau_{color}(I)$ disminuyen, se observa una dependencia de τ_1 con el color de la iluminación, siendo el proceso *mas rápido* (menor τ_1) para los colores que presentan mayor eficiencia en el proceso de desorción.

4.7 Consideraciones sobre la observación de LIAD

Como se ha observado para las condiciones experimentales de este trabajo, la desorción de átomos es relativamente pequeña, con variaciones de la densidad del vapor atómico entre 2% y 14%. Por lo que debe tenerse cuidado y considerar no solo los átomos que provienen de la alúmina sino también aquellos desorbidos de las paredes de la celda. Una primera consideración es que la celda utilizada es de alta calidad óptica y no posee porosidades donde los átomos penetren y deba tenerse en cuenta su difusión. Por ello, si la celda esta adecuadamente limpia de impurezas, se puede asumir que al iluminarla, el vapor atómico adquiere su nuevo valor de equilibrio en un tiempo del orden del tiempo de pegado τ (modificado por la iluminación).

Para el caso de metales alcalinos sobre dieléctricos los tiempos medidos reportados son $\approx 140 - 1400 \mu\text{seg}$. [34][32] muy inferior a los tiempos característicos de decenas de segundos de los transitorios de la densidad del vapor atómico medidos. En particular, cuando se ilumina el sistema celda-alúmina habría un escalón instantáneo en la densidad de vapor atómico sobre el cual evolucionaría la densidad debida a los átomos provenientes de la alúmina.

Comparando el área de la celda, de 28cm^2 y el área estimada de los poros de $1,1 \times 10^3\text{cm}^2$, se ve que la celda representa menos del 2,5% del área de los poros,

esto permite inferir que la cantidad de átomos que proveerá la alúmina es mucho mayor que aquellos provenientes de las paredes de la celda.

Para probar que la contribución al LIAD de los átomos adsorbidos a las paredes de la celda es despreciable, respecto a la de los átomos de la alúmina, se intentó detectar LIAD en la celda de alto vacío sin alúmina. Se procedió de la misma manera que con el experimento con alúmina (ver 3.1). Se intentó observar LIAD para distintas densidades de Rubidio con una fuente de luz térmica (incandescente) potente 500mW (lámpara de mercurio de 75 W) y se observó una variación en la densidad de vapor de Rb menor al 1%. Para una fuente de luz en el espectro ultravioleta no se observó cambio detectable en la densidad. Posteriormente se realizó el experimento con la alúmina en la celda de alto vacío, utilizando la misma fuente térmica (lámpara de mercurio de 75 W), detectando una variación máxima de la densidad de vapor de Rb superior al 100%. Entonces la desorción de átomos de las paredes de la celda es de orden del 1% menor a los provenientes de la alúmina y no consideraremos su contribución.

Capítulo 5

Modelo Teórico

En este capítulo se expondrá una representación del sistema, donde se considerará un modelo teórico unidimensional para la descripción de la dinámica de los átomos. Se estimarán los valores de los parámetros relevantes del modelo y se hallarán algunas soluciones analíticas del modelo en límites físicos relevantes. Finalmente se realizará la solución numérica del modelo, y su comparación cualitativa con los registros experimentales.

5.1 Modelo Teórico

El modelo que se desarrollará, prosigue las ideas del trabajo de Atutov y sus colaboradores [13], quienes para estudiar el LIAD de átomos de Rb en una celda con un recubrimiento de siloxane, consideraron un modelo donde los átomos difunden unidimensionalmente en el recubrimiento de una celda. Como se mostrará, la propuesta aquí desarrollada posee la ventaja de tener el coeficiente de difusión directamente asociado al tiempo de pegado de los átomos en las paredes de los poros (parámetro que es modulado por la luz). De esta manera, se establece una conexión del coeficiente de difusión con los procesos microscópicos de adsorción y desorción de los átomos en las superficies dieléctricas. Otro mérito del modelo es que posee menor cantidad de parámetros a determinar.

Siendo que los poros de la alumina son prácticamente idénticos, y considerando que la densidad dentro de la celda de alto vacío es homogénea¹, se pueden tomar porciones idénticas del volumen de la celda de alto vacío *asociados* a cada uno de los poros, y de esta manera representar el sistema como se muestra en la figura 5.1. En el esquema se muestra el poro (cerrado en el fondo) acoplado a la celda *asociada*, en cuya interface existe un flujo de átomos \mathbf{J} y la celda *asociada* esta conectada a un componente de relajación, que representa al sistema de vacío que impone al sistema una tasa γ de retorno al equilibrio.

¹a un tiempo dado cualquier elemento de volumen de la celda tiene la misma densidad

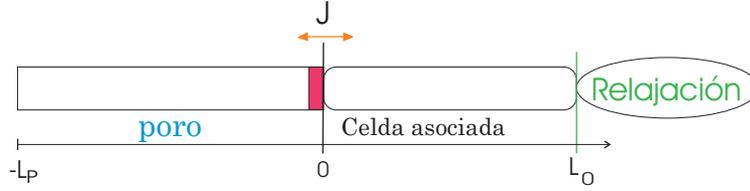


Figura 5.1: *Modelo unidimensional del sistema físico.*

El modelo toma en cuenta el confinamiento de los átomos dentro del poro y asume que difunden unidimensionalmente en él. Entonces la dinámica de los átomos dentro de los poros esta dada por la ecuación de difusión:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \quad (5.1)$$

Siendo D el coeficiente de difusión de transporte de los átomos y $N(x, t)$ la densidad lineal de átomos en el poro.

Considerando continuidad en los extremos del poro:

$$J + \frac{\partial N}{\partial x} = 0$$

Se obtienen las condiciones de borde:

$$\begin{cases} -D \frac{\partial N}{\partial x} \Big|_{x=0} = \mathbf{J}, & ; \\ -\frac{\partial N}{\partial x} \Big|_{x=-L_{Poro}} = 0, & . \end{cases} \quad (5.2)$$

El flujo de átomos en la interface celda-alumina consta de dos componentes físicamente distinguibles :

$$\mathbf{J} = J^+ + J^- \quad (5.3)$$

siendo $J^- = -\beta n$, el flujo de átomos desde la celda sobre la sección de la interface, con β la velocidad de reentrada de los átomos al poro.

Por otro lado se considerará que el flujo de salida de los átomos del poro J^+ es consecuencia del comportamiento microscópico de los átomos asociado a su autodifusión en el borde del poro. Teniendo en cuenta que la autodifusión de los átomos es consecuencia macroscópica de su paseo aleatorio (ver sección 2.7), se considerará que los átomos situados en el extremo del poro, contra la interface, evolucionan de la forma siguiente. Siendo $l = \langle \Delta x_n \rangle$ el largo medio del paso del paseo aleatorio de los átomos, todos los átomos que estén situados dentro de un intervalo de largo l en el borde del poro tendrán igual probabilidad $P_{paso}(\pm) = \frac{1}{2}$ de salir o de entrar al poro, como se muestra en la figura 5.2.

Se puede estimar $N^o_{at-borde}(t)$, el número de átomos situados en el extremo del poro de ancho l en un instante dado de tiempo, por $\approx [N(0, t)l]$, cuando l es pequeño en comparación con el largo del poro L_{Poro} y $N(x, t)$ varía suavemente. Los átomos darán un paso de largo medio l hacia adentro ó hacia afuera con igual probabilidad

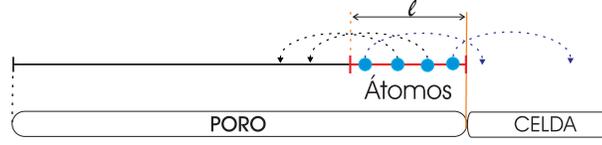


Figura 5.2: Modelo de la dinámica de los átomos en el borde.

y con una tasa $\frac{1}{\tau}$, siendo τ correspondiente al tiempo medio entre pasos. Entonces el flujo de salida de átomos estará dado por la ecuación:

$$J^+ = N^o_{at-borde}(t) \times P_{paso}(+) \times (tasa_{paso}) = [N(0, t)l] \frac{1}{2} \frac{1}{\tau} \quad (5.4)$$

Considerando la expresión para el coeficiente de autodifusión hallada en sección 2.7 :

$$\tilde{D} = \frac{\langle l^2 \rangle}{2\tau}$$

donde τ es el tiempo medio entre pasos. Considerando el largo medio del paso $l \cong l_{rms} = \sqrt{\langle l^2 \rangle}$, se tiene una expresión para la tasa de salida de los átomos:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\tilde{D}}{l^2} \quad (5.5)$$

sustituyendo 5.5 en 5.4 se obtiene la expresión:

$$J^+ = N(0, t) \frac{\tilde{D}}{l} \quad (5.6)$$

Finalmente, siendo que el coeficiente de difusión de transporte estará dominado por el límite Knudsen¹, se considerará que $\tilde{D} \approx D$.

La variación de los átomos en la celda está dada por la tasa de relajación γ_0 que actúa sobre al gas de átomos y el flujo \mathbf{J} de átomos del poro ($[N^o \text{ átomos}]/[\text{tiempo}]$):

$$\frac{d\mathbf{N}_{at}}{dt} = \mathbf{J} - \gamma_0(\mathbf{N}_{gas} - \mathbf{N}_{gas-eq}) \quad (5.7)$$

Donde \mathbf{N}_{at} es la cantidad de átomos en la celda. Los átomos en la celda están en vuelo o pegados en la superficie² \bar{A} de la celda característica.

$$\mathbf{N}_{at} = \mathbf{N}_{gas} + \mathbf{N}_{sup} \quad (5.8)$$

El número de átomos en la superficie está determinado por el flujo de átomos sobre la superficie (ver apéndice A) y el tiempo promedio de pegado $\bar{\tau}_s$ siendo.

$$\mathbf{N}_{sup} = \frac{\mathbf{N}_{gas}}{V_{cel}} \beta \bar{\tau}_s \bar{A} \quad (5.9)$$

¹en el capítulo de discusión se profundizará sobre esta aproximación

²es una superficie que representa de manera ponderada la superficie de la celda de cuarzo y la superficie de la alumina exterior a los poros

donde el volumen de la celda asociada $V_{cel} = L_0 \times a$, siendo a la sección de la celda asociada (que es igual a la sección del poro) y L_0 su longitud. Sustituyendo 5.9 en 5.8 se obtiene:

$$\mathbf{N}_{at} = \mathbf{N}_{gas} \left(1 + \frac{\beta \bar{A}}{L_0 a} \bar{\tau}_s \right) \quad (5.10)$$

e introduciendo en 5.7 resulta

$$\frac{d\mathbf{N}_{gas}}{dt} \left\{ 1 + \frac{\beta \bar{A}}{L_0 a} \bar{\tau}_s \right\} = \mathbf{J} - \gamma_0 (\mathbf{N}_{gas} - \mathbf{N}_{gas-eq}) \quad (5.11)$$

siendo $n = \mathbf{N}_{gas}/L_0$ la densidad lineal de átomos en la celda, y n_0 la densidad de equilibrio

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\mathbf{J}}{L_0 \left\{ 1 + \frac{\beta \bar{A}}{L_0 a} \bar{\tau}_s \right\}} - \frac{\gamma_0}{\left\{ 1 + \frac{\beta \bar{A}}{L_0 a} \bar{\tau}_s \right\}} (n - n_0) \quad (5.12)$$

Por otro lado, siendo que el LIAD es un efecto fotoatómico (ver sección 2.5), es razonable suponer que el tiempo de pegado $\bar{\tau}_s$ de los átomos a una superficie que se ilumina, será un promedio del tiempo de pegado τ_{sni} , de los átomos que no interaccionan con los fotones, y el tiempo de pegado τ_{si} de los que si lo hacen. Explícitamente estará dado por la ecuación:

$$\bar{\tau}_s = \frac{N_{ni}\tau_{sni} + N_i\tau_{si}}{N} \quad (5.13)$$

Siendo N_i la cantidad de átomos que interaccionan con fotones, N_{ni} la cantidad de átomos que no interaccionan con los fotones, y $N = N_i + N_{ni}$ la cantidad total de átomos. Considerando P_{ni} la probabilidad de un átomo de no ver un fotón, se tiene $N_i = (1 - P_{ni})N$ y $N_{ni} = P_{ni}N$ entonces:

$$\bar{\tau}_s = \tau_{si} + (\tau_{sni} - \tau_{si})P_{ni} \quad (5.14)$$

Suponiendo que la probabilidad de un átomo de ver un fotón es proporcional a la intensidad (el factor de proporcionalidad depende de la longitud de onda del campo), se puede escribir $(1 - P_{ni}) = \eta I$ y sustituyendo en la expresión anterior se obtiene:

$$\bar{\tau}_s = \tau_{sni} \left(1 + \left(\frac{\tau_{si}}{\tau_{sni}} - 1 \right) \eta I \right) = \tau_{sni} (1 - \kappa I) \quad (5.15)$$

con,

$$\kappa = \eta \left(1 - \frac{\tau_{si}}{\tau_{sni}} \right) \quad (5.16)$$

Debe notarse que esta ecuación fue deducida de manera independiente del tipo de superficie. En particular es aplicable para la superficie \bar{A} exterior a los poros.

Introduciendo ahora, 5.15 en 5.12 se obtiene:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\mathbf{J}}{L_c(1-\sigma I)} - \frac{\gamma}{1-\sigma I}(n - n_0) \quad (5.17)$$

siendo

$$Lc = L_0 + \beta \frac{\bar{A}}{a} \tilde{\tau}_{sni} \quad (5.18)$$

la longitud característica de la celda asociada que ven los átomos, y se define $\gamma = \frac{\gamma_0 L_0}{Lc}$ como la tasa efectiva de relajación, donde se incluye la relajación provocada por la adsorción a la superficie de la alumina externa a los poros y a la superficie de la celda. Por último:

$$\sigma = \frac{\tilde{\kappa}}{\left(1 + \frac{L_0 a}{\beta A \tilde{\tau}_{sni}}\right)} \quad (5.19)$$

es la magnitud que caracteriza la variación lineal con la intensidad de Lc y γ como consecuencia de la variación del tiempo de pegado en las superficie exterior a los poros. Se notó $\tilde{\kappa}$ y $\tilde{\tau}_{sni}$ para recordar que corresponden a las superficies exteriores a los poros.

Finalmente se harán algunas precisiones sobre suposiciones adoptadas en el modelo. Debe notarse que n no depende de la posición en la celda, como se mostró en la sección 2.3.1. Esta suposición es adecuada para describir variaciones en la densidad dentro de la celda para tiempos mayores a $\tau_{gas} = 2,5 \times 10^{-4}$ s.

Otra suposición hecha en el modelo y que fundamentaremos seguidamente, es la condición de borde para el fondo de los poros, donde se considera que no habrá flujo (o más claramente el fondo está cerrado). Dado que el fondo de los poros posee una estructura ramificada con un diámetro medio de 20 nm por rama, y el resto del poro posee un diámetro de 200nm (ver sección 2.1), se puede estimar la relación entre los coeficientes de difusión de ambas regiones del poro asumiendo que la difusión en la alumina se puede aproximar satisfactoriamente por la autodifusión $\tilde{D} = \frac{l^2}{2\tau}$. El largo del paso estará determinado por el confinamiento en ambas regiones del poro, o sea por los diámetros respectivos¹. Por otro lado, es esperable que el tiempo de pegado de los átomos en las paredes del poro sea del mismo orden, por lo que el tiempo entre pasos en ambas regiones del poro es aproximadamente el mismo. Entonces el fondo del poro tendría un coeficiente de difusión 100 veces menor al del poro principal. Además como para poros de diámetro ~ 10 nm la condensación de vapor atómico aumenta [42][?], es esperable que la difusión en el fondo del poro sea aún menor.

Resumiendo el sistema de ecuaciones que describe el sistema:

$$\begin{cases} \frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2}, & \text{dinámica en los poros;} \\ \frac{dn}{dt} = \frac{D}{lL_c(1-\sigma I)} N(0, t) - \frac{\left(\gamma + \frac{\beta}{L_c}\right)}{(1-\sigma I)} n + \frac{\gamma}{(1-\sigma I)} n_0, & \text{dinámica en la celda.} \end{cases} \quad (5.20)$$

¹ en la proxima sección discutiremos esta aproximación mas profundamente

que están acopladas por las condiciones de borde:

$$\left\{ \begin{array}{l} -D \frac{\partial N}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{D}{l} N(0, t) - \beta n, \quad \text{interface celda-alúmina;} \\ \frac{\partial N}{\partial x} \Big|_{x=-L_{Poros}} = 0, \quad \text{fondo de poros.} \end{array} \right. \quad (5.21)$$

5.2 Parámetros del sistema

Realizaremos en esta sección estimaciones cuantitativas de los parámetros relevantes del modelo, así como su posible dinámica para distintas situaciones físicas.

largo de poros L_{Poros} Es bien conocido por las técnicas de fabricación de la alumina 2.1. Por la descripción del fabricante $L_{Poros} = 60\mu\text{m}$.

largo medio del paso atómico l Como se mostró en la sección 2.3.1, el libre camino medio entre colisiones átomo-átomo del vapor atómico de Rubidio para las condiciones experimentales de la celda (y por lo tanto de la celda característica) es $\lambda \approx 0,9\text{m}$. Entonces el largo medio del paso atómico, estará determinado por el confinamiento de los átomos en el poro. En la sección 2.8.2, se determinó el desplazamiento cuadrático medio para una partícula que difunde desde la pared de un cilindro de diámetro d y largo infinito,

$$\langle l_y^2 \rangle = \frac{2}{3} d^2$$

donde l_y corresponde al desplazamiento en la dirección del eje del cilindro, que puede ser asociado al paso l en la difusión unidimensional considerada en el modelo. Siendo que $d/L_P \ll 1$, a los efectos de determinar l puede considerarse a los poros de largo infinito. La corrección es despreciable en comparación al error en la determinación de d . Teniendo en cuenta que el diámetro de los poros es $d = 200\text{nm}$, el largo medio del paso atómico es $l = l_{rms} \approx 1,6 \times 10^{-7}\text{m}$.

longitud característica L_c la longitud característica del volumen efectivo para los átomos que salen de los poros de la alumina es de difícil estimación. Sin embargo se puede tener una cota inferior para su valor, considerando

$$L_0 = \frac{\text{Volumen celda}}{\text{N}^\circ \text{ poros} \times \text{Área-poros}} \approx 1\text{m}$$

la longitud característica de la celda asociada a cada poro. Para este valor se ha tomado en cuenta la sección aproximada de los poros, y el volumen de la celda del montaje experimental. El volumen disponible para la salida de los átomos incluye, además de la celda de cuarzo, el volumen de parte del sistema de vacío. La existencia de adsorción de Rb en las paredes de los caños del sistema de vacío implicaría considerar un término adicional de igual forma a la ecuación 5.9, pero que no varía con la luz. Por estas consideraciones es esperable que la

estimación realizada para L_0 sea bastante inferior al valor real. Por otro lado el valor de σ es en principio desconocido.

velocidad de entrada β El flujo de átomos sobre la sección de la interface porocelda estará determinado por la velocidad media de los átomos en la dirección del eje de la celda cilíndrica considerada (la misma que el eje del poro):

$$\langle |v_x| \rangle = \sqrt{\frac{m}{2\pi K_B T}} \int_0^\infty e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} v_x dv_x = \sqrt{\frac{2K_B T}{\pi m}}$$

Por simetría la velocidad del flujo sobre la sección del cilindro es $\beta = \frac{1}{2} \langle |v_x| \rangle = \sqrt{\frac{K_B T}{2\pi m}}$. Para una temperatura de 300°K tenemos $\beta \approx 68\text{m/s}$.

relajación en la celda γ Este es un parámetro de difícil estimación a priori, dado que la tasa de retorno al equilibrio de la densidad de átomos en la celda está manejada por la tasa impuesta desde la bomba iónica y la condensación y difusión de átomos en el sistema de vacío (caños metálicos, válvulas etc.). Sin embargo, se puede hacer una estimación a partir de los datos experimentales de la figura 4.2 donde observamos que, la densidad en la celda no ha llegado a la nueva situación de equilibrio tras 600 seg de iluminación. Por lo que podemos establecer una cota superior para la tasa de relajación, la cual sería inferior a $1/600 \text{ seg}^{-1}$.

coeficiente de difusión D Se supondrá que el coeficiente de difusión depende de la intensidad de la luz, como consecuencia de la variación del tiempo de pegado $\bar{\tau}_s = \tau_{sni}(1 + \kappa I)$ como se desarrolló en 5.15, entonces:

$$D = \frac{l^2}{2\bar{\tau}_s} = \frac{D_0}{(1 + \kappa I)} \quad (5.22)$$

siendo $D_0 = \frac{l^2}{2\tau_{sni}}$ el coeficiente de difusión dentro del poro cuando la luz está apagada, τ_{sni} es el tiempo medio de pegado en la superficie del poro, y l el largo medio del paso atómico.

Debe notarse que τ_{sni} y κ representan el pegado de los átomos a la superficie dentro de los poros, a diferencia de $\tilde{\tau}_{sni}$ y $\tilde{\kappa}$ para el pegado en las superficies exterior a los poros considerado en la sección anterior.

Una estimación para un cota superior del valor de D , sin tomar en cuenta el tiempo de pegado de los átomos en la superficie del poro, sería el coeficiente de difusión Knudsen (2.51) $D_K \approx 0,9 \times 10^{-5} \text{ [m}^2/\text{s]}$.

5.3 Algunas predicciones del modelo

Equilibrio. La condición de equilibrio esta dada por $\mathbf{J} = 0$ (la cantidad de átomos que entran a los poros es igual a la que sale), por lo tanto :

$$\mathbf{J} = \frac{D}{l}N(0, t_{eq}) - \beta n_{eq} = 0 \quad (5.23)$$

siendo $N(0, t_{eq}) = N_0$ y $n_{eq} = n_0$ (correspondiente al término fuente).

$$N_0 = \frac{l\beta}{D}n_0 \quad (5.24)$$

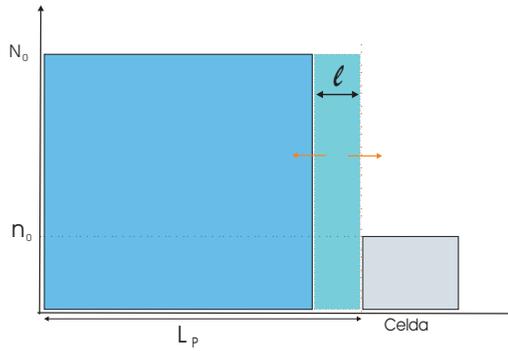


Figura 5.3: *Equilibrio del sistema.*

Régimen a tiempo corto Si el tiempo de evolución del sistema fuera suficientemente corto para intensidades relativamente pequeñas, podemos considerar que la densidad de átomos dentro de los poros se mantiene constante cuando encendemos la luz. Entonces $N(x, t) = N_0$ y la evolución de la densidad de átomos en la celda está dada por

$$\frac{dn}{dt} = \frac{D}{lL_c(1-\sigma I)}N_0 + \frac{\gamma}{(1-\sigma I)}n_0 - \frac{\left(\gamma + \frac{\beta}{L_c}\right)}{(1-\sigma I)}n \quad (5.25)$$

considerando $n(t=0) = n_0$ y partiendo de la condición de equilibrio $N_0 = \frac{l\beta}{D_0}n_0$ se enciende la luz y el coeficiente de difusión cambia $D_0 \mapsto D = D_0 + \Delta D$ de acuerdo a la ecuación 5.22 y la solución de 5.25 para estas condiciones es:

$$n(t) = \frac{\left(\gamma + \left(\frac{D}{D_0}\right)\frac{\beta}{L_c}\right)}{\left(\gamma + \frac{\beta}{L_c}\right)}n_0 + n_0 \frac{\Delta D}{D_0} \frac{\beta}{L_c} e^{-\frac{\left(\gamma + \frac{\beta}{L_c}\right)}{(1-\sigma I)}t} \quad (5.26)$$

una estimación del tiempo característico del régimen de tiempos cortos $\tau_{lin} = \frac{(1-\sigma I)}{\left(\gamma + \frac{\beta}{L_c}\right)} \approx$

0,01 seg donde tomamos $\gamma \approx 0,001 \text{ seg}^{-1}$ y β, L_c estimados en 5.2 y $\sigma I \ll 1$. Incluso para L_c muy grande τ_{lin} es pequeño. Dado que los tiempos característicos observados experimentalmente son superiores a los 20s (ver sección 4.6), este régimen no puede

describir la dinámica de los procesos observados experimentalmente. Por lo tanto es de esperar que la variación de $N(0, t)$ dentro de los poros sea relevante a los efectos de la evolución del sistema.

Tiempos largos Es la escala temporal donde se produce una homogeneización de la densidad de átomos dentro del poro, y está determinada por el tiempo característico en que los átomos recorren el largo del poro $\tau_{carac} = \frac{L_{poro}^2}{2D}$ (ver 2.30). Debe notarse que aunque la relajación en la celda dependa de los otros parámetros γ, β, L_c , es esperable que una vez transcurrido τ_{carac} la evolución de la densidad en la celda sea lenta.

5.4 Variación de la densidad correspondiente a la variación en D

En esta sección se derivará una útil expresión que permitirá estimar la variación del coeficiente de difusión cuando se ilumina el sistema, a partir de δ_{max} medido en los registros experimentales.

Considerando la conservación del número de átomos del sistema :

$$\frac{d \left\{ \int_0^{L_p} N(x, t) dx \right\}}{dt} + \frac{d(nL_c)}{dt} = \gamma((n - n_0)L_c) \quad (5.27)$$

Si consideramos que en la dinámica no estacionaria del sistema dado por la ecuación 5.20, γ es despreciable, la conservación del número de átomos estará dada por:

$$\bar{N}L_p + nL_c = cte \quad (5.28)$$

siendo

$$\bar{N} = \frac{1}{L_p} \int_0^{L_p} N(x, t) dx \quad (5.29)$$

Considerando que partimos de la condición de equilibrio estacionario $\mathbf{J} = 0$ y $\bar{N} = N_0$, siendo $N_0 = \frac{l\beta}{D_0}n_0$, entonces inicialmente:

$$\frac{l\beta}{D_0}n_0L_p + n_0L_c = cte \quad (5.30)$$

cuando encendemos la luz, la densidad de átomos evoluciona rápidamente hasta una situación estacionaria $\frac{dn}{dt} \approx 0$, como se puede ver en figura 4.2. Es razonable suponer que la dinámica dentro del poro pueda ser considerada estacionaria después de alcanzado el máximo en la celda, siendo que el cambio en la densidad es mucho mas lento. En la solución numérica se mostrará explícitamente que esta aproximación es adecuada. De esta manera, en torno a n_{max} se puede considerar al sistema próximo a un nuevo equilibrio (aproximadamente) estacionario, determinado por el coeficiente de difusión con iluminación $D = \frac{D_0}{(1-\kappa I)} = D_0 + \Delta D$. En esta situación la densidad de átomos dentro del poro $\tilde{N}_0 = \frac{l\beta}{D}\tilde{n}_0$, donde \tilde{n}_0 corresponde a la densidad en la

celda para el nuevo equilibrio (con luz). Por la conservación del número de átomos se tiene:

$$\frac{l\beta}{D}\tilde{n}_0L_p + \tilde{n}_0L_c = cte \quad (5.31)$$

restando la ecuación 5.30 a 5.31 y despejando se obtiene:

$$\frac{\delta_{max}}{n_0} \approx \frac{\tilde{n}_0 - n_0}{n_0} = \frac{\Delta D}{D_0} \frac{1}{\left(1 + \frac{DL_c}{\beta l L_p}\right)} \quad (5.32)$$

de esta manera se observa que la variación relativa de la difusión es proporcional a la variación relativa de la densidad en la celda. Mediante esta relación se puede estimar de manera sencilla, sin la necesidad de calculo numéricos pesados, la variación el coeficiente de difusión producida por la iluminación.

5.5 Solución numérica del modelo

Para realizar el calculo numérico, se procederá a transformar las ecuaciones del modelo en un sistema de ecuaciones lineales de primer orden. Para esto se discretiza el sistema de ecuaciones del modelo. Primeramente se considera la ecuación de difusión en el poro:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \quad (5.33)$$

Se tomará una partición de k intervalos iguales en el dominio espacial para la ecuación de difusión en el intervalo $(-L_p, 0)$.

Siendo N_i la densidad lineal en la posición x_i de la partición del poro, tras una discretización de las derivadas espaciales (con paso centrado en x_i), la ecuación de difusión puede expresarse:

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = D \left(\frac{N_{i+1} - 2N_i + N_{i-1}}{\Delta x^2} \right) \quad (5.34)$$

La discretización de la dinámica en la celda se expresa sencillamente:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{D}{lL_c(1-\sigma I)} N_k - \frac{\left(\gamma + \frac{\beta}{L_c}\right)}{(1-\sigma I)} n - \frac{\gamma}{(1-\sigma I)} n_0 \quad (5.35)$$

siendo $N_k = N(0, t)$.

La derivada de paso centrado no esta definida en el fondo y borde del poro, pero las condiciones de borde permitirán determinar la evolución de la densidad en estos puntos.

Discretizando las ecuaciones 5.21 (de las condiciones de borde):

$$-D \frac{\partial N}{\partial x} \Big|_{x_k=0} = \frac{D}{l} N(0, t) - \beta n \quad (5.36)$$

$$-D \frac{N_k - N_{k-1}}{\Delta x} = \frac{D}{l} N_k - \beta n \quad (5.37)$$

$$N_k = \left(\frac{N_{k-1}}{\Delta x} + \frac{\beta}{D} n \right) \frac{\Delta x l}{l + \Delta x} \quad (5.38)$$

$$N_k = \underbrace{\frac{l}{l + \Delta x}}_b N_{k-1} + \underbrace{\frac{\beta \Delta x l}{D(\Delta x + l)}}_a n \quad (5.39)$$

de esta manera se pueden vincular las ecuaciones discretizadas de la dinámica de la densidad atómica dentro y fuera del poro sin necesidad de tener definida la derivada en el borde del poro.

Introduciendo 5.39 en 5.34

$$\frac{\partial N_k}{\partial t} = D \left(\frac{N_{k-2} - (b-2)N_{k-1} + an}{\Delta x^2} \right) \quad (5.40)$$

introduciendo ahora 5.39 en 5.35 se obtiene:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\left(\frac{D\alpha}{lL_c} - (\gamma + \beta/L_c) \right)}{(1 - \sigma I)} n + \frac{\left(\frac{D\beta}{lL_c} \right)}{(1 - \sigma I)} N_{k-1} + \frac{\gamma}{(1 - \sigma I)} n_0 \quad (5.41)$$

La condición de borde en el fondo del poro es:

$$\left. \frac{\partial N}{\partial x} \right|_{x_1 = -L_P} = 0 \quad (5.42)$$

y puede ser discretizada como

$$\frac{N_2 - N_1}{\Delta x} = 0 \quad \mapsto N_1 = N_2 \quad (5.43)$$

Tenemos entonces todas las ecuaciones de la dinámica y las condiciones de borde discretizadas, y podemos expresar las ecuaciones diferenciales del modelo en el sistema lineal de primer orden:

$$\dot{m} = \frac{D}{\Delta x^2} M m + n_0 \quad (5.44)$$

Siendo

$$\dot{m} = \begin{pmatrix} \dot{m}_2 \\ \dot{m}_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \dot{m}_{k-2} \\ \dot{m}_{k-1} \\ \dot{n} \end{pmatrix} \quad n_0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \\ \frac{\gamma}{(1-\sigma I)} n_0 \end{pmatrix} \quad (5.45)$$

$$M = \left(\begin{array}{cccccccc|cccc} -1 & 1 & 0 & \cdot & \cdots & \cdots & \cdot & 0 & & & 0 \\ 1 & -2 & 1 & 0 & \cdot & \cdots & \cdots & \cdot & & & \cdot \\ 0 & 1 & -2 & 1 & 0 & \cdots & \cdots & \cdot & & & \cdot \\ \cdot & & \ddots & \ddots & \ddots & & & \vdots & & & \vdots \\ \cdot & & & \ddots & \ddots & \ddots & & \cdot & & & \cdot \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdot & \cdot & 1 & -2 & 1 & & & 0 \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdot & 1 & -2 & 1 & & & 0 \\ \cdot & \cdots & \cdots & \cdots & \cdot & 0 & 1 & (b-2) & & & a \\ \hline \cdot & \cdots & \cdots & \cdots & \cdot & 0 & 0 & \left(\frac{b\Delta x^2}{lL(1-\sigma I)}\right) & \left(\frac{Da}{lL_c} - \gamma - \frac{\beta}{L_c}\right) & \frac{\Delta x^2}{(1-\sigma I)D} & \end{array} \right) \quad (5.46)$$

El sistema puede ser resuelto sencillamente con las rutinas numéricas de inversión de matrices. Para tener una idea del error cometido en la resolución numérica evaluamos las soluciones para una partición del poro de 1600 elementos $n_{Sol[1600]}(t)$, y de 50 elementos $n_{Sol[50]}(t)$, obteniendo un error relativo: $\Delta_{err} = \frac{n_{Sol[1600]}(t) - n_{Sol[50]}(t)}{n_{Sol[1600]}(t)}$ de una parte en mil.

5.6 Predicciones del calculo numérico

Realizamos el calculo numérico partiendo de la condición de equilibrio dada por la ecuación 5.24. Como consecuencia de la iluminación se impone σI distinto de cero y un cambio del coeficiente de difusión $D_0 \mapsto D$ como fue expuesto en la sección 5.2 ($D = \frac{D_0}{1-\chi I}$). El sistema evoluciona hacia un nuevo régimen de densidades en el poro y la celda, hasta un tiempo dado (habitualmente 600seg como en los registros experimentales). Luego para $n(t = 600)$ y $N(x, t = 600)$ halladas, el sistema evoluciona con D_0 hacia el equilibrio correspondiente al apagado de la iluminación.

En la figura 5.4 se realizó el calculo numérico¹ donde se reproducen cualitativamente

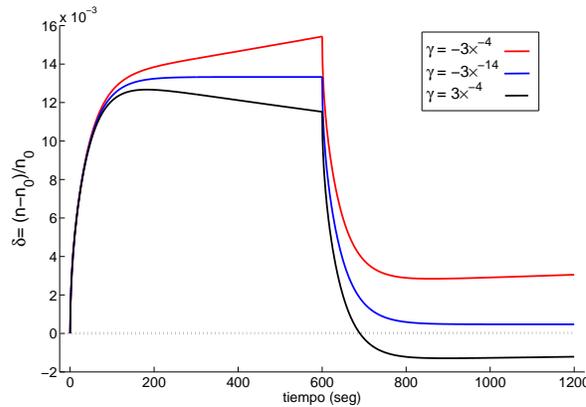


Figura 5.4: Distintas formas teóricas variando relajación γ .

las distintas situaciones experimentales observadas en las figuras 4.2 y 4.4. Para realizar este cálculo solamente se ha cambiado γ en el modelo, sin embargo describe satisfactoriamente las formas observadas, en particular para el caso donde $\gamma > 0$ aparece claramente el comportamiento de la disminución de la densidad atómica por debajo de la densidad inicial, tal cual es observada experimentalmente (ver figura 4.2).

En la figura 5.5 se muestra el cálculo realizado para distintos tiempos de iluminación.

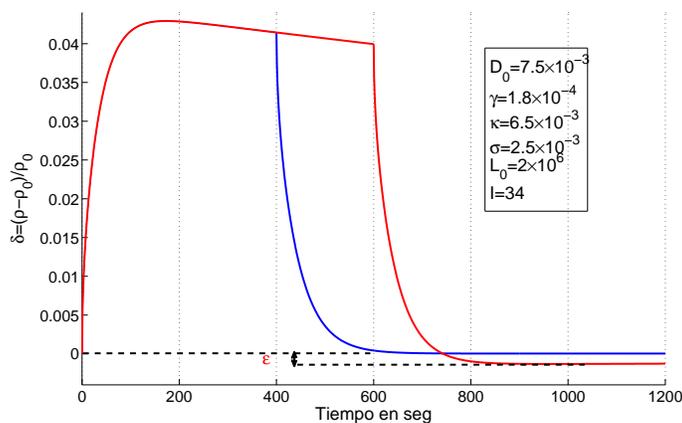


Figura 5.5: Variación de la forma al variar tiempo de iluminación.

Cuando se aumenta el tiempo de iluminación, se observa la aparición de un decrecimiento ϵ de la densidad atómica por de bajo de la densidad inicial. En la figura 5.6, se muestra la dependencia de ϵ con la intensidad de iluminación (ver figura 4.4(B)).

De esta manera se muestra la dependencia de ϵ con la relajación del sistema, el

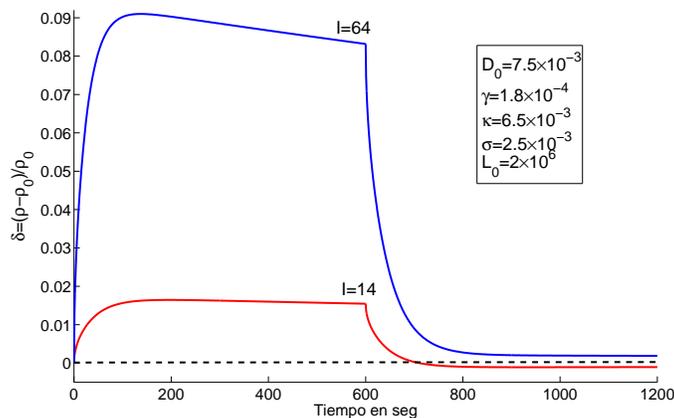


Figura 5.6: Variación de la forma al variar la intensidad de luz

¹Los parámetros utilizados para estos cálculos están re-escalados tomando como unidad de distancia la longitud del poro a los efectos prácticos de mejorar la confiabilidad del cálculo.

tiempo de iluminación y la intensidad de iluminación. Cabe destacar que al momento de este trabajo ningún modelo de LIAD describía este comportamiento, que normalmente era despreciado.

Calculando δ_{max} a partir de la aproximación hecha en la ecuación 5.32, se obtienen diferencias con la solución numérica del orden de $\approx 6\%$. Esto muestra que la aproximación realizada en ec. 5.32 es apropiada para obtener una rápida primera estimación de la variación del coeficiente de difusión con la iluminación.

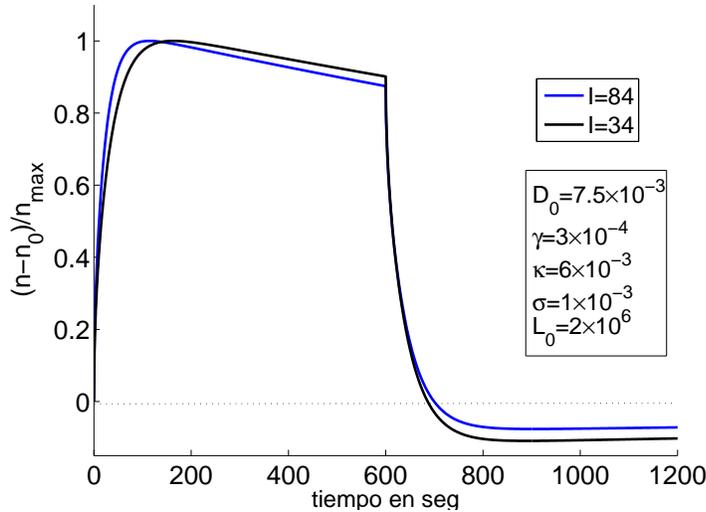


Figura 5.7: *variación de la forma (normalizada) al variar la intensidad de luz*

Como se puede ver en la figura 5.7 el modelo describe, en concordancia con los datos experimentales de la figura 4.5, el cambio en la forma de la evolución de la densidad al aumentar la intensidad de luz. Cabe destacar que este comportamiento tampoco era descrito por ninguno de los modelos existentes [17].

El cálculo numérico permite estudiar la evolución de la densidad de átomos dentro del poro, y su correspondencia con la evolución de la densidad en la celda. En la figura 5.8 se muestra la evolución del perfil de densidad $N(x)$ dentro del poro cada 4s durante 600s (mientras la iluminación está encendida). Se puede observar marcado en rojo, el perfil de densidad dentro del poro correspondiente al máximo de la densidad de desorción fuera del poro. Muestra para ese tiempo (≈ 150 s) que la variación de $N(0, t)$ en el resto del tiempo de evolución (≈ 450 s) es mucho menor a la variación de $N(0, t)$ en el intervalo de tiempo anterior a llegar al máximo de densidad en la celda ((t_0, t_{max})). De esta manera es razonable considerar una situación estacionaria (\mathbf{J} pequeño) en el borde del poro para tiempos mayores a t_{max} , en acuerdo con la suposición hecha para llegar a la expresión 5.32.

En la figura 5.9 se muestra de manera análoga, la evolución del perfil de densidad en el poro $N(x)$ a partir de los 600s (cuando se apaga la iluminación) hasta los 1200s.

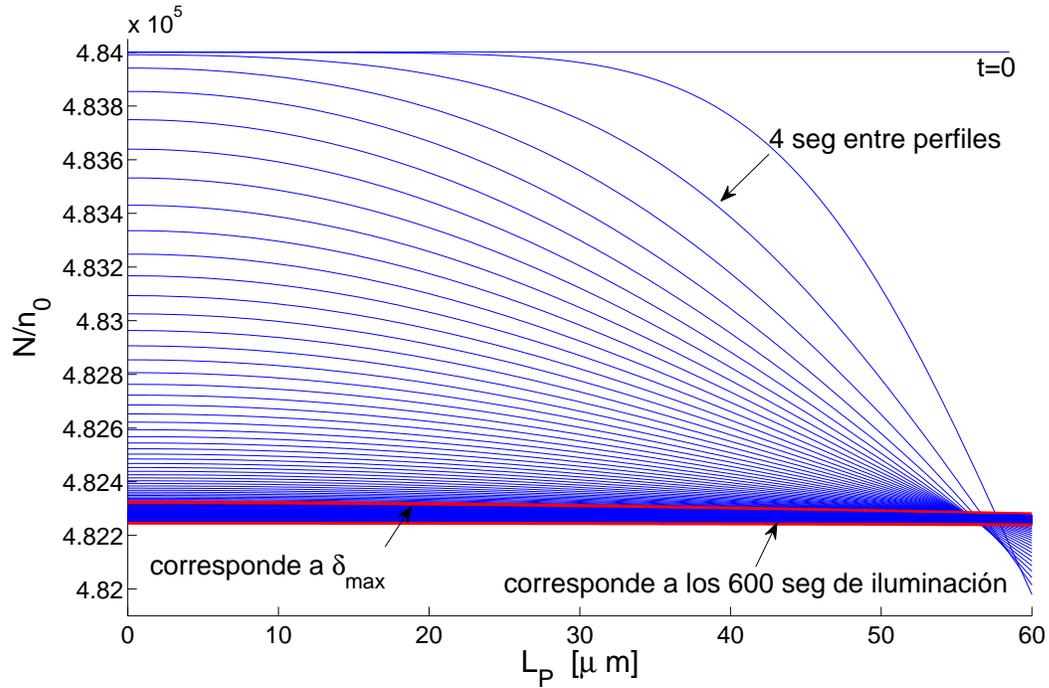


Figura 5.8: Evolución temporal de la densidad de átomos en el poro al encender la luz

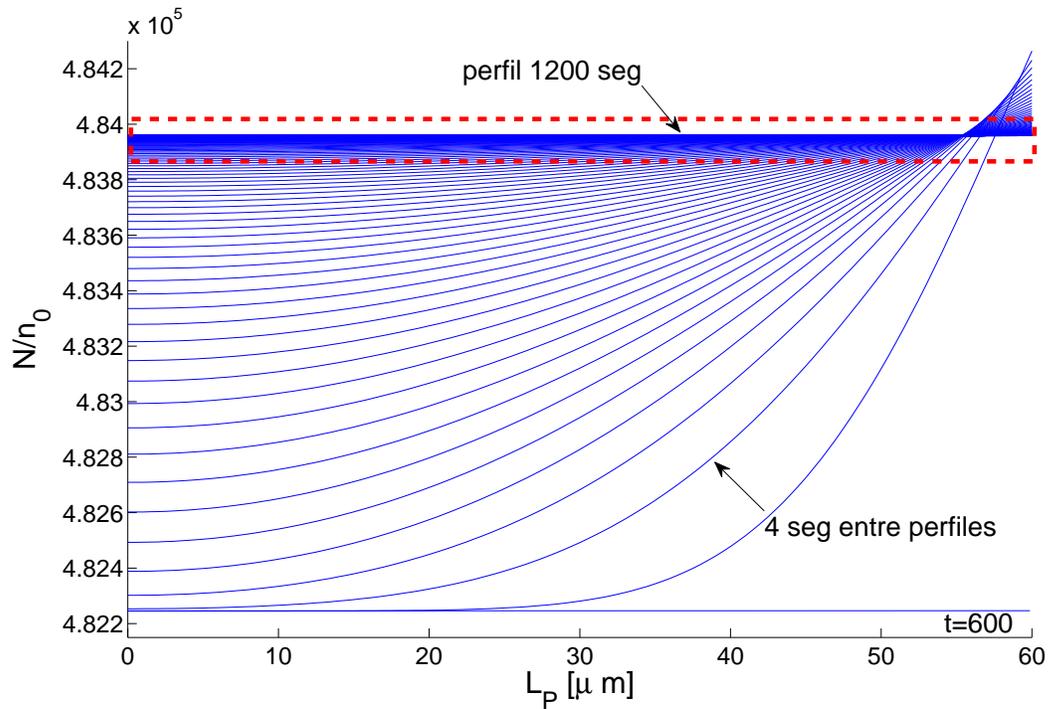


Figura 5.9: Evolución temporal de la densidad de átomos en el poro al apagar la luz

En ambos casos el perfil de $N(x)$ evoluciona hacia una densidad constante de equilibrio, en concordancia con la ecuación 5.24, en particular a los 1200 seg., la variación de la densidad respecto al valor del máximo del perfil es $\frac{\Delta N}{N_{max}(x,1200)} \approx 1 \times 10^{-4}$, como puede verse en la figura 5.10.

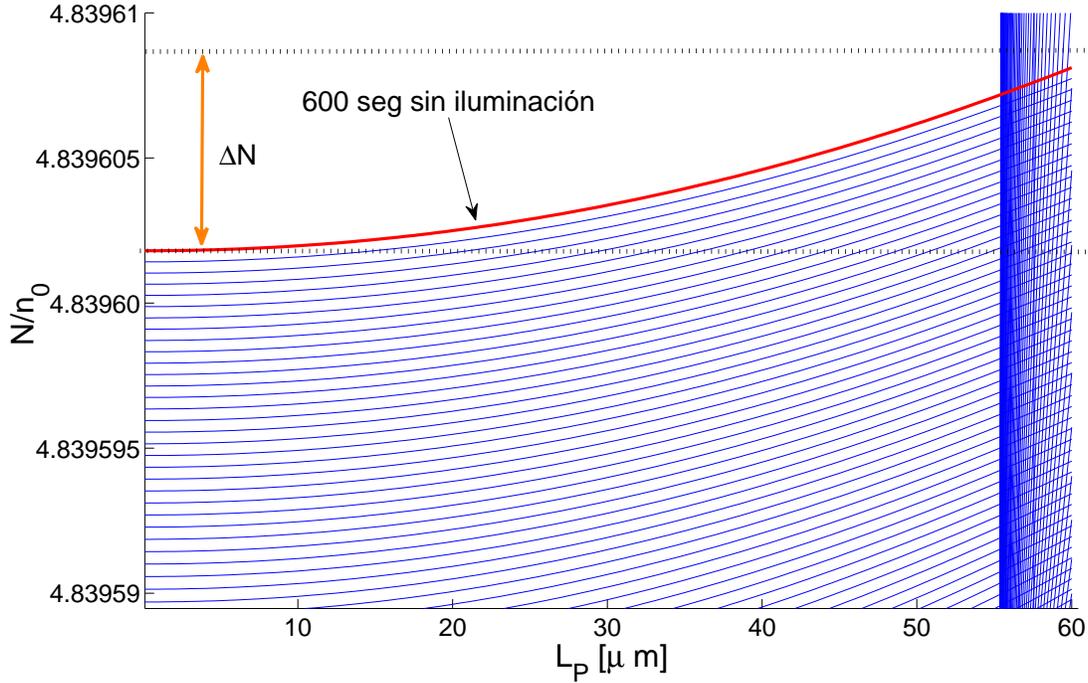


Figura 5.10: *Detalle de la evolución temporal de la densidad de átomos en el poro al apagar la luz*

El perfil de densidad $N(x, t = 1200)$ no ha alcanzado su valor de equilibrio inicial para los valores de parámetros aquí considerados, pero la diferencia con el valor de equilibrio original es muy pequeña: $\frac{(N_0 - N_{max}(x,1200))}{N_0} \approx 1 \times 10^{-5}$.

De esta manera para los parámetros utilizados¹, el vaciado de los poros se produce muy lentamente. Incluso utilizando variaciones de los parámetros hallados en los ajustes experimentales (del 100 % para D) la densidad dentro de los poros no muestra variaciones significativas. Esta conclusión es importante, ya que permite argumentar que la degradación histórica del sistema no es debida a una disminución significativa del número de átomos dentro de los poros.

¹se han utilizado valores de parámetros del orden a los determinados que experimentalmente

Capítulo 6

Determinación y Dinámica del Coeficiente de Difusión

En este capítulo primeramente se discutirá el criterio del ajuste de las curvas experimentales así como la determinación del coeficiente de difusión. Posteriormente se expondrán los resultados de la dependencia del coeficiente de difusión con la intensidad y el color de la iluminación.

6.1 Ajuste de curvas experimentales

Para realizar el ajuste entre los datos experimentales y la solución numérica del modelo, utilizaremos el método de los mínimos cuadrados minimizando la distancia entre los datos experimentales y la solución numérica del modelo $[n(i) - n_{exp}(t_i)]^2$ para cada instante del registro. El ajuste se realiza sobre toda la evolución temporal de los registros experimentales, por lo que se definió la función calidad de ajuste Q_{err} como función a minimizar:

$$Q_{err} = \sum_{i=0}^N \left[\frac{n(i) - n_{exp}(t_i)}{n(i)} \right]^2 \quad (6.1)$$

donde además de tener en cuenta la minimización de la distancia entre los datos experimentales y la solución numérica, se considera el error relativo para cada punto del registro, y así poder tratar de manera equivalente el error en el ajuste en todo el ajuste (en particular con y sin iluminación).

Para minimiza Q_{err} se utilizó el procedimiento de Newton, realizado mediante la función `fminsearch` de la biblioteca de Matlab.

En principio se deben ajustar cinco parámetros D_0 , κ , γ , Lc , y σ , que son resumidos en el cuadro 6.1. Los restantes parámetros β y l se fijan, quedando determinados por los parámetros del sistema físico (ver sección 5.2).

En la figura 6.1 se muestra un ajuste típico.

| Parámetro | Descripción | Restricción |
|-----------|---|---------------------------------|
| D_0 | coeficiente de difusión en ausencia de luz | $< 0,9 \times 10^{-6}$ |
| κ | determina variación de τ_S dentro de los poros por efecto de la luz | > 0 |
| γ | relajación en la celda | $< \frac{1}{600} \text{s}^{-1}$ |
| Lc | longitud característica de la celda asociada | $> 1 \text{ m}$ |
| σ | determina variación de τ_S en las superficies exteriores a los poros | > 0 |

Cuadro 6.1: *Parámetros a determinar*

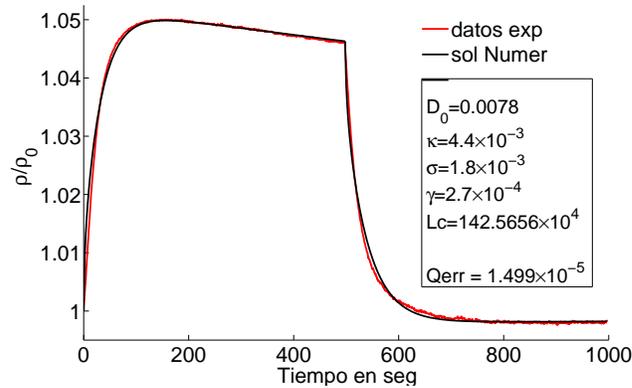


Figura 6.1: *Ajuste de registro experimental con la solución numérica del modelo*

En la figura 6.2 se grafica Q_{err} hallado (variando los cinco parámetros del cuadro 6.1), para los registros experimentales expuestos en la sección 4.4 donde se incrementa la intensidad de iluminación. Para las curvas experimentales con menor relación señal-ruido correspondientes a los datos con menores intensidades de iluminación se

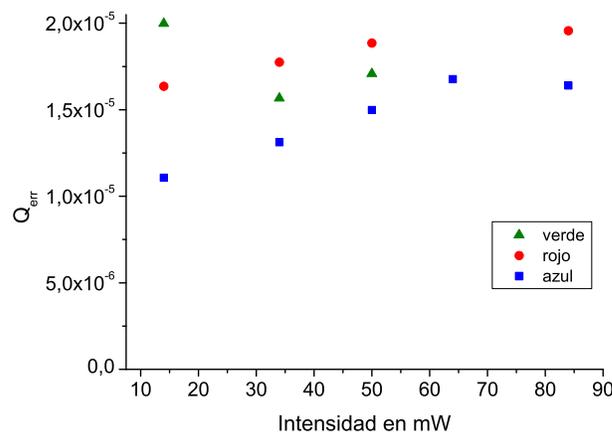


Figura 6.2: *Valores de Q_{err} hallados del ajuste a la serie de registros experimentales donde se varió la intensidad de iluminación*

observan menores valores de Q_{err} (con excepción para iluminación verde). Pero para estos casos hay una mayor dispersión en los valores, lo que estaría asociado a una mayor incertidumbre experimental (mayor ruido en la señal de los registros) ¹. La zona de menor dispersión del valor de Q_{err} corresponde a los registros realizados con mayores intensidades de iluminación y experimentalmente más confiables (ver 3.3).

Por otro lado en la figura 6.3 se muestran los valores de Q_{err} correspondientes al ajuste (de los cinco parámetros del cuadro 6.1) para el caso de los registros realizados a intensidad de iluminación constante (expuesto en sección 4.3). En este caso no hay diferencias en la calidad de los registros desde el punto de vistas de su relación señal-ruido y consideraremos el mejor ajuste como aquel que presenta el menor valor de Q_{err} .

Comparando las figuras 6.2 y 6.3 se observa que los Q_{err} obtenidos se ubican aproximadamente en una misma franja de valores. Nosotros consideraremos a $Q_{err} = 2 \times 10^{-5}$ la cota máxima para la calidad satisfactoria de un ajuste.

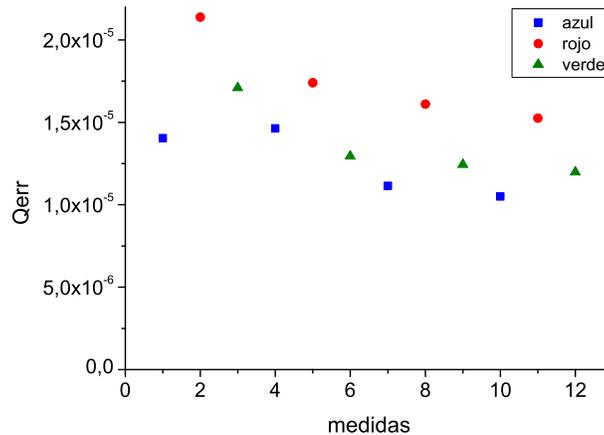


Figura 6.3: Valores de Q_{err} hallados del ajuste a la serie de registro experimental donde la intensidad de iluminación es $I=50mW$

6.2 Medida del coeficiente de difusión en ausencia de luz

El coeficiente de difusión de los átomos en ausencia de iluminación D_0 no depende de la intensidad de iluminación a la que se somete a la alúmina. En esta sección se determinará el coeficiente de difusión D_0 a partir del ajuste del modelo a los registros de una serie de medidas realizadas para intensidad de iluminación constante. Se eligió la intensidad de $50 [mW/cm^2]$ para mantener controlado el efecto de la historia (ver

¹hay mayor ruido relativo en relación a la señal del registro, por tener una menor variación de la densidad relativa

sección 4.3) y además para que la relación señal-ruido de los registros sea satisfactoria.

Utilizando los registros correspondientes a la serie de medidas expuesta en la sección 4.3, se realizaron los ajustes variando los cinco parámetros. En la figura 6.4 se grafican los D_0 obtenidos, donde se puede observar una pequeña dependencia en el color de iluminación.

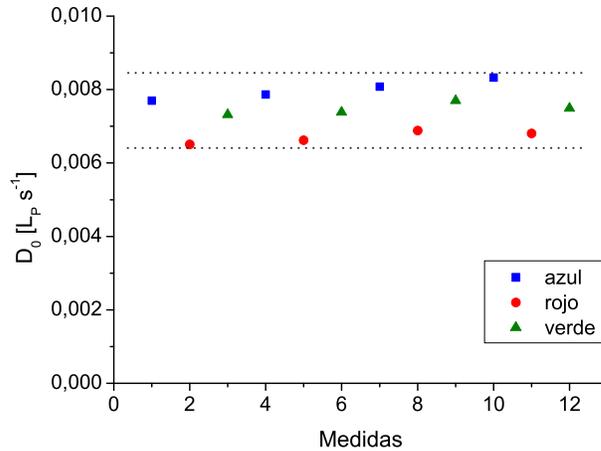


Figura 6.4: D_0 obtenido del ajuste de los registro experimental para intensidad constante $I=50mW$.

En el marco del modelo no es esperable que existan diferentes coeficientes de difusión D_0 (en ausencia de luz) según el color de la iluminación. Aproximaremos el valor de D_0 por el valor medio de los coeficientes hallados: $\bar{D}_0 = 2,7 \times 10^{-11} [m^2 s^{-1}]$, y el error en la determinación de su magnitud por la dispersión de los mismos $\frac{\Delta D_0}{D_0} = 25\%$.

Se puede hacer una estimación del error en D_0 atribuible al ajuste, considerando $Qerr$ de la solución numérica para un juego de parámetros hallados, y la solución numérica para el mismo juego de parámetros, pero con una variación de D_0 . Tomando una variación del 4% en D_0 , se obtiene un valor de $Qerr$ dentro de la cot máxima tolerada (ver sección anterior). Si se observa la figura (6.5) se puede ver que prácticamente todo el error está en la primera mitad de la solución (correspondiente a la variación por iluminación), pero el ajuste minimiza el error en todo el registro y el error en D_0 atribuible al error en el ajuste será todavía menor. De esta manera el error asociado al ajuste es pequeño en comparación con la dispersión hallada para D_0 , y será despreciado.

A continuación se analizará la consistencia del valor hallado para D_0 verificando la consistencia del resto de los parámetros ajustados.

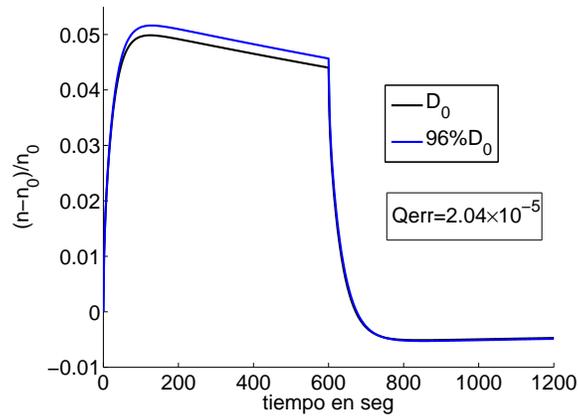


Figura 6.5: Variación de la solución numérica con modificación de D_0 y los otros parámetros constantes.

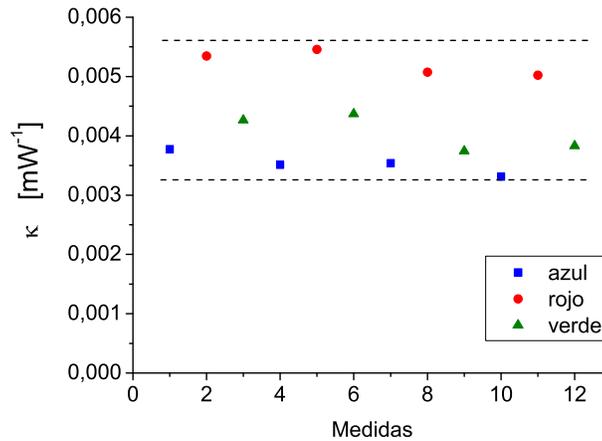


Figura 6.6: κ obtenido del ajuste de los registro experimental a intensidad constante

La figura(6.6) muestra los valores de κ obtenidos del ajuste a los datos experimentales a intensidad de iluminación $I = 50mW$. Se puede observar que son aproximadamente constantes para cada color, siendo $\kappa_{rojo} > \kappa_{verde} > \kappa_{azul}$. Esto indicaría una dependencia del tiempo de pegado con la longitud de onda de iluminación.

Los valores de L_c hallados se muestran en la figura 6.7(B). Se observan variaciones del orden del 40%. Desde el punto de vista físico no es esperable este tipo de comportamiento, pues la celda asociada no varía de tamaño.

Seguidamente se mostrará que el valor de D_0 hallado es poco sensible a esta discrepancia en el valor de L_c , y el origen de esta variación puede ser atribuible al error en el ajuste.

Al contrario de lo que sucede con D_0 (ver figura 5.7), la forma de la solución del

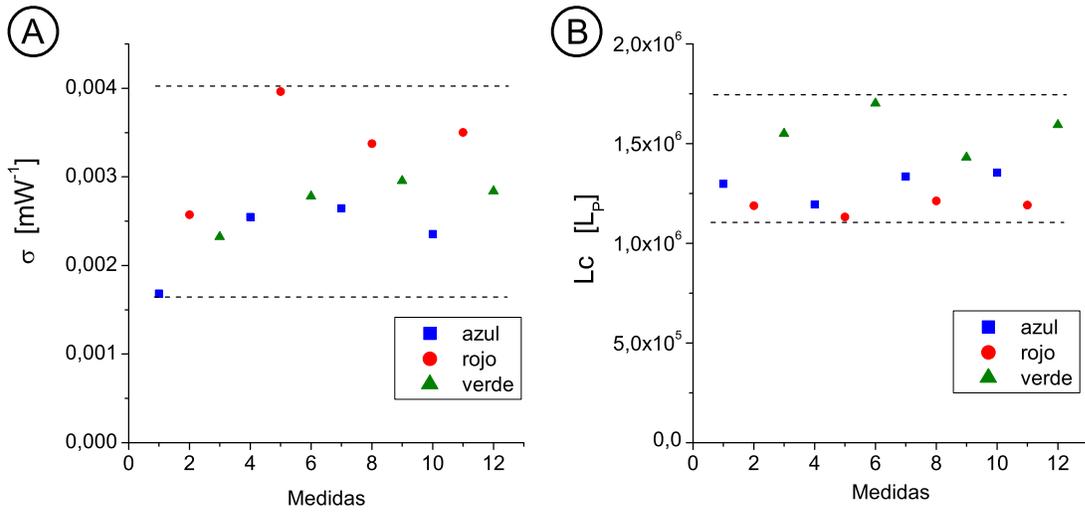


Figura 6.7: (A) valor des de σ hallados por los ajustes (B)valores de L_c hallados por los ajustes

modelo varía relativamente poco si se varía L_c . En particular se puede apreciar esto comparando la solución del modelo variando L_c un 100% y manteniendo constantes el resto de los parámetros. Como se puede ver en la figura (6.8), la forma de la solución no varía significativamente, y el valor de Q_{err} entre las dos soluciones(normalizadas), es menor a la cota obtenida para Q_{err} entre los datos experimentales y teóricos. Se

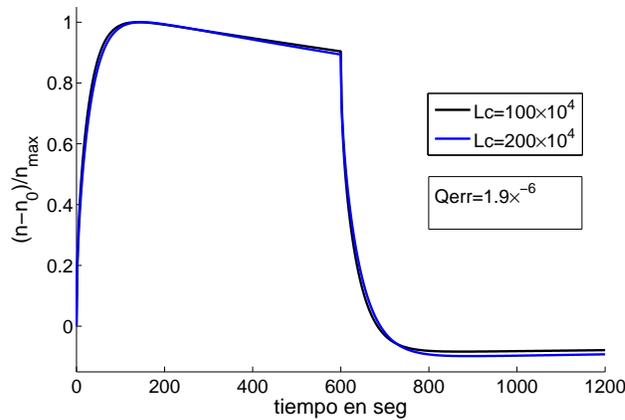


Figura 6.8: Soluciones numéricas par los mismos $D_0, \kappa, \gamma, \sigma$ y L_c distintos con una variación de 100 %

puede mantener la calidad del ajuste modificando D y D_0 . Para mostrar esto explíci-

tamente se recurre a la expresión que relaciona la variación relativa de la difusión con la variación relativa de la densidad en la celda, deducida en la sección 5.4. Invertiendo esta expresión se obtiene Lc en función de D_0 y D :

$$Lc = \left(\frac{1}{D_0} - \frac{(1 + \delta_{max})}{D} \right) \frac{L_P \beta l}{\delta_{max}} \quad (6.2)$$

Dejando δ_{max} constante con el valor que ajusta el registro, se grafica Lc en función de D_0 , como muestra la curva roja de la figura 6.9. Para alcanzar el mejor ajuste, el programa se mueve en el espacio de parámetros y en particular en el subespacio de D y D_0 . Como se observa en la figura variaciones del orden del 10 % en D_0 provocan cambios del 100 % en Lc . De modo que Lc es altamente sensible a errores relativamente pequeños¹ en el juste de la forma.

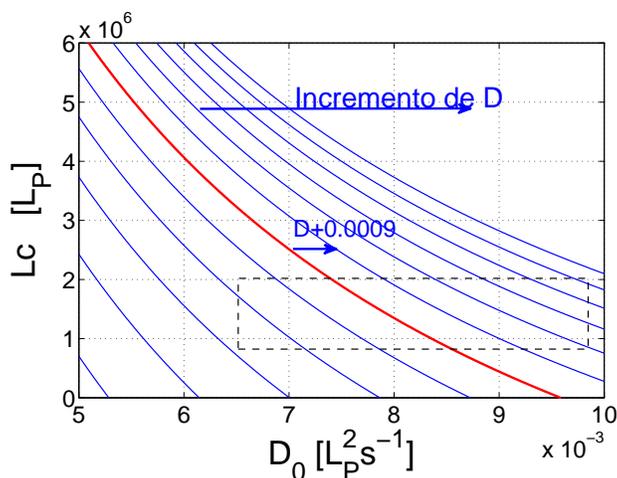


Figura 6.9: Dependencia aproximada de Lc en función de D_0 y D .

Siendo entonces que la variación de los valores de Lc es atribuible (mayormente) a un error en el ajuste, puede hacerse la estimación de Lc tomando el promedio de los valores hallados, $\bar{Lc} = 86[m]$. Es un valor superior a la cota mínima estimada, ubicándose dentro de un rango razonable de valores.

Los valores de σ presentan igualmente importantes variaciones como se observa en la figura 6.7(A). Dada la forma funcional del modelo, se tiene que σ induce una pequeña corrección de Lc (ver ecuación 5.17) por lo que un error en Lc se traducirá en un error en σ . De esta manera la dispersión en los valores de σ puede ser atribuida igualmente al error en el ajuste.

En la figura 6.10, se exponen los valores para γ hallados en los ajustes.

Análogamente a lo dicho para D_0 , una variación del 15 % en el valor de γ mantiene la solución dentro del rango de error atribuible al ajuste, como se expone en la figura

¹ en el sentido que no afectan significativamente el valor hallado para D_0

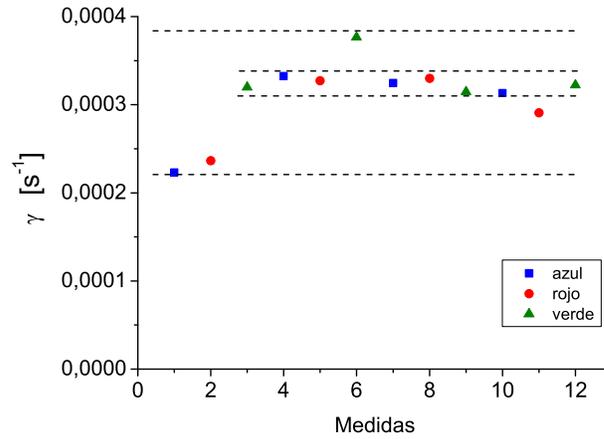


Figura 6.10: γ obtenido del ajuste de los registro experimentales con intensidad de iluminación constante.

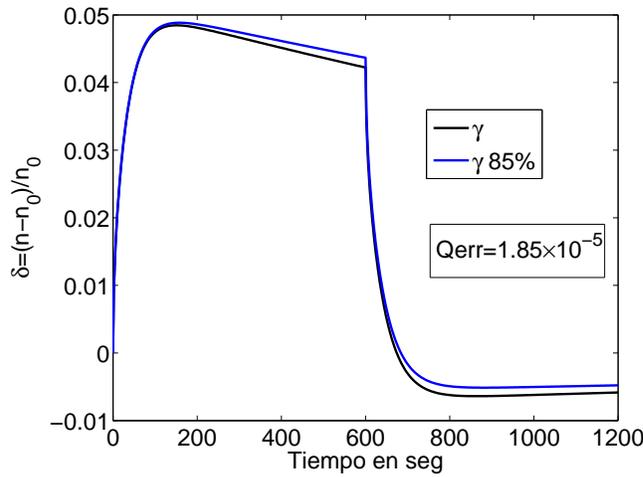


Figura 6.11: Variación de la solución numérica con modificación de γ , manteniendo los otros parámetros constantes.

6.11. Exceptuando unos pocos valores hallados, el resto estaría dentro de la franja de error muy estrecha atribuible al error en el ajuste. De esta manera puede considerarse a γ constante, consistente con el modelo. Además el valor hallado $\bar{\gamma} \approx 10^{-4}$ está dentro de los esperados y es unas diez veces inferior la cota superior estimada .

En resumen, los parámetros obtenidos por los ajustes a los registros experimentales guardan consistencia con el modelo.

Por último, en la figura 6.12 se grafican los D_0 obtenidos del ajuste a la serie de registros donde se varía la intensidad de iluminación. Aquí también puede observarse

una banda de valores para el coeficiente de difusión similares a los de la figura 6.4. Se observa que el rango de valores para D_0 , en ambas figuras está acotado entre $2,3 \times 10^{-11}[\text{m}^2/\text{s}]$ y $3,5 \times 10^{-11}[\text{m}^2/\text{s}]$. Esta concordancia para los valores de D_0 obtenidos de medidas realizadas en situaciones físicas distintas brinda mayor confianza al valor de D_0 . Además esto respaldaría la aproximación de que los átomos autodifunden en los poros, o sea, quién determina el libre camino medio del átomo es la geometría del poro (invariante del sistema). Se asume que la temperatura del laboratorio ($20\text{ }^\circ\text{C}$) fue similar en las dos series de medidas.

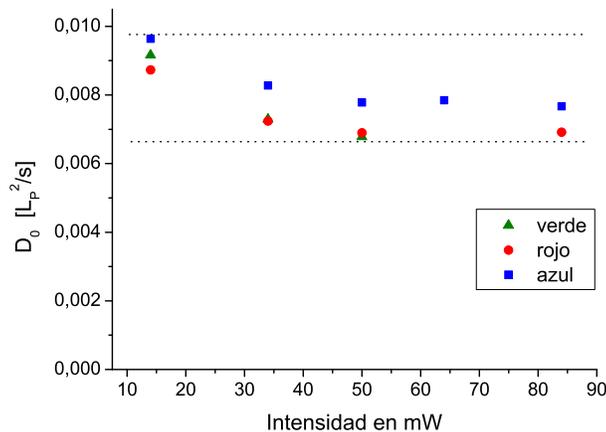


Figura 6.12: D_0 obtenido del ajuste de los registros experimentales variando la intensidad.

6.3 Dependencia del coeficiente de difusión con la Iluminación

Esta sección se centrará en estudiar la dependencia de la difusión con la iluminación. Siendo que $D = \frac{D_0}{(1-\kappa I)}$, para realizar el estudio de D , se debe determinar D_0 y κ en las distintas intensidades y longitudes de onda de iluminación. Para esto, primeramente se realizará un ajuste de los cinco parámetros sobre los registros experimentales descritos en la sección 4.4 donde se intercalan los colores y varía la intensidad. En la figura 6.12, se grafican los valores de D_0 hallados. Si bien se aprecia una dependencia con la longitud de onda de la iluminación, los valores se encuentran ubicados en una franja de valores relativamente estrecha, como se comentó en la sección anterior. Dado que por definición D_0 no depende de la intensidad de iluminación, se procederá de forma análoga a lo hecho en la sección anterior. Pero en este caso debe tenerse en cuenta que los registros realizados a menor intensidad de iluminación poseen menor relación señal-ruido, por lo que se considerará el promedio de los D_0 correspondientes a intensidades mayores o iguales a 50 mW. De esta manera $\bar{D}_0 = 2,6 \times 10^{-11}[\text{m}^2\text{s}^{-1}]$. Observar que el valor determinado aquí para D_0 es prácticamente el mismo al hallado

en la sección anterior.

De esta forma, al fijar D_0 , el análisis puede contemplar el efecto de la iluminación mediante la determinación de κ .

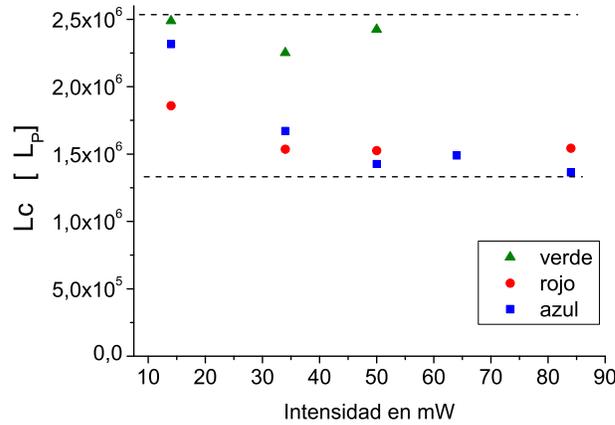


Figura 6.13: L_C obtenido del ajuste de los registros experimental variando la intensidad

Por otro lado en la figura 6.13 se grafican los valores de L_c hallados por el ajuste. Se observa una dispersión del orden del 50% del promedio, que como se mostró en la sección anterior, esta dentro de las variaciones corresponde al error en el ajuste. Consideraremos un L_c constante para todos los registros, en particular tomaremos el promedio de los valores hallados con intensidades de iluminación mayores o iguales a 50 mW siendo que los registros con mayor relación señal-ruido son experimentalmente más confiables. Se obtiene $L_c = 98[\text{m}]$ que es un valor 10% inferior al L_c obtenido para la serie de registros con intensidad constante.

De esta manera, con D_0 y L_c se ajusta el resto de los parámetros que describen el sistema. La calidad de estos ajustes es satisfactoria, como se puede apreciar en la figura 6.14, los valores de Q_{err} se ubican sobre la cota superior de los valores hallados cuando se ajustaba variando todos los parámetros (ver sección 6.1).

En la figura 6.15 (B) se grafica σ . Exceptuando un punto en la mínima intensidad de iluminación, todos los valores están dentro del rango de error atribuible al ajuste. Por lo tanto puede tomarse el promedio de los valores correspondientes a intensidades superiores o iguales a 50mW que corresponden a los registros de mayor relación señal ruido. En la figura 6.15 (A) se muestran los valores ajustados para γ , donde aparece una dispersión bastante mayor al rango de error esperado (15%), que en principio puede describirse como una dependencia de γ con la intensidad. Esta variación de γ no es consistente con el modelo. Sin embargo como se mostrará en la próxima sección, este orden de variación de γ cambia de forma despreciable la solución del modelo y permite realizar un ajuste satisfactorio a los registros experimentales considerando el valor promedio de los γ .

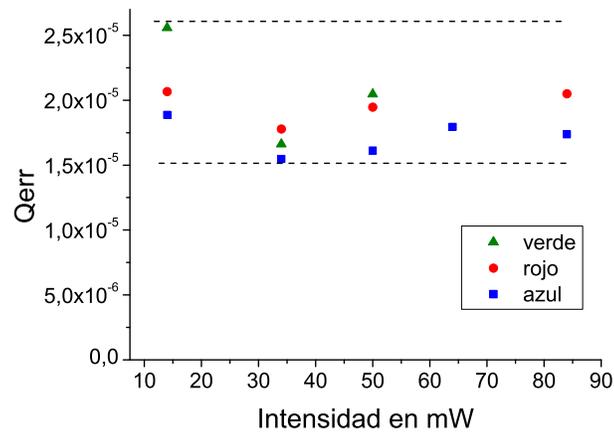


Figura 6.14: D_0 obtenido del ajuste de los registro experimental variando la intensidad

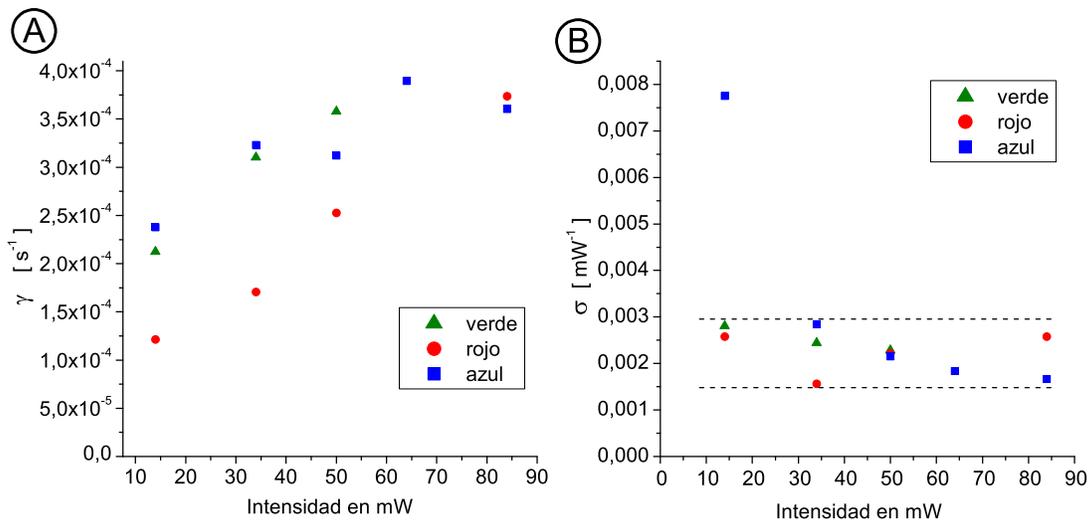


Figura 6.15: Valores de γ y σ obtenidos del ajuste donde D_0 y L_c han sido fijados

En la figura 6.16 se grafican los valores de κ_{color} hallados. Puede observarse que para cada color se obtienen valores aproximadamente constantes y un decrecimiento a partir de cierta intensidad de iluminación.

Si para describir el LIAD del sistema alúmina-celda se toma κ_{color} como el promedio de los valores obtenidos para todas las intensidades, las soluciones no pueden ajustarse satisfactoriamente a los registros experimentales. Esto es esperable siendo que el modelo no incluye ningún mecanismo de pérdida de la eficiencia del LIAD co-

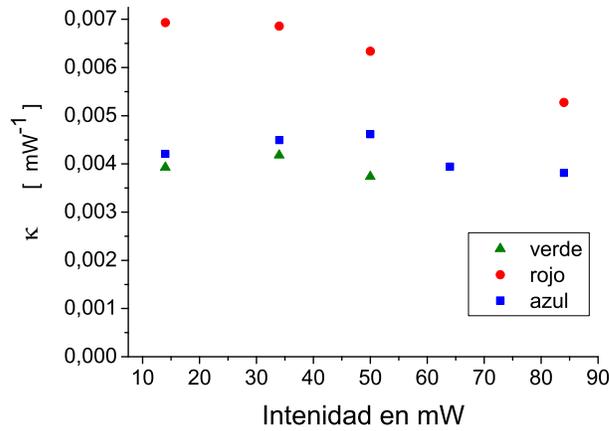


Figura 6.16: Valores de κ obtenidos del ajuste donde D_0 y L_c han sido fijados

mo consecuencia del proceso histórico de iluminación (ver sección 4.4). En el marco del modelo y considerando la aproximación de la ec. 5.32, la eficiencia del LIAD es,

$$\alpha \equiv \frac{\delta_{max}}{\text{Flujo} - \text{fotones}} \approx \frac{\Delta D n_0 / D_0 \left(1 + \frac{DL_c}{\beta L_P}\right)}{\text{Flujo} - \text{fotones}} \propto \frac{n_0 \kappa_{color}}{\left(1 + \frac{D_0 L_c}{\beta L_P} - \kappa_{color} I\right)}$$

Solo aspiramos a describir el LIAD para intensidades suficientemente bajas, donde el efecto de la historia de la iluminación del sistema sobre la eficiencia del LIAD puede ser despreciado. De esta manera consideraremos κ_{color} como el promedio de los valores hallados correspondientes a intensidades de hasta 50 mW inclusive. En el cuadro 6.3 se exponen los valores de κ_{color} determinados de esta forma. Además en el mismo cuadro se presenta la variación relativa del coeficiente de difusión con una intensidad de iluminación de 50mW correspondiente a cada κ_{color} .

| longitud de onad | κ_{color} | $\frac{\Delta D}{D_0}$ con $I = 50\text{mW}$ |
|------------------|---------------------------------------|--|
| 617nm | $6,8 \times 10^{-3} [\text{mW}^{-1}]$ | 51 % |
| 505nm | $4,1 \times 10^{-3} [\text{mW}^{-1}]$ | 25 % |
| 455nm | $4,4 \times 10^{-3} [\text{mW}^{-1}]$ | 28 % |

Cuadro 6.2: Valores hallados para κ .

6.4 Desempeño y Límites del Modelo Teórico

Contrastaremos la descripción del LIAD determinada por el modelo con los registros experimentales, para las distintas intensidades y longitud de onda de iluminación.

Tomando los parámetros determinados en la sección anterior, se realiza la solución numérica donde sólo se cambia la intensidad, y se contrasta con los registros experimentales. Esto es expuesto a continuación en las figuras 6.17, 6.19 y 6.18 para los casos de iluminación azul, roja y verde respectivamente.

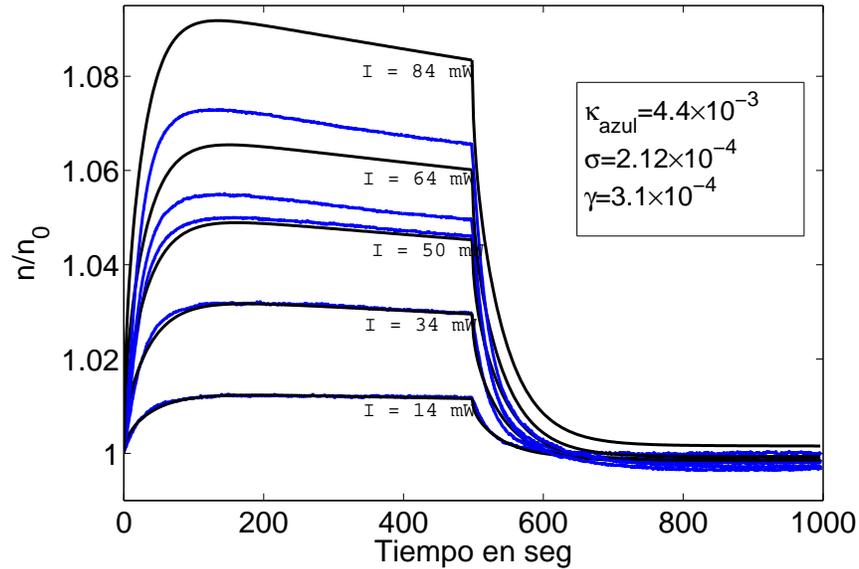


Figura 6.17: Solución numérica con los parámetros determinados para iluminación azul, a distintas intensidades contrastadas con los registros experimentales correspondientes

Como se puede observar los ajustes son satisfactorios para las intensidades de hasta 50mW. A partir de esta intensidad la solución del modelo presenta un incremento de la densidad superior al observado experimentalmente. Esto era esperable a partir de las consideraciones realizadas en la determinación de κ_{color} expuestas en la sección anterior.

En el mismo sentido para mostrar más claramente este efecto con la intensidad, se realizó un ajuste para los datos experimentales manteniendo constante los valores para D_0 , σ , Lc , κ hallados y ajustando solamente I y γ . En la figura 6.20 (A) y (B) se grafica el valor de la intensidad teórica I_{Teo} que ajusta satisfactoriamente los registros, en función de la intensidad real I , para los casos de iluminación azul y roja respectivamente.

Igualmente, realizando la solución numérica para los parámetros hallados previamente, en la figura 6.21 se muestran los valores calculados de δ_{max} en función de la intensidad de iluminación. Como se puede observar la relación lineal entre δ_{max} e I puede aproximarse hasta una cierta intensidad a partir de la cual comienza a notarse un fuerte incremento. De esta manera está claro que para intensidades altas el modelo no es apropiado, ya que no incluye mecanismos de saturación.

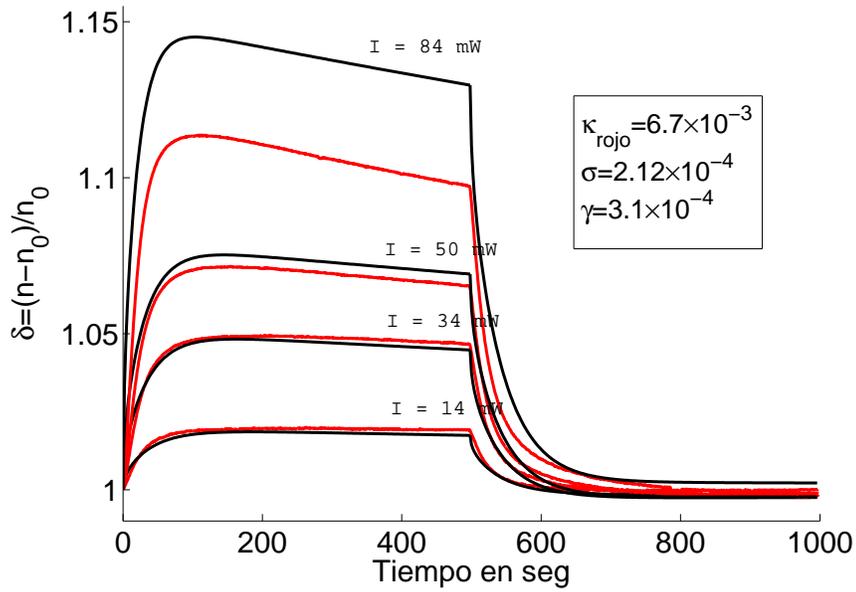


Figura 6.18: Solución numérica con los parámetros determinados para iluminación roja, a distintas intensidades contrastadas con los registros experimentales correspondientes

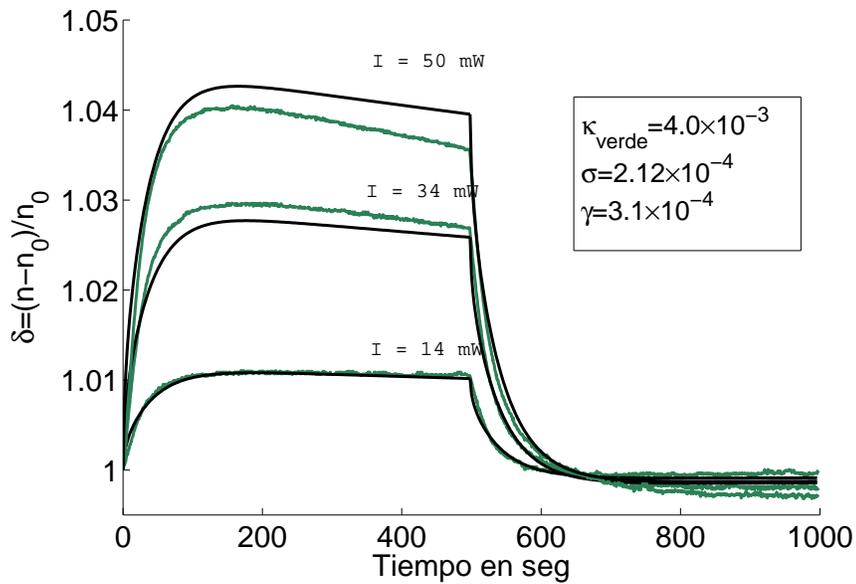


Figura 6.19: Solución numérica con los parámetros determinados para iluminación verde, a distintas intensidades contrastadas con los registros experimentales correspondientes

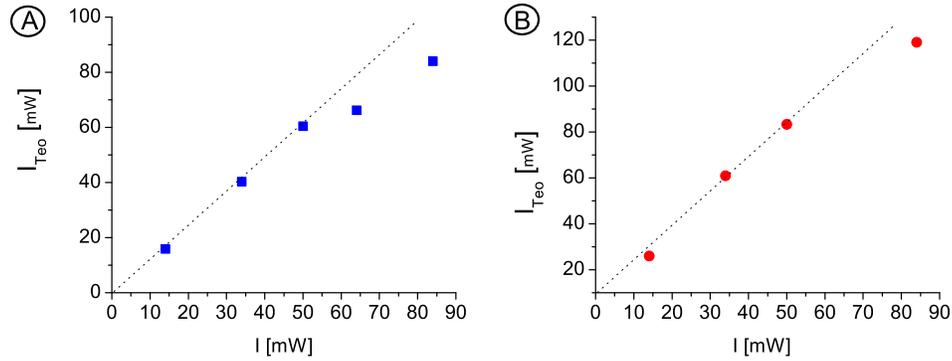


Figura 6.20: Relación entre intensidad medida con la intensidad teórica. (A) luz azul y (B) luz roja

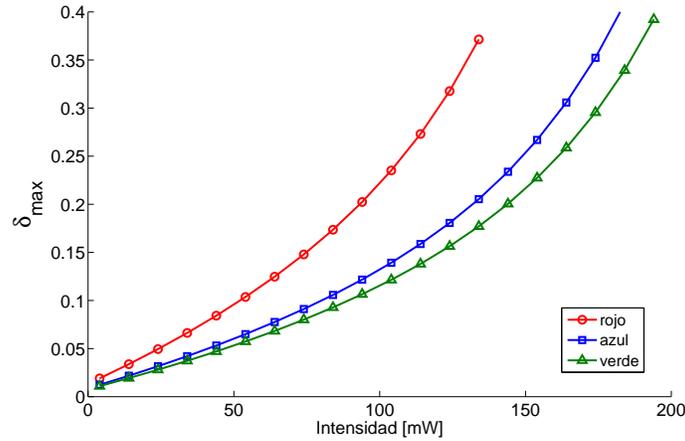


Figura 6.21: δ_{max} en función de la intensidad para κ_{color} determinados

Si se considera una dependencia lineal del coeficiente de difusión con la intensidad de iluminación $D = D_0 + K_0 I$ (como Atutov et al.), en lugar de la dependencia considerada en el modelo desarrollado en este trabajo $D = \frac{D_0}{(1-\kappa I)}$, se puede hallar la dependencia de δ_{max} con la intensidad en el marco de nuestro modelo. En la figura 6.22, se grafica la dependencia de δ_{max} con la intensidad, para distintas constantes de proporcionalidad K_0 , tomando los parámetros hallados de los ajustes a los registros experimentales.

Comparando la dependencia de δ_{max} con la intensidad en el caso de K_0 pequeño (correspondiente a δ_{max} del orden de los registros experimentales) con la dependencia hallada para δ_{max} en el modelo de este trabajo, se puede observar su coincidencia (algo que podría esperarse teniendo en cuenta el desarrollo de Taylor para $D = \frac{D_0}{(1-\kappa I)}$). Debe notarse que la saturación de δ_{max} con la intensidad descrita por la dependencia

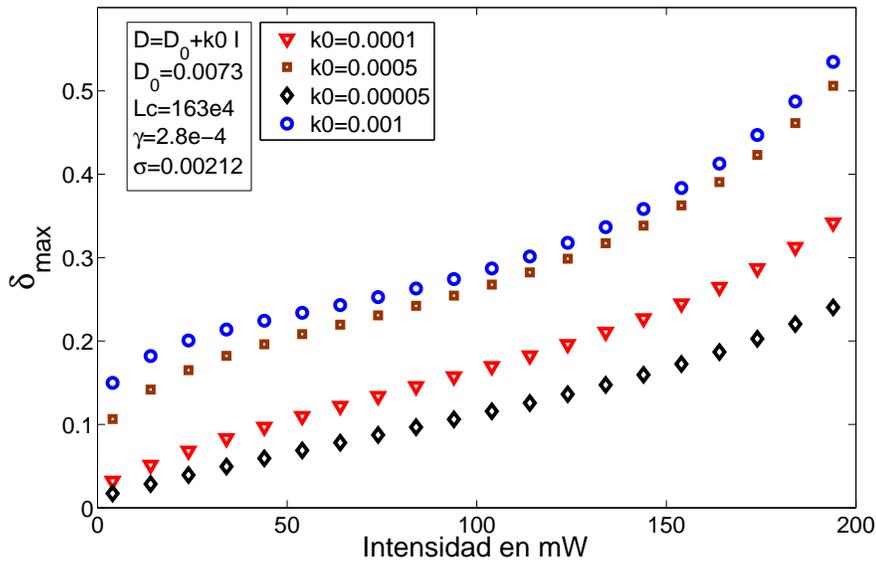


Figura 6.22: Dependencia de δ_{max} con $D = D_0 + K_0I$ para distintas constantes de proporcionalidad

lineal del coeficiente de difusión con la intensidad de iluminación (para los K_0 mayores se observa más claramente este comportamiento), no puede ser considerada para nuestros resultados experimentales donde la forma del apartamiento de la linealidad depende del proceso histórico de iluminación del sistema.

La variación del coeficiente de difusión con la intensidad del modelo desarrollado en este trabajo tiene la ventaja de estar justificado en un proceso físico fundamental, la variación del tiempo de pegado de los átomos. Contrariamente a la consideración de la dependencia lineal asumida por Atutov et al.. En ambos modelos, la dependencia de la difusión con la iluminación falla para altas intensidades donde predicen un crecimiento singular. En el capítulo final de este trabajo se discutirán posibles mecanismos que pueden producir la saturación del LIAD o más en general la disminución de su eficiencia.

6.5 Dependencia térmica de D_0

Es a priori sorprendente que los valores obtenidos para D_0 no sufran variaciones más pronunciadas, dada la importante dependencia del tiempo de pegado τ_s con la temperatura (ec. 2.19) sumado al hecho de que la temperatura de la alúmina no fue controlada, se puede realizar una estimación del efecto de la temperatura en D_0 .

Considerando $\tau_0 \approx 1 \times 10^{-13}$ se puede determinar la energía de activación E_a y consecuentemente determinar la dependencia del coeficiente de difusión con la tem-

peratura a partir de la relación,

$$D_0(T) = \frac{d^2}{3\tau_0 \exp(E_{ac}/k_B T)}$$

puede observarse como se muestra en la figura 6.23 que variaciones de la temperatura de ≈ 5 °K están dentro de la dispersión de los valor medidos para D_0 .

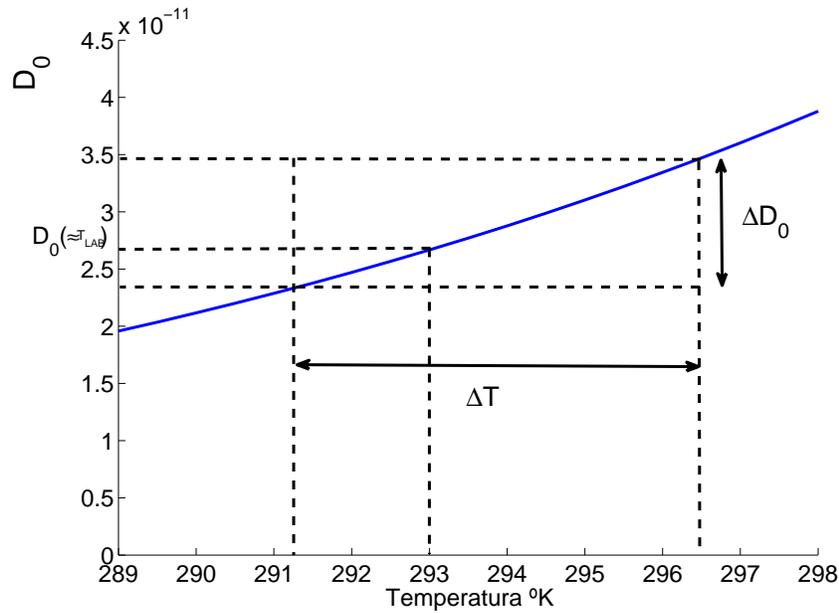


Figura 6.23: Dependencia de D_0 con la temperatura

Es entonces posible que variaciones de la temperatura de 5° no introduzcan importantes variaciones en los valores medidos para D_0 .

Capítulo 7

Conclusiones

A continuación se realizará un análisis detallado de los resultados obtenidos y se contrastará con la literatura existente. Además, se expondrán posibles correcciones al modelo y algunas preguntas abiertas así como perspectivas futuras.

7.1 Descripción del LIAD

En este trabajo se describe el LIAD asociándolo directamente al proceso microscópico de difusión de los átomos dentro de los nanoporos cilíndricos. A su vez, el proceso difusivo aparece directamente vinculado con el tiempo de pegado τ_s de los átomos a las superficies internas de los poros. El coeficiente de difusión de los átomos en los poros en la aproximación del régimen Knudsen puede ser expresado como:

$$D = \frac{\langle l^2 \rangle}{2\langle \tau_s(T, \lambda, I) \rangle}$$

Manteniendo controlada la temperatura y determinada la longitud de onda e intensidad de iluminación, el coeficiente de difusión (y consecuentemente el LIAD) estará determinado por la geometría de los poros. Esta descripción del LIAD a nivel microscópico es completamente original en la literatura.

7.1.1 Consideraciones sobre la difusión

En este trabajo los valores medidos para el coeficiente de difusión sin iluminación, D_0 , se sitúan en una banda de valores relativamente estrecha, incluso para registros realizados con distintas condiciones experimentales (pero a una temperatura similar).

El valor obtenido para el coeficiente de difusión $\bar{D}_0 = 2,7 \times 10^{-11} [\text{m}^2\text{s}^{-1}]$, comparado con el coeficiente de difusión Knudsen de un poro cilíndrico para las condiciones experimentales (velocidad térmica y diámetro de poro) $\bar{D}_K \approx 1 \times 10^{-6} [\text{m}^2\text{s}^{-1}]$, es $\frac{D_K}{D_0} \approx 3 \times 10^5$. Esto era esperado teniendo en cuenta los tiempos de pegado para átomos alcalinos en comparación con su tiempo de vuelo entre las paredes del poro

(ver sección 2.8.2). Esto muestra cuantitativamente la importancia del tiempo de pegado de los átomos a las superficies de los poros para describir el proceso difusivo.

El tiempo de pegado asociado al coeficiente de difusión con luz apagada es $\tau_{s0} = \frac{\langle l^2 \rangle}{2D_0} = \frac{d^2}{3D_0} \approx 500 \times 10^{-6}$ seg. Como se puede ver en la comparación expuesta en el cuadro 7.1.1, concuerda con los tiempos de pegado medidos para átomos alcalinos en superficies dieléctricas.

| Átomo-Superficie | Tiempo de pegado τ_S | Comentarios |
|------------------|---------------------------|---|
| Cs-Pyrex | 1400 μ s | [34] |
| Cs-Zafiro | < 160 μ s | Tiene limitaciones experimentales [34] |
| Na-Vidrio | 130 μ s | A partir de espectroscopía de onda evanescente [32] |
| Rb-Alúmina | 500 μ s | En el marco de modelo de autodifusión |

Cuadro 7.1: *Tiempos de pegado*

El estudio del sistema de átomos alcalino en medios porosos tiene como motivación inicial evaluar la posibilidad de realizar la espectroscopía de átomos confinados en los nanoporos. Para ello es indispensable poseer una estimación del número de átomos que es posible alojar dentro de los poros del material. Dicha estimación es posible gracias a este trabajo.

La densidad de átomos que participan en la difusión para una situación estacionaria esta dada por $N = \frac{\beta l}{D} n$ (ver sección 5.3) sustituyendo β, l, D se tiene:

$$N \approx \frac{\frac{1}{2} v_y \sqrt{\langle l_y^2 \rangle}}{\frac{\langle l_y^2 \rangle}{2\tau}} n = \frac{v_y}{\sqrt{\langle l_y^2 \rangle}} \tau n$$

donde $\frac{\sqrt{\langle l_y^2 \rangle}}{v_y} = \tau_v$ es el tiempo de vuelo, entonces:

$$N \frac{\tau_v}{\tau} = n$$

donde $N \frac{\tau_v}{\tau} = N_{gas}$ es la fracción de átomos en vuelo dentro de los poros.

Entonces la variación de los átomos en vuelo dentro de los poros asociada a la iluminación es

$$\frac{N_{gas} - N_{gas0}}{N_{gas0}} = \frac{D(\lambda, I) - D_0(\lambda, I)}{D_0(\lambda, I)} \approx 25 - 51 \%$$

para una intensidad de 50mW (ver cuadro 6.3). Esta modulación de la cantidad de átomo en vuelo producida por la iluminación puede ser utilizado para incrementar por el efecto de la luz la cantidad de átomos en los poros a los efectos de la realización de espectroscopía de átomos dentro de los poros.

Esto podría resultar útil para introducir una modulación en el tiempo de la "densidad" de "vapor" dentro de los poros de la alúmina. Sin embargo un calentamiento de la alúmina permitiría obtener un incremento en la "densidad" de "vapor" atómico en

los poros órdenes de magnitud superior a la densidad en el volumen de la celda (figura 5.8).

Se observó dependencia de la eficiencia del LIAD con la longitud de onda de la iluminación y consecuentemente distintos coeficientes de difusión y tiempos de pegado para las distintas longitudes de onda. Esta dependencia es no trivial con la energía del fotón utilizado. En particular cabe destacar la existencia de un tiempo de pegado menor asociado a una mayor longitud de onda (color rojo). Esta situación es semejante a la observada en recientes reportes realizados Burchianti y sus colaboradores sobre la creación y evaporación de *cluster* de átomos de Rb dentro de nanoporos de sílice [38][39], donde las condiciones de confinamiento de los átomos son similares a la de la alúmina porosa. En estos trabajos se observa la resonancia de los *cluster* de átomos de rubidio para iluminación con longitudes de onda cercanas al infrarrojo que incrementan la desorción. En estos reportes se observa también una coloración azul igual a la observada en la alúmina porosa lo que daría sustento a la hipótesis de la formación de *cluster* de átomos en la alúmina y justificaría la disminución del tiempo de pegado como resultado de la desorción inducida por una resonancia colectiva de los átomos del *cluster*. Teniendo en cuenta que la desorción de *cluster* de átomos alcalinos es lineal con la intensidad (para un amplio rango hasta 160W) como lo muestran los extensos trabajos de Hoheisel y sus colaboradores [37], la dependencia lineal del tiempo de pegado considerada en este trabajo es consistente.

7.2 Dependencia del LIAD con la intensidad

Se observó una dependencia lineal de δ_{max} con la intensidad de iluminación para intensidades relativamente bajas y tiempos de iluminación relativamente breves, no así para intensidades altas donde aparece un apartamiento de la dependencia lineal. La forma de este apartamiento de la linealidad (ver figuras 4.7 y 4.8) depende del orden en que se realizaron las medidas. Esto sugiere que este apartamiento de la linealidad es consecuencia de una dependencia de la eficiencia del LIAD con la historia del sistema físico. En particular se observó que la intensidad donde aparece la saturación es mayor, cuando los tiempos de iluminación son menores (ver figuras 4.7 y 4.9). Es importante destacar que teniendo en cuenta la historia del sistema es posible "linealizar" la dependencia de δ_{max} con la intensidad.

Los estudios de LIAD realizados hasta el momento, para materiales donde el confinamiento de los átomos es relevante, muestran la dificultad de establecer una explicación de la dependencia de δ_{max} con la intensidad de la iluminación. Por ejemplo, para el caso de recubrimiento de parafinas, hasta ahora no hay propuestas que expliquen la dependencia no trivial de δ_{max} con la intensidad de iluminación [14]. En el caso del LIAD para recubrimientos con compuestos de siloxane, el modelo de Atutov y sus colaboradores [13] describen una saturación del proceso de desorción. Dichos autores asumen para la difusión de los átomos dentro del recubrimiento una dependencia lineal con la intensidad de iluminación y consideran el límite de altas intensidades. En este límite no quedan átomos en la superficie exterior del re-

cubrimiento, mientras que la salida de los átomos interiores aparece limitada por su difusión dentro del recubrimiento, provocando así la saturación. Como se discutió en la sección 6.4, la dependencia lineal del coeficiente de difusión no permite explicar la saturación en el marco de nuestro modelo.

En la sección 7.4 se discutirán posibles mecanismos de saturación del LIAD partiendo de las consideraciones físicas fundamentales sobre la variación del tiempo de pegado de los átomos considerada en el modelo.

7.3 Conclusiones sobre el modelo

Para el rango de intensidades de iluminación utilizadas en este trabajo, la variación de la densidad relativa del vapor atómico, fuera de la alúmina, por el efecto del LIAD es pequeña en comparación con la observada en otros reportes donde los mecanismos de transporte de los átomos dentro de materiales que recubre las superficies es relevante. Como en los casos de parafinas [14][19], recubrimientos de compuestos de siloxane [35] [13][48], y sílice porosa [17][49], en general δ_{max} es varias veces la densidad de equilibrio en la celda. Para el caso de la sílice porosa, físicamente mas parecido a la situación experimental de este trabajo, la diferencia puede entenderse teniendo en cuenta que la superficie interior para un trozo de 1 cm² es de varias decenas de metros cuadrados, mientras que el área interior de la alúmina porosa es del orden de 0,25[m²/cm²].

Las formas observadas para la evolución de la densidad del vapor de rubido con el encendido y apagado de la iluminación sobre la alúmina (ver figuras 4.2 y 4.4) son cualitativamente similares a las reportadas por otros estudios de LIAD en los materiales ya mencionados [14][19][35] [13][48][17][49]. El modelo desarrollado describe satisfactoriamente las distintas formas observadas experimentalmente de variación de la densidad relativa de los átomos por efecto del LIAD, en particular la dependencia de las formas de los registros con la intensidad y tiempo de iluminación. Cabe destacar que hasta el momento de este trabajo ningún modelo describía el cambio de forma de la evolución de la densidad con la intensidad de iluminación(ver figura 4.5). En particular Burchianti y sus colaboradores destacaban la dificultad en utilizar los modelos existentes¹ para describir la variación de la forma de la desorción de átomos de rubido de la sílice porosa [17], que es análoga a la observada en este trabajo. Además hasta ahora los modelos existentes tampoco describían las particularidades del comportamiento de la disminución de la densidad del vapor atómico por debajo de la densidad inicial cuando se apaga la luz (ver figura 4.2), y su dependencia con el tiempo de iluminación.

En general en todos los trabajos sobre LIAD en distintos materiales, se destaca que la variación máxima de la densidad en la celda (δ_{max}) con la intensidad de iluminación tiene una importante dependencia con la historia del sistema y la preparación de las superficies. Particularmente este efecto se destaca para el caso de los materi-

¹desarrollados para describir la desorción de compuestos de siloxne

ales donde los mecanismos de transporte de los átomos dentro de ellos es relevante (parafina, compuestos de siloxane, sílice poroso), concordando con la identificación y estudio de este problema realizado aquí.

7.4 Críticas al Modelo y Preguntas Abiertas

En el marco de nuestro modelo que describe cuantitativamente el LIAD, las variaciones de la densidad dentro de los poros son muy pequeñas (ver sección 5.6). En la figura 7.1 se grafica la evolución de δ_{max} con los parámetros determinados por los ajustes, partiendo inicialmente de la situación de equilibrio dada por la ecuación 5.24. El sistema evoluciona de forma sucesiva prendiendo y apagando la iluminación en intervalos de 600 seg. Comparando la figura 7.1 con los datos experimentales (ver figura 4.6) la variación de δ_{max} predicha por el modelo es despreciable en comparación a la observada experimentalmente. Esto sugiere que el mecanismo de vaciado no es el responsable de la pérdida de eficiencia del LIAD con la historia de la iluminación del sistema. Entonces, si no es el vaciado de los átomos, queda una pregunta

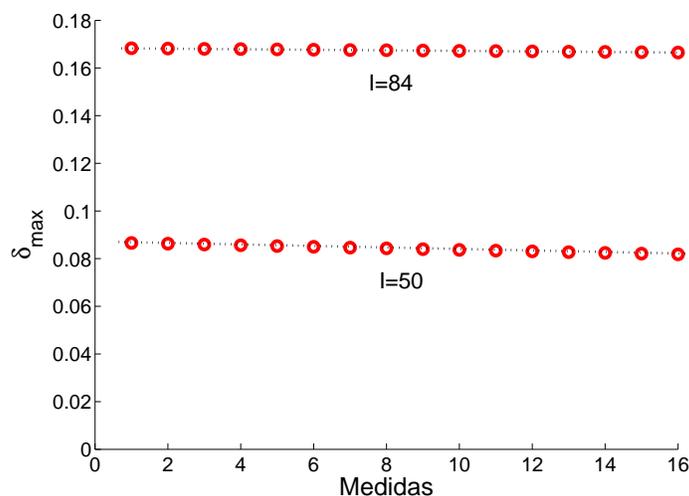


Figura 7.1: Evolución temporal teórica de δ_{max}

abierta ¿Cual es el origen de la disminución de la eficiencia del LIAD con la historia del proceso de iluminación del sistema?.

Como se observó en la sección 6.4, δ_{max} tiene un crecimiento singular para altas intensidades de iluminación, al igual que en el caso del modelo de la difusión propuesto por Atutov y sus colaboradores. En el marco de nuestro modelo esta singularidad puede explicar el hecho que la luz solo produce un decrecimiento del tiempo de pegado (con el incremento de la intensidad). En particular no hemos considerado en nuestro modelo una ecuación que vincule los átomos en vuelo dentro de los poros con los átomos en las superficies de los mismos análoga a la ecuación 5.10 para el

exterior de los poros:

$$\mathbf{N}_{at} = \mathbf{N}_{gas} + \mathbf{N}_{sup} = \mathbf{N}_{gas} + \frac{\mathbf{N}_{gas}}{V_{cel}} \beta \bar{\tau}_s \bar{A} \quad (7.1)$$

Siendo que la variación del número de átomos dentro de los poros es despreciable, en comparación con la variación de los átomos en vuelo \mathbf{N}_{gas} , el vínculo determinado por esta relación limita la cantidad de átomos en vuelo. Esto podría explicar el apartamiento de la linealidad a altas intensidades o saturación. Sin embargo en la situación actual de este trabajo no es posible exponer de forma concluyente el origen de la saturación. Es mas el sistema posee una gran riqueza de comportamientos y una variada gama de procesos físicos que pueden estar detrás de ellos. Por ejemplo la posible creación y evaporación de clusters en los poros podría modificar el coeficiente de difusión de los átomos en el régimen Knudsen.

7.5 Perspectivas

El experimento podría realizarse en celdas cerradas con paredes recubiertas de alúmina como se ha hecho en otros trabajos y para otros materiales. En este caso se disminuiría el número de parámetros a determinar, en particular Lc y σ , siendo que en esta situación σ estaría vinculada con κ . De esta forma la calidad del experimento podría ser mejorada.

Las observaciones realizadas permiten estimar que la cantidad de átomos adsorbidos a las paredes, permitirían obtener densidades de átomo alcalinos suficientemente altas dentro de los poros como para permitir realizarla espectroscopía de los átomos confinados a los nanoporos de la alúmina.

Actualmente se estudian diferentes montajes que permitan realizar dichos estudios espectroscópicos.

Apéndice A

Teoría cinética

El número de átomos en la dirección del ángulo sólido es $\rho \frac{d\Omega}{4\Pi}$

El número de átomos que se mueven en la dirección de \vec{v} con una velocidad entre v y $v + dv$ es $f(v)$. En número de átomos por unidad de volumen moviéndose en la dirección de \vec{v} es : $\rho f(v)dv \frac{d\Omega}{4\Pi}$

Considerando el volumen del cilindro $V_{cil} = (vdt\cos\theta)ds$, el número de átomos que

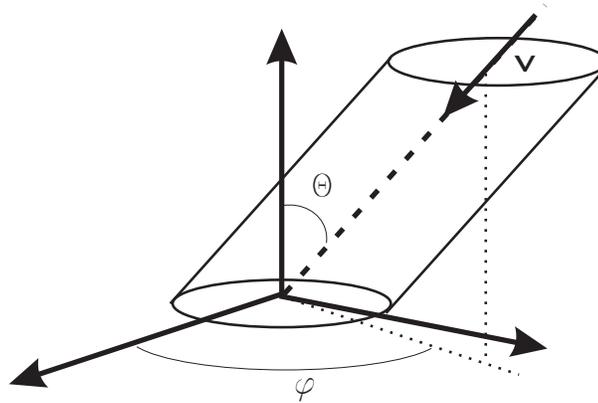


Figura A.1: Colisión del flujo de partículas sobre ua superficie

golpean la superficie en un diferencial de ángulo sólido en la dirección \vec{v} por unidad de tiempo es:

$$\frac{dn_{sup}}{dt} = \rho f(v)v \frac{\text{sen}\theta}{4\Pi} \cos\theta d\theta d\phi ds \quad (\text{A.1})$$

Integrando en todas las direcciones y dividiendo por el elemento de área se obtienen el flujo:

$$J = \frac{\rho}{4\Pi} \int_0^\infty f(v)v dv \int_0^{\frac{\Pi}{2}} \text{sen}\theta \cos\theta d\theta \int_0^{2\Pi} d\phi \quad (\text{A.2})$$

$$J = \frac{\rho \langle v \rangle}{4} \quad (\text{A.3})$$

Apéndice B

Registros experimentales

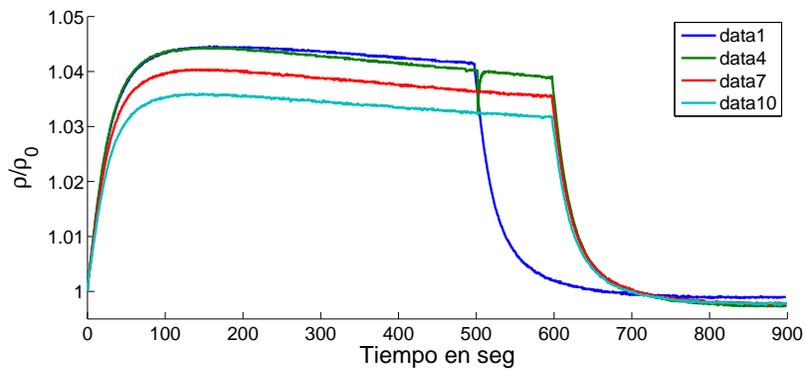


Figura B.1: Registros con intensidad $I= 50mW$ con iluminación azul($\lambda = 455nm$)

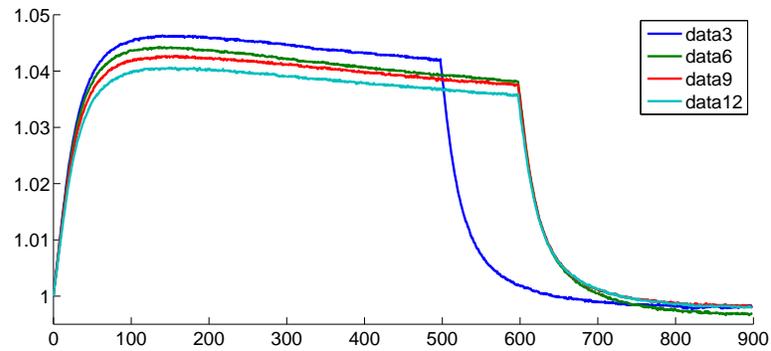


Figura B.2: Registros con intensidad $I= 50mW$ con iluminación verde($\lambda = 505nm$)

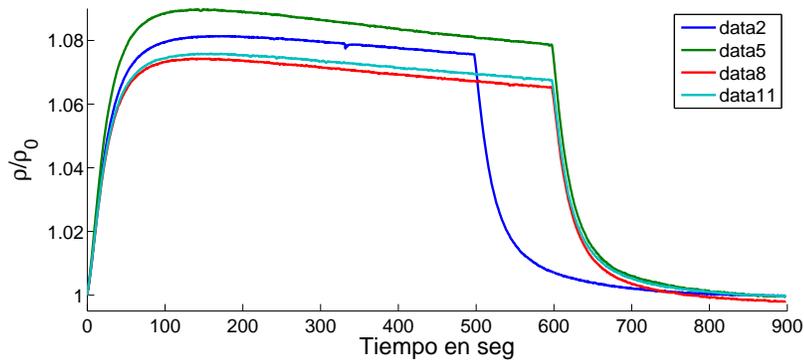


Figura B.3: Registros con intensidad $I= 50mW$ con iluminación roja($\lambda = 617nm$)

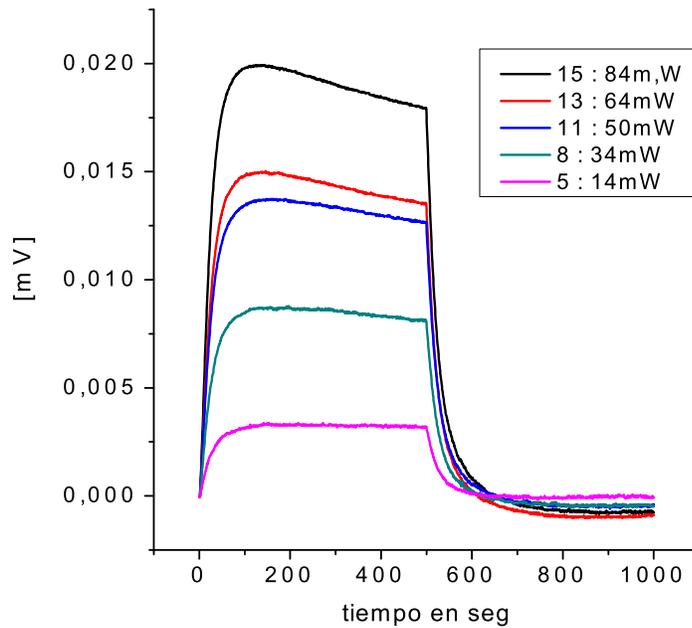


Figura B.4: Registros variando Intensidad de iluminación azul($\lambda = 455nm$)

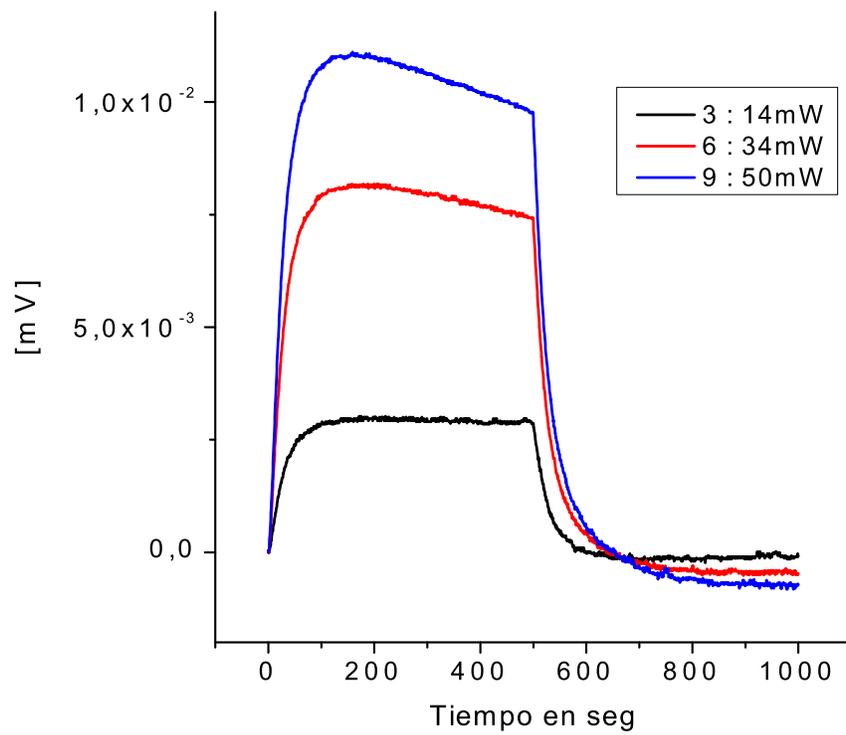


Figura B.5: Registros variando Intensidad de iluminación verde($\lambda = 505nm$)

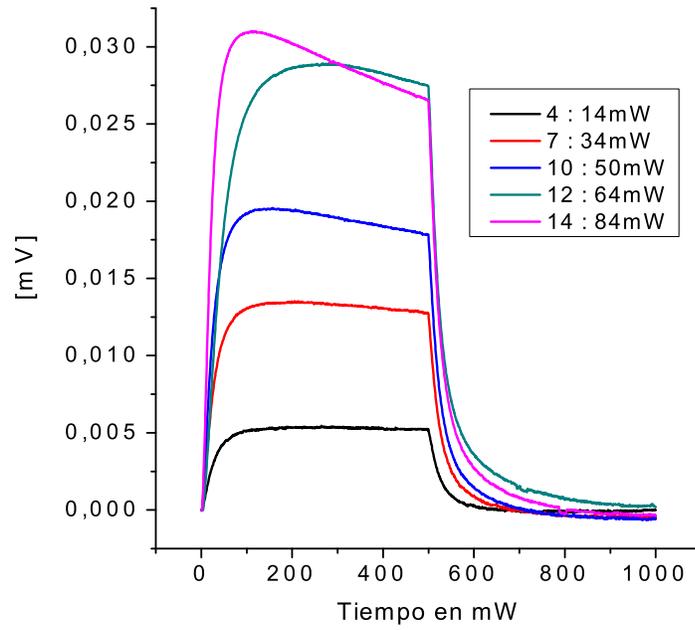


Figura B.6: Registros variando Intensidad de iluminación roja ($\lambda = 617nm$)

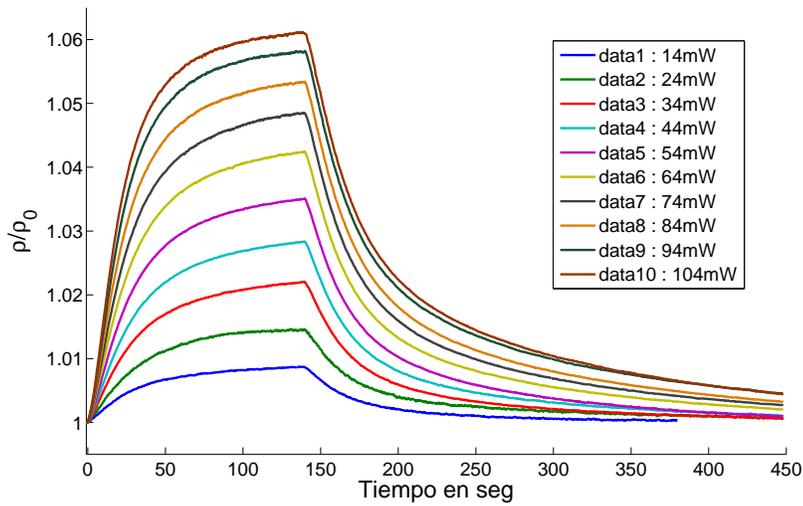


Figura B.7: Serie de registros incrementando intensidad de iluminación azul ($\lambda = 455nm$)

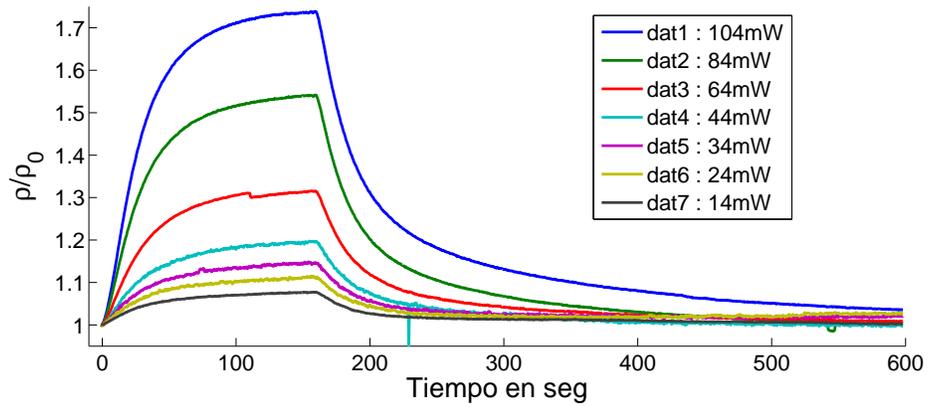


Figura B.8: Serie de registros decreciendo intensidad de iluminación azul ($\lambda = 455\text{nm}$)

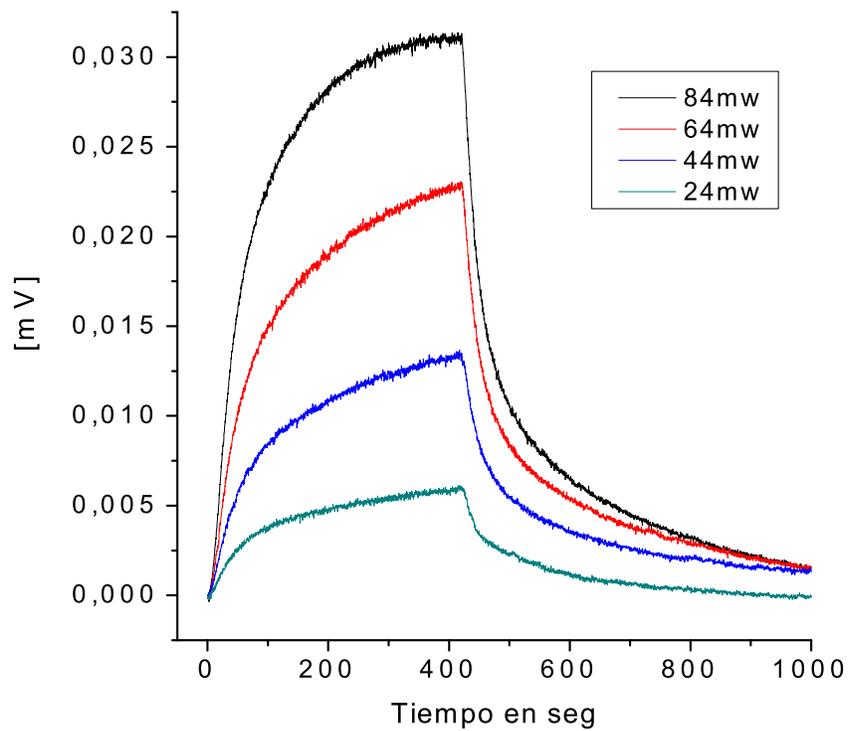


Figura B.9: Registros variando Intensidad de iluminación roja ($\lambda = 617\text{nm}$)

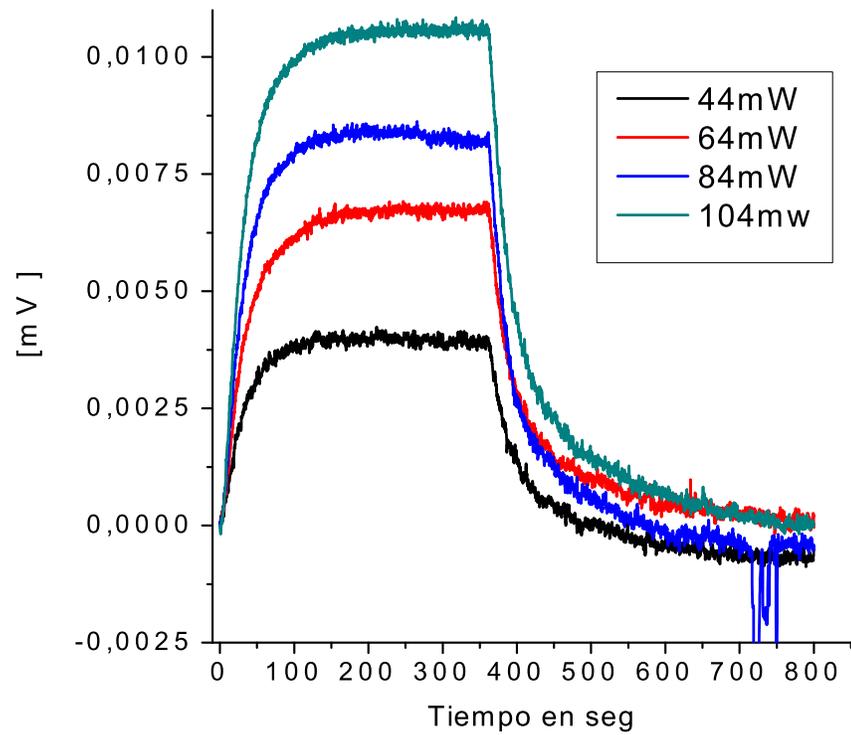


Figura B.10: Serie de registros incrementando intensidad de iluminación azul ($\lambda = 455nm$)

Bibliografía

- [1] D.Bloch S.Briaudeau and M.Ducloy. *Phys. Rev. A*, 59:3723, 1999.
- [2] S.Saltiel A.Papoyan D.Sarkisyan D.Bloch G.Dutier, A.Yarovitski and M.Ducloy. *Europhys. Lett.*, 63:35, 2003.
- [3] A.Yarovitski P.Todorov I.Hamid I.Maurin S.Saltiel D.Sarkisyan M.-P.Gorza D.Bloch M.Fichet, G.Dutier and M.Ducloy. *Europhys. Lett.*, 77:54001, 2007.
- [4] Y.Imai L.Czaia R.A.Saravanan V.Bright J.Reichel T.W.Hansch D.Z.Anderson S.Du, M.B.Squires. Atom-chip bose-einstein condensation in a portable vacuum cell. *Phys. Rev. A*, 70:053606, 2004.
- [5] J.Kitching P.D.D.Schwindt J.E.Stalnaker M.V.Babalas, D.Budker. Magnetometry with milimetric-escale anti-relaxation alcali-metals vapor cel. *preprint [http://www.arXiv:0511003v1\[physics.atom-ph\]](http://www.arXiv:0511003v1[physics.atom-ph])*, 2005.
- [6] J. Vanier. Atomic clocks based on coherent population trapping: a review. *Appl. Phys. B*, 81:421, 2005.
- [7] P.D. Schwindt L. Hollberg J. Kitching y J. Moreland S. Knappe, V. Shah. A microfabricated atomic clock. *Appl. Phys. Lett.*, 85:1460, 2004.
- [8] J.H.Xu G.Alzetta F.Maccarrone R.A.Bernheim A.Gozzini, F.Mango. Light-induced ejection of alcaline atomsin polysiloxane coated cells. *Nuovo Cimento*, 15:709, 1993.
- [9] F.Mango G.Alzetta R.A.Bernheim J.H.Xu, A.Gozzini. Photoatomic effect:light-induced ejection of na and Na_2 from polydimethylsiloxane surface. *Phys. Rev. A*, 54:3146, 1996.
- [10] P.Bicchi C.Marinelli L.Moi M.Meucci, E.Mariotti. Light-induced atom desorption. *Europhys. Lett.*, 25:639–643, 1994.
- [11] C.Marinelli P.Bicci L.Moi E.Mariotti, M.Meucci. In *Proceedings of the XII International Conference on Laser Spectroscopy*, page 390. World Scientific New York, 1996.
- [12] Yu.N.Maksimov S.G.Przhibelskii V.V.KhormovZh.Eskp. A.M. Bonch-Bruevich, T.A.Vartanyan. *Theor. Fiz. 97 1761 Soviet Phis JEPT*, 70:993, 1990.

- [13] C.Marinelli E.Mariotti M.Meucci A.Nagel K.A.Nasyrov S.Rachini L.Moi S.N.Atutov.V.Biancalana, P.Bicchi. Light-induced diffusion and desorption of alkali metals in a siloxane film:theory and experiment. *Phys. Rev. A*, 60:04693, 1999.
- [14] D.English D.F.Kimball C.H.Li V.V.Yashchuk E.B.Alexandrov, D.Budker. Light-induced desorption of alkali metals atoms in paraffin coating. *Phys. Rev. A*, 66:042903, 2002.
- [15] N.Sugimoto T.Yabuzaki A.Hatakeyama, K.Enomoto. Atomic alkali-metal gas cells at liquid-helium temperatures:loading by light-induced atom desorption. *Phys. Rev. A*, 65:0222904, 2002.
- [16] M.A.Kasevich B.P.Anderson. Loading a vapor-cell magneto-optic trap using light-induced atom desorption. *Phys. Rev. A*, 63:023404, 2001.
- [17] A.Bogi J.Brewer K.Rubahn H.G.Rubahn F.Della Valle E.Mariotti V.Biancalana S.Veronesi L.Moi A.Burchianti, C.Marinelli. Light-induced atomic desorption from porous silica. *Europhys. Lett.*, 67:983, 2004.
- [18] Robert J. Hamers. Bond breaking at surfaces: Electrons or phonons? <http://www.sciencedirect.com> [*Surface Science*], page 583, 2005.
- [19] D.English S.M.Rochester Y.Rosen K.Tsigutkin D.Budker E.B.Alexandrov M.V.Balabas D.F.Jackson Kimball F.A.Narducci S.Pustenly V.V.Yshchuk T.Karaulanov, M.T.Graf. Controlling atomic vapor density in paraffin-coated cells using light-induced atomic desorption. *preprint* <http://www.arXiv:0806.0663v2>[*physics.atom-ph*], 2008.
- [20] T.W.Hansch J.Reichel W.Hansel, P.Hommelhoff. *Nature (London)*, 413:498, 2001.
- [21] G.C.Wood G.E.Thompson. Porous anodic film formation on aluminium. *Nature*, 290:230, 1981.
- [22] A.P.Davidson R.C.Furneaux, W.R.Rigby. The formation of controlled porosity membranes from anodically oxidized aluminum. *Nature*, 337:147, 1989.
- [23] Whatman International Limited. Literatura comercial. <http://www.whatman.com/PRODAAnoporeInorganicMembranes.aspx>.
- [24] H.Wormeester C.Salm A.C.Galca, E.S.Kooij. Structural and optical characterization of porous anodic aluminum oxide. *Journal of Applied Physics*, 94:4296, 2003.
- [25] N.I.Mukhurov A.M.Rzhevskii R.Patterson P.P.Mardilovich, A.N.Goviadinov. New and modified anodic alumina membranes part I. thermotreatment of anodic alumina membranes. *Journal of Membrane Science*, 98:131–142, 1995.
- [26] D.A.Steck. Rubidium 87 d line data. <http://george.ph.utexas.edu/dsteck/alkalidata>, 2003.

-
- [27] Wolfgang Demtröder. *Laser Spectroscopy Basics Concepts and Instrumentation*. CRC Press, 1996.
- [28] F. Reif. *Fundamentos de Física Estadística y Térmica*. McGRAW-HILL BOOK COMPANY, 1968.
- [29] V.Natarajan U.D.Rapol, A.Wasan. Loading of a rb magneto-optic trap from a getter source. <http://arxiv.org/abs/physics/0204022>, 2002.
- [30] Richard I. Masel. *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. John Wiley & Sons, 2007.
- [31] Richard I. Masel. *Classical Electrodynamics*. 2^a ed. John Wiley & Sons (New York), 1975.
- [32] H.G.Rubhan V.G.Bordo. Laser-controlled adsorption of na atoms in evanescent wave spectroscopy. *Optics Express*, 4 No2:59–66, 1999.
- [33] Raúl Baragiola. Class notes university of virginia. In <http://www.virginia.edu/ep/SurfaceScience/Adsorption>, 2005.
- [34] C.Wieman M.Stephens, R.Rhodes. Study of wall coatings for vapor-cell laser traps. *Journal of Applied Physics*, 76:3479–3488, 1994.
- [35] L.Moi E.Mariotti. *Light Induced Atom Desorption*. M.Ducloy,D.Bloch Ed., Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [36] M.Vollmer R.Weidenauer F.Trager W.Hoeisel, K.Jungmann. Desorption stimulated by laser-induced surface-plasmon excitation. *Phys. Rev. Lett.*, 60:1649–1652, 1987.
- [37] F.Trager W.Hoeisel, M.Vollmer. Desorption of metal atoms with laser light: Mechanistic studies. *Phys. Rev. B*, 48:17463–17476, 1993.
- [38] C.Marinelli E.Mariotti L.Moi A.Burchianti, A.Bogi. Reversible light-controlled formation and evaporation of rubidium clusters in nanoporous silica. *Phys. Rev. Lett.*, 97:157404(4), 2008.
- [39] C.Marinelli E.Mariotti L.Moi A.Burchianti, A.Bogi. Optical recording in rb loaded-porous glass by reversible photoinduced phase transformation. *Optics Express*, 16:1377–1384, 2008.
- [40] T.Henninger O.Topic E.Rasel W.Ertmer J.Arlt C.Klempt, T.van Zoest. Ultraviolet light-induced atom desorption for a large rubidium and potassium magneto-optical traps. *Phys. Rev. A*, 73:013410, 2006.
- [41] C.K.Renshaw S.Goh A.L.Gaeta B.J.Kirby s.Ghosh, A.R.Bhagwat. Low-light-level optical interactions with rubidium vapor in a photonic band-gap fiber. *Phys. Rev. Lett.*, 97:023603, 2006.
- [42] Rolando M.A. Roque-Malerbe. *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*. CRC Press, 2007.

- [43] J.Crank. *The Mathematics of Diffusion*. CLAREDON PRESS OXFORD, 1975.
- [44] R.K.Pathria. *Statistical Mechanics*. Butterworth Heinemann, 1996.
- [45] Edward J. Maginn Gaurav Arya, Hsueh-Chia Chang. Knudsen diffusivity of a hard sphere in a rough slit pore. *Phys. Rev. Lett.*, 91:026102, 2003.
- [46] Frank O. Goodman & Harold Y. Wachman. *Dynamics of Gas-Surface Scattering*. Academic Press, 1976.
- [47] R.D.Present W.G.Pollard. On gaseous self-diffusion in long capillary tubes. *Phys. Rev.*, 73:762–774, 1948.
- [48] A.Bogi E.Mariotti S.Veronesi F.Della Valle G.Beviacqua L.Moi A.Burchianti, C.Marinelli. Light-induced atomic desorption from pdms films and porous glass: application and fundamental issues. In *Conference on Atom and Molecules near Surfaces*, pages 78–85. Institute of Physics Publishing., 2005.
- [49] A.Bogi F.Della Valle E.Mariotti S.Veronesi L.Moi A.Burchianti, C.Marinelli. Photo-ejection and transport of alkali atoms embedded in nanoporous silica. In *Conference on Atom and Molecules near Surfaces*, pages 86–89. Institute of Physics Publishing., 2005.