

INFLUENCIA DE LA LONGITUD DE ONDA DE IRRADIACIÓN EN LA FOTODISOCIACIÓN DEL SiF₄

A. N. Alcaraz¹, J. Codnia², M. L. Azcárate^{2,3}

1 DPTO. FÍSICA, FACULTAD INGENIERÍA, UBA

2 CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN LÁSERES Y APLICACIONES CEILAP (CITEFA-CONICET)

JUAN BAUTISTA DE LA SALLE 4397 - (B1603ALO) - VILLA MARTELLI - BUENOS AIRES - ARGENTINA

3 CARRERA DEL INVESTIGADOR CONICET

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

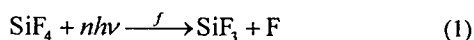
En el presente trabajo se estudió la influencia de la longitud de onda de irradiación en la disociación multifotónica IR (DMFIR) del SiF₄. Para ello se irradiaron mezclas de SiF₄ e H₂ con distintas líneas vibro-rotacionales de la banda de emisión en 9,6 μm de un láser de CO₂ TEA. El H₂ se utilizó para inhibir la reacción de recombinación de los radicales (SiF₃ y F) generados en la fotodisociación. La desaparición de la molécula precursora SiF₄ y la aparición del producto SiF₃H fue caracterizada por espectrometría FTIR. Se determinó la probabilidad de disociación por pulso en función de la fluencia del láser.

A TEA CO₂ laser tuned to different lines of the 9,6 μm emission band was used to study the dependence of the infrared multiple photon dissociation, (IRMPD), of SiF₄ on the irradiation wavelength. H₂ was used as a radical (SiF₃ y F) scavenger. The disappearance of SiF₄ and the formation of the product SiF₃H were determined by IR spectrometry. The dissociation yield spectrum in the region of 9,6 μm emission band as well as the laser fluence dependence of the dissociation probability have been obtained.

I-INTRODUCCION

El desarrollo de láseres pulsados de alta potencia que operan en la región del espectro correspondiente a las frecuencias de vibración molecular ha permitido el estudio de la excitación y disociación multifotónica infrarroja, DMFIR, de diferentes moléculas. La fracción de moléculas disociada por pulso, γ , depende tanto de la longitud de onda de irradiación del láser como de la fluencia, Φ , del mismo⁽¹⁾. Dicha dependencia ha sido comprobada en moléculas como SF₆^(1,2), OsO₄⁽²⁾, Si₂F₆⁽³⁾, entre otras.

El SiF₄ presenta una banda de absorción entre 1000 y 1040 cm⁻¹, correspondiente al modo de vibración ν_3 de estiramiento antisimétrico Si-F. Las diferentes especies isotópicas, ²⁸SiF₄ (93,23%), ²⁹SiF₄ (4,67%) y ³⁰SiF₄ (3,10%), presentan picos en 1031,8, 1022,9 y 1015,4 cm⁻¹⁽⁴⁾, que son aproximadamente resonantes con las líneas de emisión de la banda de 9,4 μm del láser de CO₂. La DMFIR del SiF₄ ocurre según la reacción:



donde f es la fracción de moléculas de SiF₄ disociada por pulso y $n \approx 50$ es el número de fotones absorbidos secuencialmente.

Akulín et al.⁽⁵⁾ investigaron la dependencia de la disociación del SiF₄ con dos longitudes de onda del láser de CO₂, una fija en 1029,4 cm⁻¹, 9P(38), y la otra variable. Estos autores observaron un apreciable incremento en la disociación con el corrimiento de la sintonía de la segunda longitud de onda hacia el rojo respecto de ν_3 .

En un trabajo previo⁽⁶⁾ se determinó que la DMFIR de esta molécula con la línea 9P(36), 1031,46 cm⁻¹, es muy poco eficiente y que la recombinación

entre los radicales SiF₃ y F para regenerar SiF₄ es la principal reacción que sigue a la disociación. La fracción disociada por pulso, γ , se determinó adicionando H₂ al SiF₄, para inhibir dicha reacción de recombinación.

En el presente trabajo se estudió la influencia de la longitud de onda de irradiación en la DMFIR del SiF₄ y se determinó la probabilidad de disociación por pulso en función de la fluencia del láser para la línea 9P(36).

II- PARTE EXPERIMENTAL

Las experiencias de DMFIR del SiF₄ (Matheson, 99,99%) en presencia de H₂ (Union Carbide 99,99%) se realizaron utilizando una celda de vidrio pyrex, 10 cm de largo y 4 cm de diámetro, con dedo frío, y con ventanas de KCl selladas con araldite. La operación de carga se realizó en una línea de vacío libre de grasa. Como fuente de radiación infrarroja para la disociación se utilizó un láser de CO₂ TEA pulsado sintonizable, 1 J a 1Hz, 180 ns duración del pulso. Para obtener emisión de energía suficiente para la disociación se utilizó un acoplador de salida de Ge de 70 % de reflectividad para las líneas 9P(36) - 9P(44) y uno de SeZn de 85% de reflectividad para las líneas 9P(46) - 9P(52), ambos de 10 m de radio de curvatura. La radiación se focalizó en el centro de la celda con una lente de Ge de 12,7 cm de distancia focal. El área del haz en el foco se determinó haciéndolo incidir sobre un vidrio ahumado y midiendo el diámetro del perfil de la mancha con un perfilómetro, resultando un diámetro de 1 mm.

Las concentraciones de los reactivos y de los productos se determinaron mediante espectrometría IR con un espectrómetro FTIR Perkin Elmer, System 2000.

III- RESULTADOS Y DISCUSION

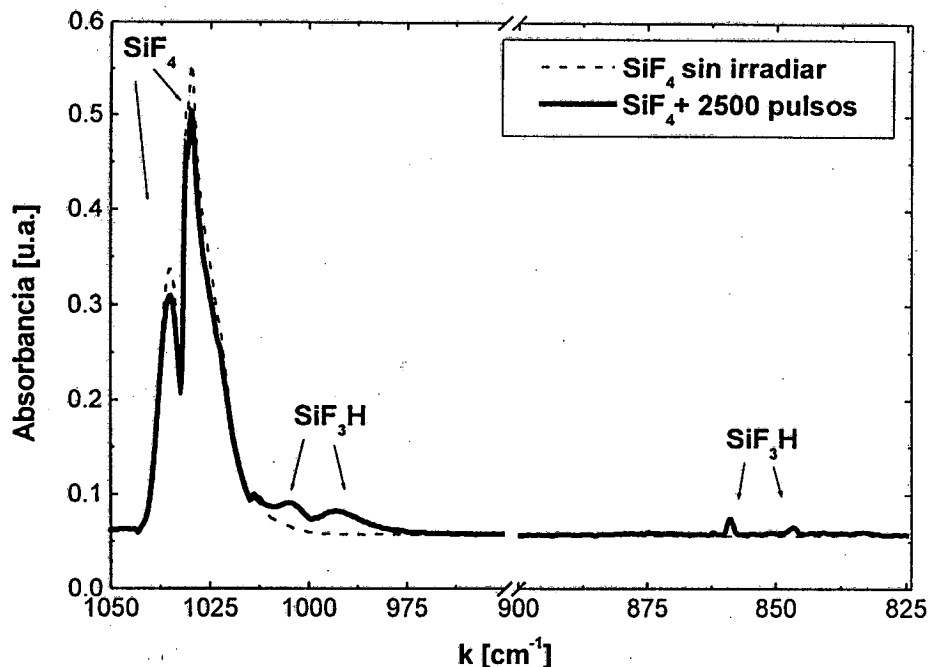


Figura 1. Espectro de absorción lineal de una mezcla de 0,42 torr de SiF_4 con 0,5 torr de H_2 sin irradiar e irradiada.

La Figura 1 muestra el espectro de absorción lineal de una mezcla de 0,42 torr de SiF_4 y 0,5 torr de H_2 antes y después de la irradiación con 2500 pulsos. En la mezcla irradiada se observa la presencia de las bandas de absorción infrarroja correspondientes a los modos ν_2 (859 cm^{-1}), ν_4 (999 cm^{-1}) y ν_5 (845 cm^{-1}) del producto $\text{SiF}_3\text{H}^{(7)}$.

En la Figura 2 se observa la fracción disociada por pulso, γ , en función de la fluencia, Φ , obtenida al irradiar distintas muestras de 0,4 torr de presión parcial de SiF_4 y de 1,6 torr de H_2 con la línea 9P(36), $1031,46 \text{ cm}^{-1}$, en una geometría de irradiación enfocada.

Dado que γ depende fuertemente de la geometría de irradiación, para obtener la probabilidad de disociación por pulso es necesario introducir un modelo y, a partir del mismo, deconvolucionar los valores medidos de la fracción disociada por pulso.

Un modelo empírico describe la dependencia de la probabilidad de disociación por pulso, $P(\Phi)$, de la fluencia, Φ , a una dada longitud de onda, λ ⁽⁸⁾:

$$P(\Phi) = \begin{cases} 1 & \Phi > \Phi_{\text{sat}} \\ (\Phi / \Phi_{\text{sat}})^m & \Phi < \Phi_{\text{sat}} \end{cases} \quad (2)$$

donde Φ_{sat} es la fluencia de saturación, la fluencia más baja a partir de la cual todas las moléculas en el volumen irradiado se disocian con probabilidad uno.

La fracción disociada por pulso expresada en términos de la probabilidad de disociación por pulso se escribe como:

$$\gamma = \frac{1}{V_{\text{celda}}} \int_{\text{celda}} P(\Phi) dV \quad (3)$$

Los valores de la fracción disociada por pulso se deconvolucionaron a fin de obtener los valores de m y Φ_{sat} que permitieran calcular las probabilidades de disociación por pulso. Para ello, se calcularon los valores de m y Φ_{sat} minimizando el error relativo entre las fracciones disociadas por pulso medidas y las calculadas. El mejor ajuste se obtuvo con $m = 2,41$ y $\Phi_{\text{sat}} = 243 \text{ J/cm}^2$.

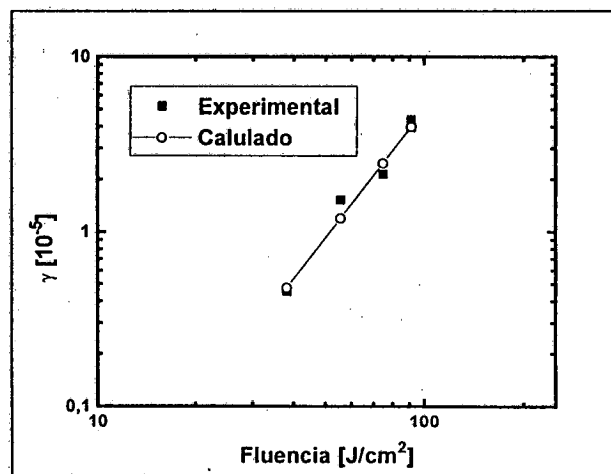


Figura 2. Fracción disociada por pulso vs. fluencia. Valores medidos y obtenidos por deconvolución.

Los valores medidos y los calculados se muestran en la Figura 2.

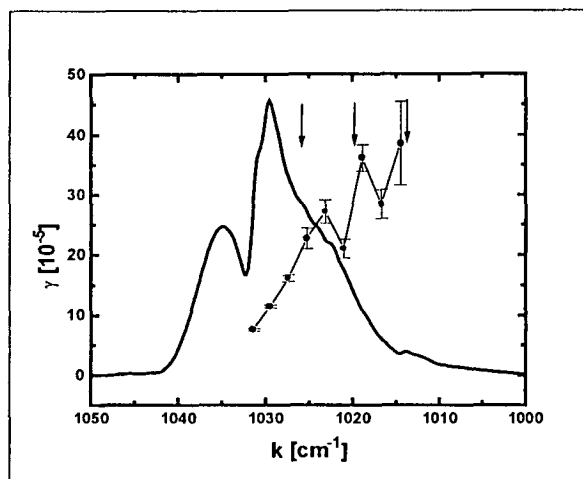


Figura 3. Fracción disociada de SiF_4 vs. longitud de onda.

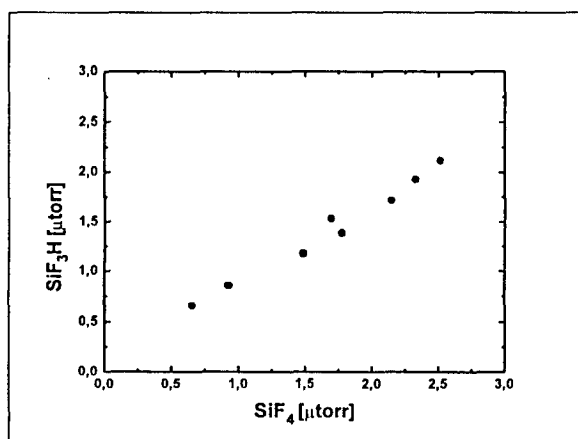


Figura 4. Cantidad de SiF_3H generada por pulso vs. cantidad de SiF_4 consumida.

La Figura 3 muestra el espectro de disociación multifotónica de una mezcla de 0,42 torr de SiF_4 y 0,5 torr de H_2 en el rango de número de onda entre 1031,46 y 1014,47 cm^{-1} , 9P(36) – 9P(52), respectivamente. Se observa un aumento de la DMFIR a medida que se corre la frecuencia de emisión del láser hacia el rojo del pico de absorción lineal de la especie isotópica $^{28}\text{SiF}_4$, 1031,8 cm^{-1} , debido a la anarmonicidad de los primeros niveles vibracionales, típico de moléculas pequeñas.

Por otro lado, este aumento de la DMFIR resulta en picos pronunciados para algunas longitudes de onda: 1025,28, 1018,87 y 1012,24 cm^{-1} , 9P(42), 9P(48) y 9P(54), respectivamente. Este fenómeno no podría ser atribuible a la disociación selectiva de las diferentes especies isotópicas del SiF_4 , pues su contribución estaría relacionada con su abundancia natural y, por lo tanto, sería poco apreciable. Este comportamiento, sin embargo, estaría relacionado con picos de resonancia, dado que coinciden con las longitudes de onda de los sucesivos corrimientos anarmónicos de los niveles del modo ν_3 excitado ($2nX_{33}=6 \text{ cm}^{-1}$)⁽⁹⁾. Este tipo de comportamiento ha sido observado en la molécula OsO_4 ⁽²⁾.

En la Figura 4 se representa la cantidad de SiF_3H producida en función de la cantidad de SiF_4 consumida por pulso para cada longitud de onda de irradiación. La relación lineal obtenida da cuenta de que los mecanismos involucrados en la disociación no se modifican al variar la longitud de onda de irradiación.

IV- CONCLUSIONES

El modelo de deconvolución utilizado permitió expresar los valores de la fracción disociada por pulso medidos, γ , en términos de la probabilidad de disociación por pulso, $P(\Phi)$, con $m = 2,41$ y $\Phi_{\text{sat}} = 243 \text{ J/cm}^2$.

El espectro de DMFIR presenta un corrimiento al rojo del máximo respecto del espectro de absorción lineal, debido a la anarmonicidad de las vibraciones moleculares. Este fenómeno es típico de las moléculas pequeñas.

En el espectro de DMFIR se observan picos de resonancia a las frecuencias de irradiación coincidentes con los corrimientos anarmónicos de los primeros niveles del modo irradiado.

El espectro de DMFIR fue obtenido en el rango de frecuencias de emisión de la rama P de la banda de 9,6 μm del láser de $^{12}\text{CO}_2$. La separación entre dicha rama y la rama R de la banda de 10,6 μm no permite completar el espectro. El rango obtenido podría ampliarse utilizando un láser de $^{13}\text{CO}_2$.

Referencias

1. Letokhov V.S., Non linear Laser Chemistry, Multiple-Photon Excitation, Springer Ser. Chem. Phys. 22, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1983)
2. Bagratashvili, V.N., Letokhov, V.S., Makarov, A.A., Ryabov, E.A., Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry, Harwood Academic Publishers New York, (1985)
3. Tosa, V., Isomura, S., Takeuchi, K., J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 91, 173 (1995)
4. Heicklen, J. and Knight, V., Spectrochim. Acta 20, 295 (1964)
5. Akulin, V.M., Alimpiev, S.S., Karlov, N.V., Prokhorov, A.M., Sartako, B.G., Khokholov, E.M., JETP Lett., vol. 25, 9, 400 (1977)
6. Alcaraz, A.N., Codnia, J., Azcárate, M.L., Anales AFA, vol. 14, 73 (2002)
7. Shimanouchi, T., Tables of Molecular Vibrational Frecuencias, Natl. Bur Stand., vol. II, 250 (1972)
8. a) Herman, I.P. Opt. Lett. 4, 403 (1979). b) Yokoyama, A., Suzuki, K., Fujisawa, G., Ishikawa, N., Iwasaki, M., Appl. Phys. B 38, 99 (1985)
9. MacDowel, R.S., Reisfeld, M.J., Patterson, C.W., Krohn, B.J., Vasquez, M.C., Laguna, G.A., J. Chem. Phys. 77, 4337 (1982)