

ESTUDIO FOTOACÚSTICO DE LA ABSORCIÓN MULTIFOTÓNICA DE SiF₄

A. N. Alcaraz¹, V. M. Freytes², R. Tarulla³, J. Codnia², M. L. Azcárate^{2,4}

1 Dpto. Física, Facultad Ingeniería, UBA

Av. Paseo Colón 850 - (C1063ACV) - Buenos Aires - Argentina

2 Centro de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones CEILAP (CITEFA-CONICET)

San Juan Bautista de La Salle 4397 - (B1603ALO) – Villa Martelli – Prov. Buenos Aires - Argentina

3 Departamento de Química Aplicada, CITEFA

San Juan Bautista de La Salle 4397 - (B1603ALO) – Villa Martelli – Prov. Buenos Aires - Argentina

4 Carrera del investigador CONICET

e-mail : aalcaraz@fi.uba.ar, mfreytes@citefa.gov.ar, rtarulla@citefa.gov.ar, jcodnia@citefa.gov.ar, lazcarate@citefa.gov.ar

La técnica fotoacústica fue utilizada para determinar la absorción multifotónica infrarroja (AMFIR) de SiF₄ para diferentes longitudes de onda (λ) y fluencias de irradiación (Φ). Se determinó la densidad de potencia espectral acústica de la señal captada por un micrófono. Dicha densidad mostró un patrón de resonancias acústicas las cuales se interpretaron a partir de un modelo de celda cilíndrica sin pérdidas. A partir de la dependencia de la señal fotoacústica (SFA) de la fluencia y la longitud de onda de irradiación se obtuvo el espectro AMFIR para esta molécula. Se encontró que el máximo de dicho espectro presenta un corrimiento hacia el rojo respecto del espectro de absorción lineal como consecuencia de la anarmonicidad de las vibraciones moleculares, efecto característico de la AMFIR de moléculas pequeñas.

The photoacoustic technique has been used to determine the fluence (Φ) and wavelength (λ) dependence of the infrared multiphoton absorption (IRMPA) of SiF₄. The acoustic spectral power density of the signal acquired by a microphone has been determined and its acoustic resonance pattern has been assigned on the basis of cylindrical cell model without losses. The IRMPA spectrum of this molecule was obtained from the fluence and wavelength dependence of the photoacoustic signal (PAS). The maximum of this spectrum is red-shifted with respect to the linear absorption spectrum as a consequence of the anharmonicity of the molecular vibrations. This is a characteristic effect of the IRMPA of small molecules.

I-INTRODUCCION

Los procesos de absorción, (AMFIR), y disociación multifotónica infrarroja, (DMFIR), de algunas moléculas poliatómicas han resultado ser isotópicamente selectivos^(1,2). Este hecho ha impulsado el estudio de la AMFIR y DMFIR de moléculas de interés tecnológico con el fin de desarrollar técnicas eficientes de enriquecimiento isotópico.

La absorción multifotónica de diferentes moléculas ha sido estudiada tanto por su potencial aplicación al enriquecimiento isotópico como también con el fin de dilucidar los mecanismos que tienen lugar durante la misma. Entre algunos ejemplos podemos citar CF₃H, CDCl₃, C₂CH₃Cl, CF₃I, CF₃Br, CF₃Cl, SF₆, OsO₄, Si₂F₆⁽¹⁻⁷⁾. El estudio de la AMFIR de SiF₄ es de particular interés debido a la posible utilización de esta molécula como precursora en la separación isotópica del silicio.

El silicio natural tiene tres isótopos ²⁸Si (93,23%), ²⁹Si (4,67%) y ³⁰Si (3,10%). Se ha comprobado que obleas de ²⁸Si puro presentan un aumento de 60 % en la conductividad térmica respecto del silicio natural⁽⁷⁾. Por lo tanto, la utilización de ²⁸Si en la fabricación de dispositivos electrónicos mejoraría notablemente la disipación térmica de los mismos, que es un factor limitante de las potencias y las velocidades de conmutación alcanzables.

La molécula SiF₄ presenta una banda de absorción infrarroja (IR) entre 1000 y 1040 cm⁻¹. El modo de

vibración ν_3 , estiramiento degenerado, presenta picos en 1031,8, 1022,9 y 1015,4 cm⁻¹ correspondientes a las especies isotópicas ²⁸SiF₄, ²⁹SiF₄ y ³⁰SiF₄⁽⁸⁾, que son cuasi-resonantes con las líneas de emisión de la banda de 9,6 μ m del láser de CO₂.

Hass et al.⁽⁹⁾ investigaron las características de la absorción multifotónica IR de SiF₄ utilizando algunas líneas de emisión de las bandas de 9,6 μ m y de 10,2 μ m. En las líneas de emisión de la banda de 9,6 μ m estudiadas entre 1050,44 y 1031,46 cm⁻¹, (9P(16) - 9P(36)), encontraron que la absorción multifotónica está dominada por la saturación. En la línea 10R(12) de la banda de 10,2 μ m, 970,56 cm⁻¹, determinaron que la AMFIR seguía la ley de Beer para bajas fluencias.

En el presente trabajo se estudió mediante la técnica fotoacústica la dependencia de la AMFIR de SiF₄ de la longitud de onda (λ) y de la fluencia (Φ) de irradiación. Para ello se irradiaron mezclas de SiF₄ y Ar con las líneas de emisión entre 9P(36) y 9P(52) de la banda de emisión en 9,6 μ m de un láser de CO₂ TEA. Se determinó la dependencia de la señal fotoacústica, SFA, de la longitud de onda y de la fluencia de irradiación, obteniéndose el espectro de AMFIR para esta molécula.

II- PARTE EXPERIMENTAL

En las experiencias se utilizó un láser de CO₂ TEA multimodo, 1 Hz de frecuencia, 180 ns duración del pulso construido en la División Fotofísica en Gases del CEILAP.

La celda fotoacústica de vidrio Pyrex, tenía simetría cilíndrica, con un largo de 15 cm y un diámetro de 3,5 cm. Las ventanas de la celda eran de KCl.

La radiación se enfocó en el centro de la celda con una lente de Ge de 12,5 cm de distancia focal, obteniéndose en el foco un diámetro del haz de 0,88 mm. Frente a la ventana de entrada de la celda se colocó un diafragma con el fin de seleccionar la parte más homogénea del haz.

La energía transmitida se medía pulso a pulso con un detector piroeléctrico (Gentec ED 500) colocado detrás de la ventana de salida de la celda fotoacústica. Como sensor de la señal fotoacústica se utilizó un micrófono de audífono (Knowles, EK3132), adherido a la pared en el punto medio de la celda. Las señales eléctricas provenientes del micrófono y del detector piroeléctrico fueron adquiridas simultáneamente con un osciloscopio HP54510A en una ventana temporal de 30 ms y con 8000 muestras por ventana. Para cada una de las longitudes de onda y de las fluencias de irradiación utilizadas, se promediaron 50 mediciones para compensar las fluctuaciones pulso a pulso. Posteriormente, las señales fueron procesadas mediante una PC usando el algoritmo de la transformada rápida de Fourier (FFT).

En las experiencias se utilizaron las líneas 9P(30) – 9P(52) del láser CO₂. La energía del láser se varió utilizando combinaciones de láminas de F₂Ca de diferentes espesores. Para cada una de la líneas del láser, la fluencia se varió en el intervalo entre 5 y 70 J cm⁻².

Las muestras irradiadas contenían 0,4 Torr de SiF₄ (Matheson 99,99%) y 20 Torr de Ar (Air Liquide 99,98%). La presión parcial de SiF₄ de las muestras fue determinada mediante un espectrófotometro FTIR Nicolet 520P. Se agregó Ar con el fin de aumentar la intensidad de la señal.

II- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra una serie temporal típica la cual consiste en una señal de alta frecuencia, asociada a la suma de las contribuciones de los diferentes modos acústicos excitados y una envolvente de baja frecuencia asociada a la disipación de energía del sistema.

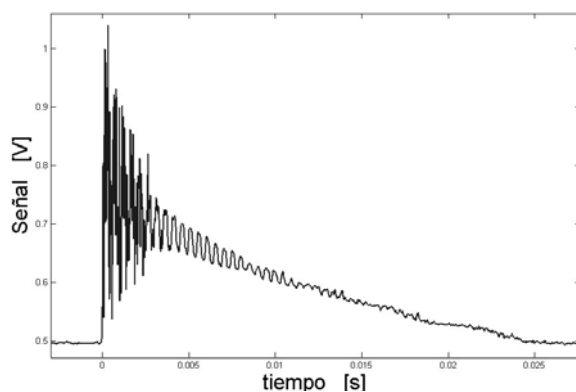


Figura 1. Señal fotoacústica.

La densidad de potencia espectral de la señal fotoacústica se muestra en la Figura 2. La asignación de

los picos fue realizada a partir de los autovalores de la ecuación de Helmholtz para simetría cilíndrica dados por la expresión:

$$f_{n,v,m} = \frac{c}{2L} \sqrt{m^2 + \left(\frac{2L}{\pi D} X'_{v,n} \right)^2} \quad (1)$$

donde c es la velocidad del sonido, L y D son la longitud y el diámetro de la celda, respectivamente, $X'_{v,n}$, es el enésimo cero de la primera derivada de la función de Bessel, J_v , y m es el orden del modo longitudinal. Se observa que los modos de mayor energía acústica son el primero longitudinal (001) y el primero radial (100).

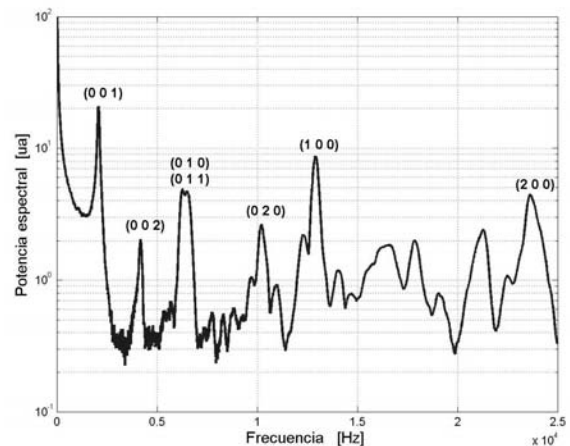


Figura 2. Densidad de potencia espectral de la señal fotoacústica.

La distribución de energía entre los modos acústicos de los espectros mostró fluctuaciones pulso a pulso debido a variaciones de la distribución espacial de la energía del haz. En consecuencia, éstos fueron analizados con un método, basado en el teorema de Parseval, mediante el cual la energía total absorbida se determina a partir de la desviación standard de las series temporales⁽¹⁰⁾. Dicha desviación standard se utilizó como estimador de la intensidad de la señal fotoacústica (SFA).

En la Figura 3 se muestra la dependencia de la SFA de la fluencia. La señal muestra un efecto de saturación característico de la absorción multifotónica, el cual puede modelarse:

$$S_{FA} = A\Phi^\alpha \quad (2)$$

El factor A está relacionado con la sección eficaz de absorción (σ) de la molécula, la concentración del gas absorbente (n) y una constante instrumental (K):

$$A = Kn\sigma \quad (3)$$

La dependencia de σ de la fluencia en el régimen multifotónico está dada por:

$$\sigma = B\Phi^{-\beta} \quad (4)$$

El exponente $\alpha = 1 - \beta$ (ec. 2) tiene en cuenta la disminución de σ al aumentar la fluencia.

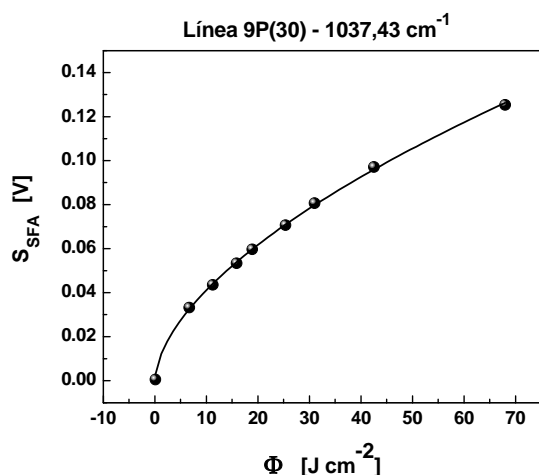


Figura 3. Dependencia de la señal fotoacústica SFA de la fluencia

En la Figura 4 se observa la variación del factor A con la longitud de onda con círculos llenos. El espectro FTIR de baja señal se muestra en línea continua. El comportamiento del factor A es similar al del espectro de baja señal pero presenta un ensanchamiento y un corrimiento hacia el rojo de aproximadamente 5 cm^{-1} . El máximo en $1025,28 \text{ cm}^{-1}$ es coincidente con la línea 9P(42).

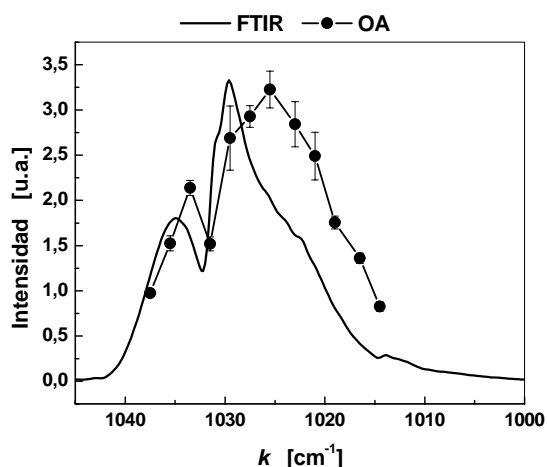


Figura 4. Dependencia del factor A de la SFA del número de onda.

En la Figura 5, con círculos llenos se muestra la variación del exponente α con la longitud de onda. El espectro FTIR de baja señal se muestra en línea continua. El valor del exponente α permanece aproximadamente constante en 0,6 entre 1021 y $1037,5 \text{ cm}^{-1}$; a frecuencias menores se observa un ligero incremento del mismo.

IV- CONCLUSIONES

Se registraron los espectros acústicos resultantes de la desexcitación subsiguiente a la absorción multifotónica IR de SiF_4 . A partir de los mismos se asignaron las frecuencias asociadas a los modos normales de la celda. Los modos (001) (primero longitudinal) y (100) (primero radial) fueron los de mayor energía acústica.

Se obtuvo la potencia espectral acústica en función de la fluencia, encontrándose un comportamiento de saturación con la fluencia, efecto característico de la AMFIR.

A partir de la dependencia de la SFA de la longitud de onda de irradiación, se obtuvo el espectro infrarrojo de absorción multifotónica. El mismo presenta un corrimiento hacia el rojo respecto del espectro de absorción lineal como consecuencia de la anarmonicidad del modo vibracional.

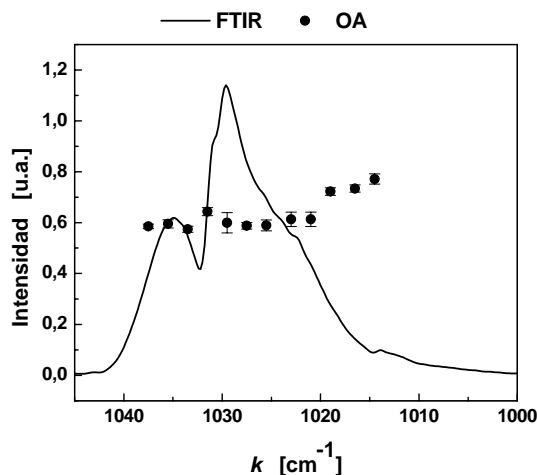


Figura 5. Dependencia del exponente α de la SFA del número de onda.

Referencias

- Letokhov, V.S. Non linear Laser Chemistry, Multiple-Photon Excitation, Springer Ser. Chem. Phys. **22**, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1983)
- Bagratashvili, N., V.S. Letokhov, A.A. Makarov, E.A. Ryabov. Multiple-Photon Laser Photophysics and Photochemistry. Harwood Academic Publishers. London, Paris, New York (1985)
- Angelii, C., R. Capitini, P. Girard, Laser Chem. **7**, 305 (1987)
- Azcárate, M.L., E.J. Quel, B. Toselli, J.C. Ferrero, E.H. Staricco, J. Phys. Chem. **92**, 403 (1988)
- Tosa, V., S. Isomura, K. Takeuchi, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **91**, 173 (1995)
- Ungureanu, C., V. Almasan, M. Ungureanu, Infr. Phys. and Tech. **37**, 451 (1996)
- Takyu, K.-I., K. Itoh, V.I. Ozhogin, Jpn. J. Appl. Phys., **38**, L 1493 (1999)
- Heicklen, J. and V. Knight. Spectrochim. Acta **20**, 295 (1964)
- Hass, Y., O. Citri, G. Yahav, Isr. J. Chem., **24**, 218 (1984)
- Codnia, J., M.L. Azcárate, V. Slezak, A. Peuriot, G. Santiago, J. Phys. IV France **125**, 35 (2005)