UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

Disociación multifotónica de SiF_4 por preexcitación de niveles rotovibracionales

Tesis presentada para optar al título de

Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área Ciencias Físicas

por **Lic. Matías A. Risaro**

Director de Tesis: Dr. Jorge Codnia

Consejera de estudios: Dra. Andrea Bragas

Lugar de trabajo: Laboratorio de Láseres Moleculares

(DEILAP-CITEDEF)

Fecha de defensa: 23/4/19

Resumen

Disociación multifotónica infrarroja de SiF_4 por pre-excitación de niveles rotovibracionales

La presente tesis trata sobre la caracterización y modelado de un sistema de enriquecimiento isotópico de silicio, basado en la disociación multifotónica infrarroja (DMFIR) de la molécula de SiF_4. La DMFIR es un proceso que consiste en la absorción secuencial de decenas de fotones en el espectro IR hasta que se logra la disociación de la molécula de trabajo que contiene el isótopo de interés. Con el objetivo de aumentar la eficiencia de la disociación y la selectividad isotópica, se implementa la técnica DMFIR-2f que supone la utilización de dos láseres IR en forma secuencial; uno que preexcita la molécula en los primeros niveles rotovibracionales y otro que disocia las moléculas ya preexcitadas.

Una primera línea de investigación consiste en la realización de experimentos con diversas técnicas de espectroscopía para determinar propiedades moleculares y la dinámica de la absorción multifotónica IR (AMFIR). El uso de la espectroscopía por transformada de Fourier (FTIR) en celda estanca permite determinar los modos normales de absorción de las diversas especies isotópicas, así como determinar los parámetros de anarmonicidad del potencial molecular. Por otro lado se caracteriza la AMFIR, también en celda estanca, con espectroscopía de absorción; irradiando con láseres pulsados TEA de CO_2 en dos geometrías: colimada y enfocada. Las observaciones obtenidas permiten caracterizar la

sección eficaz de absorción y estimar el grado de excitación que alcanza la molécula de trabajo.

Una segunda instancia de investigación implica caracterizar la DMFIR-2f sobre un jet molecular, por medio de espectrometría de masas por tiempo de vuelo, TOF-MS. La irradiación de dicho jet se realiza con dos láseres TEA de CO_2, dispuestos en forma colineal y enfocados por una misma lente. Los radicales generados se ionizan por absorción multifotónica UV, MPI, con un láser pulsado de Nd:YAG utilizado en su cuarta armónica (266nm). A partir de los espectros de masas obtenidos se definen sendos estimadores para cuantificar la eficiencia de la disociación y el grado de selectividad isotópica. A partir de todas estas observaciones, se desarrolla un conjunto de simulaciones numéricas, basadas en la teoría RRKM, para describir la dinámica poblacional de los niveles vibracionales del SiF_4 y la fracción de moléculas disociadas. En este sistema de ecuaciones de balance se propone una desintonización lineal, basado en el potencial anarmónico de Morse, para modelar la sección eficaz de absorción de cada nivel vibracional.

En conclusión, en la presente investigación se ha parametrizado y modelado la DMFIR-2f tanto en experimentos de celda estanca como en un jet molecular. Se observa una mejora tanto en la eficiencia de disociación como en la selectividad, de un orden de magnitud respecto de la DMFIR tradicional. Además del aporte académico para describir cuantitativamente los procesos involucrados en la absorción multifotónica IR, la técnica de separación isotópica propuesta resulta promisoria para ser aplicada a gran escala en el enriquecimiento de silicio.

Palabras clave: Separación isotópica láser, Espectroscopía IR, Espectrometría de masas por tiempo de vuelo, Física molecular, Ionización multifotónica

Abstract

Infrared multiphoton dissociation of SiF_4 by pre-excitation of rovibrational levels

The following thesis is focused on the characterization and modelling of a Silicon Isotope Enrichment system based on the Infrared multiphoton dissociation (IRMPD) of the SiF_4 molecule. The IRMPD is a process that consists of the sequential absorption of IR photons from ground vibrational state up to dissociation threshold by a molecule that contains the isotope of interest. In order to increase the dissociation efficiency and the isotope selectivity, we implemented the two frequency IRMPD (2f-IRMDP) technique, which consists in a sequentially irradiation by two IR lasers; the first one pre excitates the molecules to lower rovibrational levels and the second dissociates the pre excited molecules.

A first line of research consists in the implementation of differents spectroscopic techniques to determine molecular properties and the dynamic of the infrared multiphoton absorption (IRMPA). The application of Fourier Transform spectroscopy on sealed gas cell allow us to determine the absorption normal modes of the SiF_4 isotopic species, as well as to establish the anharmonicity parameter of the molecular potential. Furthermore, we characterize the IRMPA with absorption spectroscopy also in a sealed gas cell; the sample is irradiated with infrared TEA CO_2 lasers in two different situations: collimated

and focused. The observations obtained allow us to describe the absorption cross section and to estimate the excitation energy reached by the working molecule.

A second line of research is to study the 2f-IRMPD over a molecular jet with time of flight mass spectrometry (TOF-MS). The irradiation of that jet is carried out with two infrared TEA CO_2 lasers in a collinear configuration and focused with the same lens. The fragments generated are ionized by UV multiphoton absorption (MPI) with the fourth harmonic of a pulsed Nd:YAG laser. From the mass spectrums obtained we define estimators to quantify the dissociation efficiency and the isotope enrichment factor. On the basis of the observations and the RRKM theory, we developed a set of numerical simulations to describe the population dynamic of the vibrational levels of SiF_4 and the ratio of dissociated molecules. In this rate equations system, we propose a linear detuning, founded on the Morse Potential, to model the absorption cross section of each vibrational level.

In conclusion, in the current research we have parameterized and modelled the 2f-IRMPD technique in sealed gas cell and in a molecular jet. With this technique, we have observed a one order of magnitude improvement in the dissociation efficiency and in the isotope enrichment factor, compared with the traditional IRMPD. In addition to the academic contribution to a quantitative description of the processes involved in the IRMPA, the 2f-IRMPD has proved to be a promising technique for laser isotope enrichment of Silicon.

Key Words: Laser isotope separation, IR spectroscopy, Time of flight mass spectrometry, Molecular Physics, Multiphoton Ionization

Agradecimientos

Las personas que me rodearon de cariño en estos años son muchas y no quiero perder la oportunidad de dedicarles unas palabras. La odisea que es el doctorado no podría haber llegado a buen (buen?) puerto sin estas maravillosas personas y por lo tanto esta tesis también es de ustedes.

A Jorge, mi director, sos un gran profesional y te agradezco por todo lo que aprendí a lo largo de estos años. Siempre estuviste dispuesto a trabajar con pasión, con espíritu crítico y con alegría. Sé que no debe ser fácil cumplir la función de director de tesis y menos de dirigir a una persona molesta como yo, pero estoy muy contento y orgulloso de todo lo que hemos hecho. Pero además de ser un excelente profesional, sos una persona buena que se preocupa por el otro. Muchas gracias!

A mi grupo de laboratorio, Marce, Nico y Martu. Compartir la oficina con ustedes hace que la mañana, mi gran némesis, sea muy alegre y llevadera. Han sido, y son, un gran grupo de trabajo; Marce un discutidor incansable que siempre motiva a repensar los temas que hablamos y Nico una persona con la paciencia del Dalai Lama siempre dispuesto a acompañar en las dudas que aparecen. Gracias a todes por soportarme y acompañarme en estos años.

A les hermanites de óptica cuántica. También aprendí mucho de ustedes, de las eternas preguntas de Nacho y de las certezas de Lau. Hemos compartido cursadas, organización de congresos, conferencias; son unos amigues de diez. Obviamente no me olvido de la genia

de Agus, una persona mágica como pocas, que contagia toda su alegría, cariño y talento. Quiero decirles que son unas personas tan únicas como los fotones que estudian.

A les muches profesionales que conocí en CITEDEF. Al genio de Richi, Richard o Miguel; un auténtico compañero investigador que es un lujo tener al lado. A la grosa de Viole, compañera de fierro que estuvo siempre conmigo en la trinchera de las mediciones. A Laura Azcárate, por abrirme las puertas del laboratorio, permitirme ser parte del proyecto SILAR y acompañarme en mi formación. A Francis y Silvina, siempre atentos a ayudar con la burocracia citedefiana y el maléfico GDE.

A les compañeres de la JOFA, la grosa de Chechu, el genio de Maicol, Agus (otra vez porque es crack), Julián, Fede Barabas, Griselda, Quimey, Pato, Charly Romano, Damián, Ruperto y muchos más.

A la banda que me acompañó durante la carrera: Dani, Tati, Santi y los tres boludos de sagitario (perdón, algún chiste tenía que meter). Los tres ~~me han abandonado~~ están ahora al otro lado del charco, pero sepan que los quiero y visitaré prontamente. Obviamente, no podía dejar de mencionar a mi compañera de compras, la gran Giorgina.

Al dúo dinámico de Conesa, Charly y Pablo, con quienes comparto la pasión de charlar, discutir, programar y dragonear (?). Son grandes personas y ojalá surjan proyectos juntos.

A mis querides Vale y Gonza o Gonza y Vale, personas maravillosas que juntas lo son aún más.

A mis amigues de fondo de tabla, esos seres épicos con los que arranqué la universidad y que fuimos tomando diversos caminos: Federico, Agustina, Agustín, Denise, Maxi (un ser tan maravilloso como su zurda) y Sergio.

A una persona fuera de serie y que admiro como Gaby. Alguien que es pura alegría, talento y pasión cumbiera.

A mis amigues de la barra del dragón, por esta nueva pasión que ya lleva varios logros y que promete traer más #Pauniela.

Pour mes amis qui habite a la France, Rocío y Emiliano. Aún a la distancia siempre atentos a preguntarme cómo estaba y a orientarme en mis decisiones.

A mis amigues de escritura, Yami y Fer, con quienes nos hicimos el aguante para terminar con esta travesía homérica. Gracias por todo el cariño, los infinitos viajes, el buen gusto y una mención especial a la cumpa Olga.

A la banda de Ituzaingó, mi tía Milena y mis barbudos primos Nicolás y David, esa tribu de seres fantásticos que hacen honor a la frase “en el oeste está el agite”.

A dos seres muy queridos y que no imagino disociados, Dani y Javi. La primera es una hermana de lujo que quiero a montones, siempre generosa, intensa y amorosa. Además, compartimos la elegancia ;). El segundo, un amigo que ya es parte de mi vida y que es de las personas más buenas que deben existir en el cosmos sideral (?). Dado que los va a hacer feliz, le agradezco también a Clarita por sus orejas.

A Emi, una persona mágica que genera felicidad con su sola presencia. Gracias por acompañarme, incluso a la distancia. Eterno amor a los pingüinos, los dragones y los chanchos.

A mis padres, Mamá y Papá o Papá y Mamá; el orden es indistinto. Como dije antes, esto no es un logro individual y si de aportes se habla, el de ustedes fue fundamental. Soy un agradecido de cómo me criaron y de que siempre me motivaron a hacer lo que me gusta. En este momento me es difícil mensurar todo lo que hice en mi vida, pero sepan que no podría haberlo hecho sin que estuviesen a mi lado. Los quiero a montones.

Al pueblo argentino. Sé que suena grandilocuente y medio tribunero, pero es lo que mejor se me ocurre para agradecer a la universidad pública, gratuita y de calidad que tenemos en nuestro país. Junto con mi hermana somos los primeros universitarios de mi familia y en algo tan necesario para la humanidad como las ciencias exactas. Quiero expresar mi compromiso por colaborar en el desarrollo científico y tecnológico de mi país.

Publicaciones

- Artículos en revistas internacionales con referato:
  - **Silicon Isotope Separation by two frequency IRMPD**, M. Risaro, V. D'Accurso, J. Codnia, M.L. Azcárate. *Sociedad Española de Óptica; Óptica Pura y Aplicada*; 50; 3; 8-2017; 229-237.
- Artículos en revistas nacionales con referato
  - **Desarrollo de un láser TEA de CO_2 de alta coherencia.**, M. Risaro, J. Codnia, M. L. Azcárate. *Anales AFA* 25; 4; 11-2014; 167-170.

Índice general

Resumen iii

Agradecimientos ix

Publicaciones xi

1. Introducción / Marco teórico 1

1.1. Motivaciones para la separación isotópica 1

1.2. Espectro molecular de niveles vibracionales 4

1.2.1. Hamiltoniano molecular 4

1.2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer 5

1.3. Molécula diatómica 7

1.3.1. Espectro vibracional 8

1.3.2. Espectro rotacional 10

1.4. Transiciones rotovibracionales 12

1.4.1. Transiciones vibracionales 12

1.4.2. Transiciones rotacionales 13

1.5. Los istótopos y su espectro vibracional 14

1.6. Disociación multifotónica infrarroja 15

1.6.1. Inicios y actualidad de la DMFIR 15

1.6.2. Descripción cualitativa 17
1.6.3. Un enfoque estadístico de la DMFIR 18
1.7. DMFIR con dos frecuencias 21

2. Espectroscopía multifotónica de SiF_4 25
2.1. Espectroscopía por transformada de Fourier 26
2.1.1. Marco teórico de la espectroscopía FTIR 26
2.1.2. Espectroscopía FTIR de SiF_4 29
2.1.3. Absorción rotovibracional del modo ν_3 32
2.2. Espectroscopía de absorción 35
2.2.1. Dispositivo experimental 37
2.2.2. Geometría colimada 40
2.2.3. Geometría enfocada 43
2.2.4. Simulación en celda estanca 47
2.3. Espectroscopía optoacústica 51
2.3.1. Marco téorico 51
2.3.2. Dispositivo experimental optoacústico 52
2.3.3. Dependencia con Φ y ν 55
2.4. Excitación con dos frecuencias 60
2.5. Conclusiones parciales 63

3. Sistema de espectrometría de masas por tiempo de vuelo 67
3.1. Descripción del sistema TOF; marco teórico 67
3.1.1. Principios teóricos de TOF-MS 68
3.1.2. Detector y multiplicador de iones 69
3.2. Ionización multifotónica (MPI) 71
3.2.1. Sección eficaz de ionización 72
3.3. Espectros y calibración de masas 74
3.3.1. Dispositivo experimental general 74
3.3.2. Ionización de aire y calibración de masas 79
3.3.3. Análisis MPI 81
3.4. Caracterización del jet molecular 83

3.5. Ionización multifotónica de SiF_4 87
3.5.1. Abundancia isotópica y fragmentación UV de SiF_4 87

4. Análisis de la DMFIR por espectrometría de masas 91
4.1. Dispositivo experimental DMFIR 2f 91
4.1.1. Esquema óptico general y TOF 91
4.2. Estimadores de disociación y selectividad 97
4.3. Sincronización temporal 101
4.3.1. Retardo láser de ionización 102
4.3.2. Retardo IR-IR 103
4.3.3. Cooperativo, no cooperativo y 2f 106
4.4. Caracterización de la DMFIR 2f 108
4.4.1. Parametrización en términos de Φ 108
4.4.2. Parametrización en términos de ν 114
4.5. Conclusiones parciales y propuestas a futuro 118

5. Simulaciones numéricas de DMFIR y DMFIR-2f en SiF_4 121
5.1. Mecanismos de excitación y desexcitación 121
5.1.1. Absorción / Emisión estimulada 122
5.1.2. Colisiones 123
5.1.3. Disociación simple (k_d) 124
5.2. Densidad de estados 125
5.3. Simulación de ecuaciones de balance 128
5.4. Simulaciones DMFIR 129
5.4.1. Excitación vibracional 130
5.4.2. Disociación en función de Φ 133
5.4.3. Disociación en función de ν 136
5.5. Exploración de la DMFIR-2f 138

6. Conclusiones y perspectivas 143

Apendices 151

A. Láser TEA de CO_2 **151**

A.1. Fluencia de un haz gaussiano 151

A.2. Enfoque de láser TEA de CO_2 152

A.3. Espectro emisión láser TEA CO_2 154

B. Láser Nd:YAG; descripción general **157**

B.1. Sistema Q-Switch y doblado frecuencia 157

B.2. Análisis temporal de pulso UV 159

C. Sistema detector de iones **163**

C.1. Circuito amplificador: análisis espectral 163

C.2. Multiplicador de iones 164

D. Cálculos numéricos de radicales SiF_n **169**

D.1. Inestabilidad del ión SiF_4^+ 170

D.2. Análisis del radical SiF^+ 171

Índice de figuras

1.1. Potencial armónico y de Morse para la molécula de HCl. 9

1.2. Representación esquemática de la disociación multifotónica IR. 17

1.3. Esquema del modelo estadístico propuesto para DMFIR. 19

1.4. Esquema de la excitación y desexcitación entre niveles vibracionales. 20

1.5. Representación esquemática de la técnica DMFIR-2f. 22

2.1. Esquema espectrómetro FTIR 27

2.2. Modos normales vibracionales del SiF_4. 29

2.3. Espectro FTIR del SiF_4 a temperatura ambiente. 30

2.4. Anarmonicidad del modo vibracional ν_3 32

2.5. Espectro FTIR del modo ν_3. 33

2.6. Esquema ley de Lambert-Beer. 36

2.7. Esquema de absorción entre dos niveles energéticos. 37

2.8. Dispositivo experimental para espectroscopía de absorción multifotónica. . 38

2.9. Fotografía del sistema experimental para espectroscopía multifotónica. . . . 39

2.10. Transmitancia de SiF_4 en función de Φ con haz colimado 41

2.11. Sección eficaz de absorción multifotónica de SiF_4 en función de Φ con geometría colimada. 42

2.12. Exponente de $\sigma(\Phi)$ para distintas ν del láser TEA de CO_2. 43

2.13. Número de fotones absorbidos por molécula con haz colimado. 44
2.14. Número de fotones absorbidos por molécula en función de ν del láser TEA de CO_2. 45
2.15. Transmitancia de SiF_4 en función de energía láser con haz enfocado. 46
2.16. Simulación de Φ_{laser} y σ_{SiF_4} a lo largo de un haz enfocado. 47
2.17. Simulación de la transmitancia de SiF_4 para un haz enfocado. 48
2.18. Simulación del número de fotones absorbidos a lo largo de la celda. 49
2.19. Esquema experimental para espectroscopía optoacústica de SiF_4. 52
2.20. Señal eléctrica típica de los experimentos de espectroscopía optoacústica. . 53
2.21. Espectro de frecuencias de la señal optoacústica. 54
2.22. Correlación entre la desviación estándar de la señal optoacústica y su potencia espectral. 55
2.24. Parámetros del modelo propuesto para la señal optoacústica. 57
2.25. Correlación entre espectroscopía optoacústica y de absorción. 59
2.26. Esquema de la absorción de fotones en la DMFIR con dos frecuencias . . . 60
2.27. Dispositivo experimental dispuesto para caracterizar la transmitancia en celda estanca con 2 frecuencias. 61
2.28. Transmitancia de una muestra de 0.4 Torr de SiF_4 en función del retardo entre láseres. 62
2.29. Transmitancia y señal optoacústica en un esquema de dos láseres. 63

3.1. Esquema de trayectoria de iones en un TOF-MS. 69
3.2. Circuito amplificador del detector de iones. 70
3.3. Esquema de distintos tipos de ionización fotónica resonante y no resonante 72
3.4. Probabilidad de ionización en función de la intensidad del láser. 74
3.5. Sistema experimental TOF-MS 75
3.6. Señal eléctrica del detector de iones par auna muestra de Aire. 76
3.7. Diagrama de bloques del sistema TOF-MS. 77
3.8. Calibración de tiempos de arribo para TOF-MS. 80
3.9. Espectro de masas de una muestra de aire. 81
3.10. Amplitud de pico de iones en función de E_{UV}. 82

3.11. Distribución maxwelliana de tiempos para el O_2^+. 84
3.12. Velocidad media de iones en el jet molecular. 86
3.13. Amplitud de la señal de pico en función del tiempo de apertura de la válvula. 87
3.14. Espectro de masas de SiF_4 mediante ionización multifotónica UV. 88
3.15. Abundancia isotópica de silicio determinada por TOF-MS. 89

4.1. Esquema del sistema TOF-MS para caracterizar la DMFIR-2f 92
4.2. Imagen del sistema experimental dispuesto para los experimentos de DMFIR en un jet de SiF_4 94
4.3. Esquema de retardos para el dispositivo experimental DMFIR-2f. 96
4.4. Espectro de masas de SiF_4 en las experiencias de DMFIR. 98
4.5. Amplitud relativa de isótopos. 99
4.6. Amplitud de $^{28}SiF^+$ como función de τ_{UV-IR}. 102
4.7. Retardos entre láseres de excitación y disociación. 104
4.8. Estimador α_{47} como función del retardo entre láseres IR. 105
4.10. Retardo entre los láseres de excitación y disociación. 109
4.11. Estimador α_{47} como función de Φ_E. 110
4.12. Estimador α_{47} en función de Φ_D. 111
4.13. Selectividad isotópica β_{30} en función de Φ_E. 112
4.14. Selectividad isotópica como función de Φ_D. 113
4.15. Estimador α_{47} en función de ν_E. 114
4.16. Estimador de selectividad β_{30} en función de ν_E. 115
4.17. Estimador α_{47} en función de ν_D. 116
4.18. Estimador β_{30} en función de ν_D. 117

5.1. Esquema de los procesos de excitación y desexcitación entre niveles vibracionales. 122
5.2. Conteo de niveles vibracionales por Beyer-Swinehart. 126
5.3. Densidad de estados vibracionales para el SiF_4. 127
5.4. Población de niveles vibracionales de SiF_4 en una simulación de DMFIR. . 130
5.5. Distribución de población entre los niveles vibracionales. 131
5.6. Dispersión energética de las poblaciones vibracionales. 133

5.7. Probabilidad de disociación en función de Φ para la especie $^{28}SiF_4$. 134
5.8. Probabilidad de disociación para las distintas especies isotópicas. 135
5.9. Selectividad isotópica en función de Φ. 136
5.10. Sección eficaz de absorción de baja señal del modo vibracional ν_3. 137
5.11. Probabilidad de disociación f^{28} como función de ν. 138
5.12. Niveles vibracionales en una simulación de DMFIR-2f. 139
5.13. Comparación de f^{28} entre DMFIR-1f y DMFIR-2f. 140
5.14. Disociación f^{28} como función de Φ_E para DMFIR y DMFIR-2f 141

A.1. Intensidad de luz en función de la posición de la cuchilla. 152
A.2. Tamaño de un haz gaussiano enfocado. 154
A.3. Ganancia de baja señal del láser TEA de CO_2. 155

B.1. Esquema del sistema Q-switch para el láser UV 158
B.2. Energía del pulso láser UV en función del retardo Q-switch. 159
B.3. Análisis temporal pulso láser UV. 160
B.4. Tiempo de aparición y δt del pulso láser UV. 161

C.1. Circuito preamplificador del multiplicador de iones. 164
C.2. Ganancia del multiplicador de iones en el dominio temporal. 165
C.3. Ganancia del circuito preamplificador en el espectro de frecuencias. 166
C.4. Análisis de ganancia del multiplicador de iones. 167

D.1. Entalpía de formación de SiF_3^+. 171
D.2. Entalpía de formación de SiF^+. 172

Índice de cuadros

1.1. Tiempos y energías características en transiciones moleculares. 6
1.2. Desplazamiento isotópico para algunos enlaces químicos. 15

2.1. Modos normales vibracionales del SiF_4. 29
2.2. Modos combinación vibracionales de SiF_4 31
2.3. Modo normal ν_3 para especies isotópicas de SiF_4. 34

3.1. Energías de ionización de N_2, O_2, H_2O y CO_2 79
3.2. Número de fotones UV necesarios para ionizar las moléculas de Aire. . . . 83

4.1. Esquema de mediciones para experimentos de DMFIR-2f. 108

5.1. Modos normales de SiF_4. 126

A.1. Tamaño de los haces IR en distintas geometrías de enfoque. 153

C.1. Ganancia del multiplicador de iones. 167

CAPÍTULO 1

Introducción / Marco teórico

We live in a society exquisitely dependent on science and technology, in which hardly anyone knows anything about science and technology.

Carl Sagan, *Why We Need To Understand Science (1990).*

En el presente capítulo se describen los principales conceptos teóricos abordados a lo largo de la presente tesis. Una primera sección explica la motivación de la separación isotópica por técnicas láser y en particular del silicio. Luego, se hace una descripción teórica de los espectros rotovibracionales de moléculas poliatómicas. Por último, se detalla en profundidad el proceso de Disociación Multifotónica IR (DMFIR) y el modelo de ecuaciones de balance propuesto para describir la dinámica de absorción multifotónica.

1.1. Motivaciones para la separación isotópica

Existen en la actualidad aplicaciones en diversas áreas de materiales isotópicamente enriquecidos. Es interesante destacar una aplicación en medicina, denominada examen de respiración de urea. Esta prueba se realiza para diagnosticar la enfermedad de úlceras

pépticas, mediante la detección de la bacteria que la genera (Helicobacter pyroli). Consiste en la ingesta de una cantidad de $(NH_2)_2CO$, enriquecida en ^{13}C, la cual es disociada por dicha bacteria y convertida en CO_2. Este último es exhalado por el paciente y por lo tanto el CO_2 total exhalado tendrá una porporción superior de $^{13}CO_2$ [Gra+01]

Uno de los elementos que destaca por sus aplicaciones tanto en la industria como en el desarrollo de experimentos de ciencia básica es el silicio. Dicho elemento constituye la base de la industria de los semiconductores y la microelectrónica. Uno de los mayores desafíos que tiene hoy en día esta industria es cómo mejorar la disipación térmica de dispositivos cada vez más rápidos. Se ha observado un incremento de hasta un 50 % en la conductividad térmica en cristales enriquecidos en ^{28}Si[Ki+99]. En el campo de la metrología es conocido el problema de no tener una definición cuántica del kilogramo. Una de las ideas para lograrlo es definir el número de Avogadro a partir de contar con un sustrato de ^{28}Si altamente enriquecido[And+11]. Otra de las aplicaciones actuales es la utilización de sustratos de silicio en experimentos de computación cuántica. Se ha demostrado que con sustratos enriquecidos en ^{29}Si, es posible aumentar la coherencia de qubits construidos a partir de ^{31}P [Pla+12].

El desafío de la separación isotópica radica en que las especies isotópicas presentan propiedades químicas muy similares, lo que imposibilita realizar reacciones isotópicamente selectivas. Sin embargo, las especies isotópicas sí presentan diferencias en sus propiedades físicas. Las técnicas de difusión aprovechan, por ejemplo, la diferencia de velocidades de difusión entre las especies isotópicas. La separación se consigue al hacerlas pasar por una membrana permeable [Big15]. Otra técnica muy utilizada consiste en hacer rotar las especies isotópicas en una centrifugadora con velocidades del orden de 10^4 RPM. En este caso, el radio de rotación será mayor para los isótopos más pesados y por lo tanto, es posible discriminar especies isotópicas por medio de sus trayectorias [GS91]. En tal sentido, otra técnica consiste en la deflección magnética de partículas cargadas (iones)[1]. Por último, destacamos una reciente técnica, que consiste en irradiar ópticamente átomos, para llevar al isótopo de interés a un estado de polarización magnética, y luego aplicar un campo magnético que desvíe dicha especie isotópica [MR14]. Se han hecho experimentos de primeros principios de esta técnica en el año 2014 para realizar separación isotópica

[1] El mismo principio de funcionamiento que se aplica para cierto tipo de espectrómetros de masas.

de ^{6}Li y ^{7}Li, elemento de gran utilidad en los reactores nucleares.

Otra de las diferencias en las propiedades físicas de las especies isotópicas es el desplazamiento en frecuencia de los espectros de absorción, tanto en el espectro electrónico como en el vibracional [Let+79]. Esta distinción entre los espectros de absorción es lo que da lugar a la Separación Isotópica Láser (SIL), de la cual existen dos ramas distintivas: AVLIS y MLIS. La primera es la sigla en inglés de "separación isotópica láser de vapor de átomos" y consiste en ionizar selectivamente con láseres en el espectro UV/Visible; MLIS por otro lado, significa "separación isotópica molecular por láser" donde se induce la disociación de moléculas también por radiación láser. Las técnicas de SIL resultan promisorias por el alto grado de selectividad isotópica que se puede obtener; no obstante, escalar dichas técnicas a nivel industrial es todavía un desafío tecnológico. En la actualidad solo se conoce el caso de una planta en Kaliningrado, para separación isotópica de carbono en la que se utiliza un láser pulsado de CO_2 para la disociación de CF_2HCl [Mak15].

Dentro de las de MLIS se han explorado diversas propuestas de irradiación que combinan la utilzación de láseres de colorante junto con TEA de CO_2. Por un lado están los trabajos realizados en el Laboratorio de Fisicoquímica molecular de Laussane (Suiza). En este grupo se realizaron diversos trabajos de separación isotópica de carbono, utilizando CF_3H como molécula de trabajo, aplicando una técnica denominada OP-IRMPD (Overtone Preexcitation - Infrared Multiphoton Dissociation) [Bos+07] sobre jets moleculares y celda estanca. Un esquema de irradación también con dos láseres se aplicó para realizar separación isotópica de oxígeno en C_5H_8O, sobre celda estanca [HOY11].

En el grupo de trabajo del Laboratorio de Láseres Moleculares se tiene vasta experiencia en separación isotópica de moléculas poliatómicas mediante Disociación Multifotónica Infrarroja (DMFIR). En particular, se ha trabajado con isótopos de hidrógeno estudiando el sistema $CDCl_3/CHCl_3$ como muleto del sistema $CTCl_3/CDCl_3$ para la remoción de Tritio de agua pesada en las centrales nucleares. A partir de estos estudios se consiguieron las condiciones de trabajo óptimas para la eficiencia de separación a escala de laboratorio [FCA05]. Cabe destacar que parte de estos estudios se transfirieron a la empresa INVAP SE. Se realizaron experiencias también de MLIS, para el sistema $CDCl_3/CHCl_3$, en una configuración intracavidad colocando la muestra a disociar dentro de la cavidad láser [FCA11]. En ellos se encontró un gran incremento en la DMFIR relativo a las experiencias

con la muestra fuera de la cavidad láser.

En lo que respecta al silicio, también se hicieron experiencias utilizando SiF_4 como molécula de trabajo mediante la DMFIR. A partir de estos trabajos se obtuvo la eficiencia de disociación y la selectividad en función de la longitud de onda de un único láser TEA de CO_2 [Cod+16a] y se determinaron los canales de reacción con H_2 y CH_4 y sus velocidades asociadas [ACA11].

En la presente tesis de investigación se detallan los experimentos SIL de silicio en SiF_4, por medio de la DMFIR con dos láseres TEA de CO_2. El esquema de la DMFIR-2f consiste en una irradiación secuencial; primero se irradia con un láser cuya longitud de onda sea resonante con los primeros niveles vibracionales del enlace Si-F y luego con un segundo láser desintonizado hacia longitudes de onda más largas para aprovechar la anarmonicidad del potencial molecular. Las técnicas de análisis utilizadas para comprender los procesos de excitación y disociación molecular se dividen en dos partes:

- Caracterización de la excitación multifotónica mediante técnicas de espectroscopía (FTIR, Absorción y Optoacústica) en celda estanca; y
- Análisis de la DMFIR-2f en un jet molecular mediante espectrometría de masas por tiempo de vuelo (TOF-MS) por Ionización Multifotónica UV (MPI).

1.2. Espectro molecular de niveles vibracionales

En esta sección se describen los conceptos teóricos de espectros vibracionales y rotacionales en moléculas poliatómicas. Particular énfasis se hace en describir el espectro vibracional para dos aproximaciones del potencial molecular: potencial armónico y potencial de Morse.

1.2.1. Hamiltoniano molecular

La descripción de los niveles energéticos de una molécula se realiza a través de la función de onda, la cual cumple con la ecuación de Schrödinger. Toda molécula es un sistema interactuante de N partículas, con una cantidad N_k de núcleos atómicos y N_e electrones. La descripción de este sistema se hace mediante su función de onda Ψ, la cual

depende de las coordenadas espaciales de núcleos y electrones (Q_α y q_i respectivamente). Esta función de onda es solución de la ecuación de Schrödinger,

$$\hat{H}\Psi(Q_1, ..Q_{N_k}, q_1, ..., q_{N_e}, t) = E\Psi(Q_1, ..Q_{N_k}, q_1, ..., q_{N_e}, t) \tag{1.1}$$

donde el hamiltoniano que se muestra en la ecuación 1.1 describe la energía cinética de los núcleos y los electrones así como la interacción coulombiana entre ellos.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \sum_{j=1}^{N} \frac{\hat{p_j}^2}{2m_i} + V(Q_1, ..Q_{N_k}, q_1, ..., q_{N_e}) \tag{1.2}$$

Al considerar un potencial que no depende del tiempo se puede hacer una separación de variable entre las coordenadas espaciales y el tiempo. Por lo tanto, la función de onda es el producto de dos funciones, $\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\phi(t)$. El hamiltoniano se puede describir en términos de los laplacianos y de las posiciones (Q_α, q_i),

$$\hat{H} = \sum_{\alpha=1}^{N_k} \frac{-\hbar^2}{2M_\alpha}\Delta_\alpha + \sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2}{2m_i}\Delta_i + V(Q_\alpha, q_i) \tag{1.3}$$

Las distintas interacciones coulombianas que contribuyen al potencial son: electrón-electrón, electrón-núcleo, núcleo-núcleo. Las expresiones de dichas interacciones se detallan en la ecuación 1.4,

$$V(Q_\alpha, q_i) = \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{i>j}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|q_j - q_i|} + \sum_{\alpha=1}^{N_k}\sum_{\beta>\alpha}^{N_k} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0|Q_\alpha - Q_\beta|} - \sum_{\alpha=1}^{N_k}\sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0|Q_\alpha - q_i|} \tag{1.4}$$

1.2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

A pesar de ser un sistema de N partículas acopladas, es posible establecer una jerarquía entre los tiempos de movimiento y de la contribución energética de núcleos y electrones. En el cuadro 1.1 se muestran valores típicos de energía y tiempos característicos para estos últimos [Ber05] .

A partir de los valores del cuadro 1.1 se puede inferir que en los tiempos característicos de los electrones, los núcleos permanecen prácticamente inmóviles. En forma análoga, las rotaciones ocurren en tiempos característicos mucho menores a las transiciones vibracionales. Esta jerarquía en los tiempos característicos permite establecer una separación

Transición	Δt	ΔE (en cm^{-1})
Electrónica	$\approx$ 1fs	$>$ 10000 cm^{-1}
Vibración nuclear	10-100 fs	300-3000 cm^{-1}
Rotacional	0.1-10 ps	3-300 cm^{-1}

Tabla 1.1: Tiempos y energías características de las distintas transiciones en una molécula.

de variables del problema. Por lo tanto, este sistema de alta dimensión, como lo es una molécula, lo podemos describir a partir de varios sistemas de menor dimensionalidad.

A continuación se muestra cómo es este planteo de separación para el hamiltoniano, la energía y la función de onda del sistema molecular,

$$\begin{aligned} \hat{H}_N &= \hat{H}_e(q_i) + \hat{H}_v(Q_\alpha) + \hat{H}_r(\theta, \phi, \chi) \\ E &= E_e + E_v + E_r \\ \psi &= \varphi_e(q_i, Q_\alpha)\varphi_v(Q_\alpha)\varphi_r(\theta, \phi, \chi) \end{aligned} \tag{1.5}$$

donde la función de onda rotacional se describe en términos de los ángulos de Euler (θ, ϕ, χ). La inclusión de esto último es para hacer un planteo completo, desde el punto de vista teórico, del sistema molecular. No obstante, la descripción angular no es el objetivo principal del presente trabajo y por ende se agrupa lo que corresponde a vibracional y rotaciones angulares en una misma función de onda, $\varphi_m^{(n)}(Q_\alpha)$.

Esta propuesta de separar variables para resolver el sistema molecular es lo que se conoce como aproximación de Born-Oppenheimer. En términos generales se puede decir que al sistema molecular lo dividimos en dos subsistemas que se resuelven por separado: uno que describe la dinámina electrónica y otro para las vibraciones entre núcleos. La función de onda molecular se expresa entonces como

$$\Psi(Q_\alpha, q_i) = \varphi_m^{(n)}(Q_\alpha)\phi_n(q_i, Q_\alpha) \tag{1.6}$$

donde $\varphi_m^n(Q_\alpha)$ representa la función de onda nuclear y $\phi_n(q_i, Q_\alpha)$ es la electrónica. Cabe destacar que el subíndice m indica el estado energético vibracional, para un dado estado

electrónico n.

1.3. Molécula diatómica

A partir la jerarquía que establecimos en la sección anterior, podemos estudiar en forma separada el espectro energético de la molécula: electrónico, vibracional y rotacional. En la presente sección nos abocamos a estudiar cómo es el espectro vibracional y rotacional para el sistema más simple, el de una molécula diatómica. A pesar de ser un sistema con menores grados de libertad -de hecho, solo presenta un modo normal de oscilación- funciona como un punto de partida para interpretar la dinámica de moléculas poliatómicas, como es el caso del SiF_4.

El hamiltoniano de la ecuación 1.3 se simplifica a una sola coordenada generalizada, que es la distancia internuclear. Esto es equivalente a hacer la descripción de una única partícula, con masa reducida μ. La función de onda $\varphi_m^{(n)}(Q)$ es solución de la siguiente ecuación diferencial

$$\hat{H}_N \varphi_m^n(Q) = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \left[\Delta_Q + \Delta_{\theta,\phi}\right] \varphi_m^{(n)}(Q) + V(Q)\varphi_m^{(n)}(Q) \tag{1.7}$$

donde Q es la distancia internuclear, m refiere al número cuántico propio del espectro vibracional y n al espectro electrónico de la molécula. El primer término de la ecuación es el cinético, mientras que el segundo refiere al potencial molecular, el cual denotamos como $V(Q)$. Cabe mencionar que el laplaciano lo separamos en la parte radial, dependiente de Q, y la parte angular, función θ y ϕ, que son los ángulos polar y azimutal.

Para obtener una expresión analítica del espectro vibracional es necesario contar con una forma funcional para el potencial $V(Q)$ [2]. De esto último no existe una expresión cerrada para el potencial molecular, y se suelen resolver determinadas aproximaciones, como el potencial armónico y el de Morse. Una primera aproximación es la de que solo es función de Q, al estilo de potencial radial en mecánica clásica. Como se detalla en la sección anterior, hacemos separación de variables, que para el sistema diatómico es

$$\varphi_m = R(Q)Y(\theta, \phi) \tag{1.8}$$

[2] Incluso en algunos casos, en que se cuenta con una forma funcional, no es posible tener una expresión analítica.

Esta separación de variables de la función de onda tiene un término radial, relacionado con el espectro vibracional. El otro término es propio de la rotación de la molécula y, por ende, es parte del espectro rotacional.

1.3.1. Espectro vibracional

Potencial armónico

La forma funcional más simple para modelar la interacción entre los núcleos de la molécula diatómica es un potencial armónico. Esta aproximación a la interacción vibracional entre núcleos tiene su origen en aproximar las fuerzas coulombianas alrededor del punto de equilibrio al menor orden no nulo. En la figura 1.1 se muestra el potencial armónico para la molécula de HCl.

El sistema entonces está descripto entonces por la ecuación diferencial,

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dQ^2} + \frac{1}{2}kQ^2\right)\varphi_m(Q) = E_m^{vib}\varphi_m(Q) \tag{1.9}$$

donde k es la constante efectiva de interacción entre núcleos. El espectro energético vibracional para el sistema diatómico es

$$E_m^{vib} = \hbar\omega\,(m + \frac{1}{2}) \tag{1.10}$$

donde $\omega = \sqrt{k/\mu}$. En espectroscopía vibracional es usual describir las frecuencias de oscilación en unidades de cm^{-1}.

$$\nu_{vib} = \frac{\omega}{c} \qquad [\nu] = \mathrm{cm}^{-1} \tag{1.11}$$

En la tabla 1.1 se mencionan los valores típicos para ν_{vib} que se encuentran entre 300 cm^{-1} y 3000 cm^{-1}.

El espectro de la molécula diatómica sirve como punto de partida para analizar los espectros de moléculas poliatómicas. Un primer análisis de estas moléculas es que podemos describir sus vibraciones en modos normales de oscilación. Una molécula cualquiera con N átomos, tiene un total de 3N-6 modos vibracionales independietes. Esto significa que la energía vibracional de una molécula se describe a partir del conjunto de números cuánticos $\nu := |\nu_1, \ldots, \nu_N\rangle$. La energía vibracional total de la molécula es, entonces

$$E^{vib} = h\sum_{s=1}^{N}\nu_s(m_s + \frac{1}{2}) \tag{1.12}$$

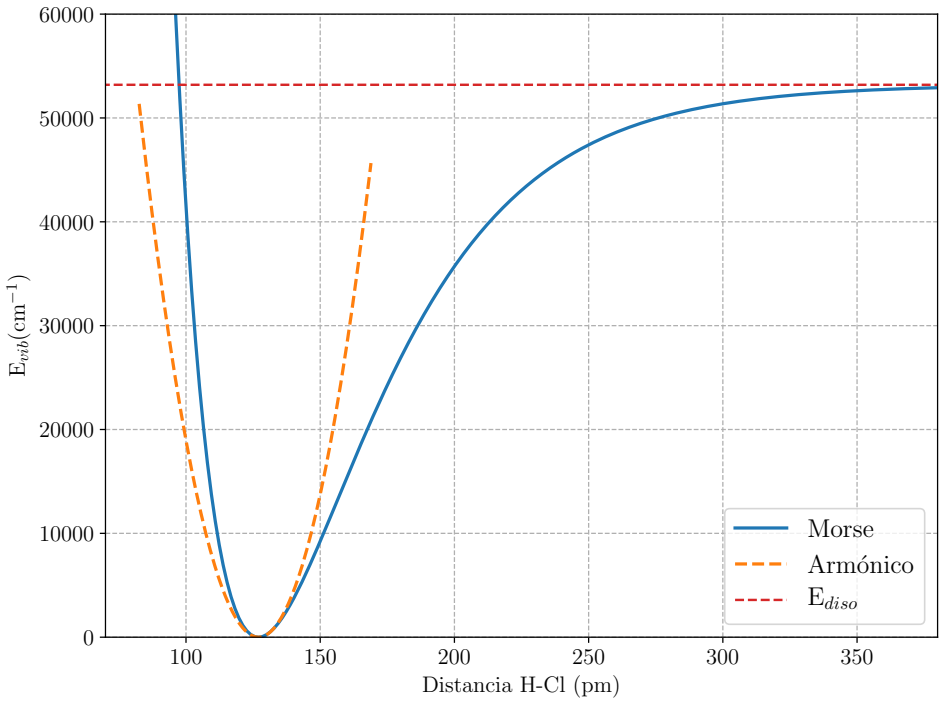

Figura 1.1: En línea azul se muestra el potencial de Morse para la molécula de HCl en función de la distancia internuclear, en naranja, la aproximación armónica. En rojo se grafica la energía de disociación de este enlace.

Potencial de Morse

La descripción por un potencial armónico es útil también para describir la excitación molecular a los primeros niveles vibracionales. Para energías moleculares superiores, la separación entre los átomos aumenta y las fuerzas atractivas entre ellos es cada vez menor. Para el caso límite en que la distancia es tan grande, ya no hay posibilidad de que la molécula se mantenga unida, y se llega a la disociación del enlace molecular. Un ejemplo clásico de espectroscopía vibracional para estudiar es el de la molécula de HCl, que presenta un único modo vibracional de $\nu = 2990$ cm^{-1} (ver [MQ11] y [HH79]).

En la figura 1.1 se muestra la energía de disociación y las dos aproximaciones para el potencial molecular, armónico y Morse, en función de la distancia H-Cl. Se observa que para energías vibracionales en un entorno de la posición de equilibrio, ambos potenciales coinciden, pero a medida que aumenta la E_{vib}, las curvas comienzan a separarse.

Además de que permite describir la energía de disociación de los enlaces moleculares, el potencial de Morse es particularmente útil, ya que el espectro vibracional tiene una

solución analítica. La forma funcional de este potencial es,

$$V(r) = D_e \left(1 - e^{-\alpha(r-r_e)}\right)^2 \tag{1.13}$$

donde D_e es la energía de disociación, r_e la distancia de equilibrio y α el parámetro de Morse. El espectro vibracional asociado a este potencial incluye una corrección cuadrática a la energía del potencial armónico, como se detalla en la ecuación 1.14:

$$E_{vib}(n) = h\nu_e \left(n + 1/2\right) - h\nu_e\chi_e \left(n + 1/2\right)^2 \tag{1.14}$$

El término χ_e es adimensional y se lo conoce como constante de anarmonicidad; típicamente tiene un valor $\chi_e \sim 10^{-3}$. Una característica del espectro de Morse es que la separación en niveles vibracionales sucesivos disminuye linealmente con el grado de excitación,

$$\Delta E(n) = E(n+1) - E(n) = h\nu_e - h\nu_e\chi_e \left(2n + 2\right) \tag{1.15}$$

Cuando la excitación molecular se lleva a cabo con una fuente monocromática de frecuencia ν_e, o sea resonante con el modo vibracional, se observa que hay una desintonización a medida que la molécula asciende en el espectro vibracional. Esto último constituye uno de los cuellos de botella para los procesos de absorción multifotónicos, como el que se estudia en la presente tesis. Cabe destacar también, que el espectro de Morse tiene un límite de validez que es la energía de disociación, donde la separación entre niveles es $\Delta E = 0$.

1.3.2. Espectro rotacional

Otro grado de libertad de una molécula, tanto diatómica como poliatómica, son las rotaciones. En la ecuación diferencial 1.7 hicimos una distinción entre la dependencia radial y la angular de la función de onda. Esta última es la que refiere al espectro rotacional de las moléculas. Nos abocamos a mencionar dos aproximaciones: rotor rígido y rotor vibrante.

Rotor rígido

El modelo más simple para las rotaciones moleculares supone que no hay variación de la distancia internuclear durante las rotaciones. También se asume en esta aproximación que los núcleos son puntuales; hipótesis justificada porque el tamaño de los núcleos, 10^{-12}

cm, es mucho menor a la separación típica entre ellos que es 10^{-8} cm. Este modelo, que se denomina *rotor rígido*, en analagía al sistema de barra rígida de mecánica clásica. No es menester en la presente sección hacer una demostración del espectro rotacional de la molécula diatómica, sino mencionar su forma funcional:

$$E^{rot} = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi I} \tag{1.16}$$

donde I es el momento de inercia de la molécula diatómica. El número cuántico asociado al espectro rotacional es J, que puede tomar los valores enteros $J = 0, 1, \ldots$. De igual forma que para el espectro vibracional, es usual reportar la energía en unidades de cm^{-1}. Por esta razón se utiliza la siguiente expresión para la energía rotacional

$$F(J) = \frac{E^{rot}}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 cI} J(J+1) = B\, J(J+1) \tag{1.17}$$

donde definimos a B, la constante rotacional de la molécula. Esta cantidad se determina a partir de los espectros rotovibracionales de las moléculas de estudio. Como ejemplo de los valores posibles para B podemos citar el de HCl, donde $B \simeq 10$ cm^{-1}[Lev08], y el SiF_4, que tiene una $B \simeq 0{,}1$ cm^{-1} para el modo vibracional ν_3.

Rotor vibrante

Una primera corrección a la aproximación del rotor rígido es la que se denomina *rotor vibrante*. En esta se considera que la constante rotacional es función del nivel vibracional en que se encuentra la molécula. Esto significa que el valor de B es ahora una función de m, el númeo cuńtico vibracional. En tal sentido, para el rotor vibrante la corrección es de lineal con m,

$$B(m) = B_e - \alpha_e(m + \frac{1}{2}) \tag{1.18}$$

donde B_e es la constante rotacional para nivel fundamental y α_e es la constante de corrección. Este factor se estima a partir de la *relación de Perkins*, que para nuestro caso es $\alpha_e \sim 10^{-4}$. A pesar de ser una correción muy pequeña, es posible apreciar sus consecuencias en el espectro rotacional.

1.4. Transiciones rotovibracionales

Hasta ahora se ha descripto el espectro energético de las moléculas, el cual se puede dividir en tres: electrónico, vibracional y rotacional. No obstante, todavía no establecimos cuáles son las transiciones permitidas para realizar la excitación molecular. A lo largo del presente trabajo de investigación estamos interesados en la disociación molecular, durante la cual solo hay variación de la energía vibracional y rotacional de la molécula. Esto nos motiva a hacer un análisis de cómo son las transiciones dipolares entre niveles energéticos. El término de interacción es

$$H_{int} = -\overrightarrow{\mu} \cdot \overrightarrow{E} \tag{1.19}$$

donde $\overrightarrow{\mu}$ es el momento dipolar de la molécula y $\overrightarrow{E}$ el campo eléctrico asociado a la radiación láser. Bajo la aproximación de que la longitud de onda del campo es mucho mayor que el tamaño característico de molécula, aproximación de onda larga, la intensidad de absorción de la transición dipolar es proporcional a la siguiente expresión

$$M_{\nu,j\to\nu',j'} \propto \int \psi^*_{\nu,j}\mu(Q_\alpha)\psi_{\nu',j'}\, dQ_\alpha \tag{1.20}$$

donde especificamos además los números vibracionales y rotacionales del estado inicial (ν, j) y final (ν', j'); esta integral será no nula para determinados estados iniciales y finales, lo que da lugar a las reglas de selección. Dichas reglas de selección establecen cuáles son las transiciones dipolares permitidas y prohibidas [Ber05]. Nuevamente las analizamos en forma separada: **vibracionales** por un lado y **rotacionales** por otro.

1.4.1. Transiciones vibracionales

El momento dipolar depende suavemente de las coordenadas generalizadas moleculares y por lo tanto, se realiza una expansión en Taylor para determinar las reglas de selección. La ecuación 1.20 queda entonces de la siguiente forma

$$M_{\nu,j\to\nu',j'} = \int \psi^*_{\nu,j}\left(\mu^0 + \frac{\partial\mu}{\partial Q_\alpha}\delta Q_\alpha\right)\psi_{\nu',j'}\, dQ_\alpha \tag{1.21}$$

La expresión entonces tiene dos términos claramente definidos, uno proporcional al momento dipolar permanente (μ^0) y otro a su derivada espacial. Bajo la aproximación de que la interacción entre los núcleos es de tipo armónico, la integral será no nula para las relaciones entre los números cuánticos vibracionales inicial y final.

- Dipolo permanente $\nu \to \nu' = \nu$ (no hay absorción/emisión vibracional)
- Dipolo inducido $\nu \to \nu \pm 1$ (absorción/emisión de un fotón)

Por lo tanto, solo están permitidas las transiciones vibracionales entre niveles consecutivos y estas están mediadas por el momento dipolar inducido, no por el permamente. No obstante, experimentalmente se observan transiciones de absorción de dos o más fotones, aunque sus respectivas probabilidades de transición son varios órdenes de magnitud más pequeñas. En tal sentido, es necesario considerar otra interacción entre los núcleos, como por ejemplo el potencial de Morse. El objetivo del presente trabajo no es hacer una descripción pormenorizada de las transiciones vibracionales, sino hacer un análisis cualitativo de los procesos involucrados.

1.4.2. Transiciones rotacionales

Además de las reglas de selección en el espectro vibracional, existen para el rotacional. Estas surgen también de estudiar la transición de probabilidad $M_{\nu,j\to\nu',j'}$ y en particular nos centramos en las que son consecuencia del dipolo inducido. Bajo esta condición, las reglas de selección para el número cuántico J son las siguientes,

$$\Delta J = 0 \qquad \Delta J = \pm 1 \tag{1.22}$$

Estas transiciones entre estados de energía vibracionales y rotacionales; da lugar a lo que se denominan bandas de absorción. Para estas asumimos que hay una transición $\Delta\nu = 1$ y por lo tanto, se diferencian en cómo es el cambio en el número cuántico J.

$$M_{\nu,j\to\nu+,j'} = \begin{cases} \Delta J = 1 & \longrightarrow \Delta E = h\nu + 2B(J+1) \qquad \textbf{Banda R} \\ \Delta J = 0 & \longrightarrow \Delta E = h\nu \qquad \textbf{Banda Q} \\ \Delta J = -1 & \longrightarrow \Delta E = h\nu - 2BJ \qquad \textbf{Banda P} \end{cases} \tag{1.23}$$

En el marco del *rotor rígido*, las transiciones rotacionales están equiespaciadas en la cantidad $2B$. En tal sentido, las bandas P y R son simétricas. En general, esto último no se observa experimentalmente, sino que la banda P tiene una mayor dispersión en ν. Esto útlimo sí se puede justificar con la aproximación del *rotor vibrante*.

1.5. Los istótopos y su espectro vibracional

Los modos vibracionales de una molécula son el producto de la interacción electromagnética entre los átomos que la conforman. Para el caso de una molécula diatómica se puede pensar dicha interacción como la de un resorte unido a dos masas, modelo de potencial armónico. Este sistema tiene una frecuencia de oscilación,

$$\nu_{osc} = (1/2\pi)\sqrt{k/\mu} \tag{1.24}$$

donde k es la constante efectiva de la interacción coulombiana entre los átomos y μ es la masa reducida.

Entre las especies isotópicas de una molécula, que se diferencian en la masa de uno o varios de sus núcleos, la interacción coulombiana no se modifica apreciablemente pero si lo hace la masa reducida. Esto último hace que sean diferentes ν_{osc} de las especies isotópicas. A este fenómeno se lo conoce como *efecto isotópico* o *desplazamiento isotópico* y se observa tanto en las transiciones del espectro electrónico como del vibracional, aunque en este último es mucho más notorio. La notación usual para las frecuencias de los modos vibracionales consiste en incluir un superíndice que especifica la especie isotópica, ν^i_{osc}.

Otro análisis cualitativo a partir de (1.24) es que ν_{osc} disminuye para especies isotópicas de mayor masa reducida. Este desplazamiento hacia el rojo es notable cuando se comparan los enlaces hidrogenados y deuterados en que, a orden cero, debería observarse una reducción en $\sqrt{2}$. En la tabla 1.2 se comparan los modos vibracionales de estas dos especies isotópicas para algunos enlaces característicos.

Estos desplazamientos isotópicos hacen que la excitación vibracional de las moléculas sea un proceso selectivo isotópicamente. El grado de selectividad depende fuertemente del desplazamiento isotópico ($\delta\nu$) y del ancho de línea ($\Delta\nu$) de la fuente de excitación. Los enlaces que se listan en la tabla 1.2 tienen un $\delta\nu = 200 - 700$ cm^{-1}; pero para

Tipo de enlace	ν^1_{osc} (cm^{-1})	ν^2_{osc} (cm^{-1})	ν^1/ν^2
C-H (benceno)	1196	876	1.37
C-H (quinona)	1166	856	1.33
N-H (flexión)	1515	1085	1.40
H-Cl	2990	2144	1.40

Tabla 1.2: Modos vibracionales hidrogenados y deuterados para algunos enlaces químicos conocidos.

especies isotópicas de masas superiores a la del hidrógeno y donde los enlaces son entre átomos similares, $\delta\nu$ se reduce notablemente. La separación, por ejemplo, entre el modo de oscilación ν_3 del $^{32}SF_6$ y el $^{32}SF_6$, es de 14 cm^{-1} [LM05]. Un caso aún más extremo es entre las especies $^{238}UF_6$ y $^{235}UF_6$, donde el modo ν_3 está desplazado en solo 0.7 cm^{-1}.

1.6. Disociación multifotónica infrarroja

En la presente sección se describe el proceso de disociación multifotónica infrarroja (DMFIR). En primer lugar se hace un repaso histórico de investigaciones previas tanto del grupo de trabajo como internacionales. Luego se procede a describir cualitativa y cuantitativamente los mecanismos involucrados en la excitación y la disociación molecular. Finalmente se presenta la técnica de preexcitación de niveles rotovibracionales y un tratamiento de mecánica estadística para describir la dinámica de la DMFIR.

1.6.1. Inicios y actualidad de la DMFIR

La DMFIR es una técnica ampliamente utilizada en estudios de cinética química, para espectroscopía de radicales, y también es de las técnicas más promisorias para separación isotópica láser. Los primeros experimentos surgieron como consecuencia directa del desarrollo de los láseres de CO_2, tanto continuos como pulsados (TEA). Este tipo de láser tiene su espectro de bandas de emisión en el infrarrojo medio (9-11 μm / 920-1090 cm^{-1}), que

permite excitar los modos vibracionales de una gran variedad de moléculas poliatómicas. En particular en los de tipo pulsado, láser TEA de CO_2, es posible obtener potencias de pico de hasta GW/cm^2 cuando se trabaja en forma enfocada.

A mediados de 1970 comenzaron a realizarse los primeros experimentos de disociación en una gran variedad de moléculas. Cabe destacar las investigaciones realizadas en 1974 –consideradas precursoras en lo relativo a métodos de separación isotópica– sobre BCl_3 [ALR74], en las que se logró una disociación isotópicamente selectiva.

A partir de esa instancia, se ha desarrollado una abundante cantidad de estudios e investigaciones de DMFIR en moléculas poliatómicas, por lo promisoria que es esta técnica para la separación isotópica láser.

Más recientemente se han publicado trabajos de investigación en los que se combinan distintos tipos de láseres y técnicas, para mejorar la eficiencia y el grado de selectividad isotópica. Una de las técnicas a destacar es la de OP-IRMPD (sigla en inglés de "Preexcitación de sobretonos para disociación multifotónica IR") aplicada en el grupo de Rizzo y Boyarkin [BKR03], que consiste en preexcitar la molécula de trabajo con un láser de colorante y luego disociar las moléculas preexcitadas. Dicha técnica fue aplicada para hacer SIL de carbono usando CF_3H como molécula de trabajo, e incluso se ha evaluado su implementación a escala industrial [PRB06]

Además de las aplicaciones en separación isotópica láser, en la actualidad existe un importante desarrollo de lo que se conoce como *espectroscopía* DMFIR. Una aplicación de esta última, es que permite obtener información del espectro vibracional de iones moleculares a partir de la DMFIR. Aplicar las espectroscopías de absorción tradicionales para obtener el espectro de absorción de iones es particularmente complicado debido a la baja densidad de iones que es posible generar ($<10^8$ cm^{-3}).

La idea para superar este desafío consiste en generar el ion de interés y luego irradiarlo con un láser IR sintonizable. Si la longitud de onda del láser es resonante con un modo vibracional del ion, este comenzará a absorber fotones hasta el umbral de disociación. Luego, los fragmentos del ion se pueden detectar con un espectrómetro de masas. La proporción de iones disociados es función, entre otros parámetros, de la eficiencia de la absorción del láser IR. En tal sentido, se puede decir que la DMFIR es un indicador indirecto del espectro de absorción IR de un ion molecular [Pol11].

1.6.2. Descripción cualitativa

La técnica DMFIR consiste en la absorción secuencial de fotones IR desde el estado fundamental de una dada molécula de trabajo hasta su umbral de disociación. Una imagen cualitativa de cómo es este proceso de absorción se muestra en la figura 1.2. Se distinguen dos regiones en esta secuencia de absorción de fotones: la región resonante, con baja densidad de estados y la que se conoce como "cuasi-continuo" con alta densidad de estados.

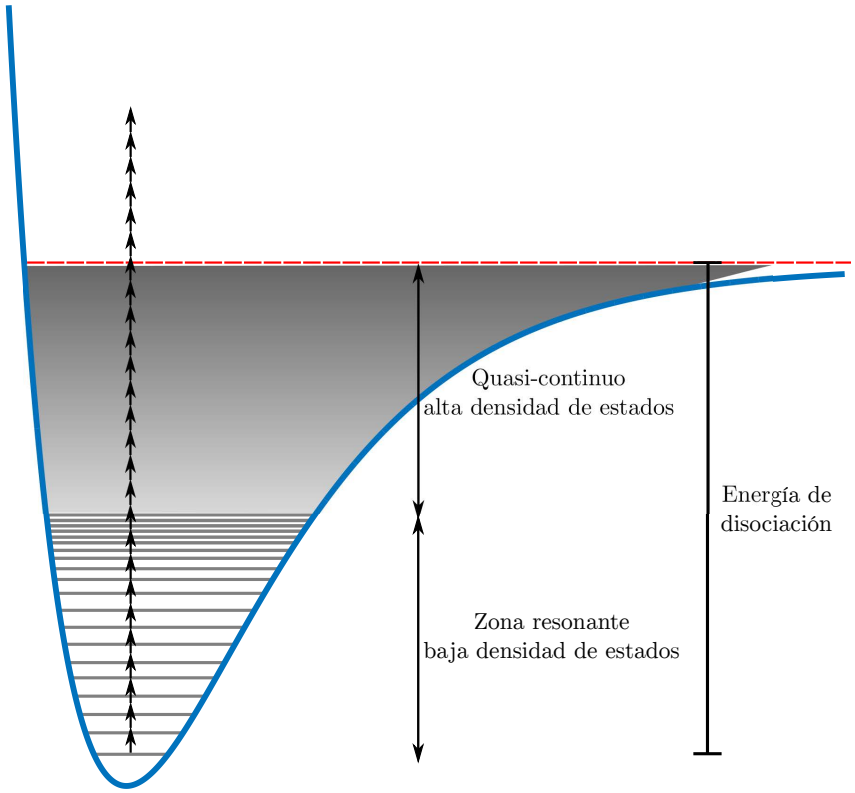

Figura 1.2: Descripción cualitativa del proceso de disociación molecular. La curva azul representa el potencial molecular y las flechas negras los fotones IR.

La primera región tiene una baja densidad de estados vibracionales, de ahora en más ρ, y la absorción fotónica IR es del tipo resonante. En general se suele establecer el límite cuando $\rho \gtrsim 1000$ 1/cm^{-1} [KP00], que para el SiF_4 se puede fijar aproximadamente en $E_{vib} \simeq 10000$ cm^{-1}. Superar esta energía límite suele ser el cuello de botella para la DMFIR; en este caso, implica absorber aproximadamente ocho fotones, que en cada paso de absorción se desintonizan por la anarmonicidad del potencial molecular (ver sección 1.3.1). Para lograr este grado de excitación es necesario entonces recurrir a láseres con

altas potencias de pico, lo que conlleva un ensanchamiento por potencia de las líneas de absorción y, por ende, a una pérdida de selectividad isotópica en la excitación.

La segunda región es lo que se conoce como "cuasi-continuo" y la densidad de estados disponibles es tan alta que siempre es posible encontrar una transición resonante con la longitud de onda de irradiación. Esto se debe, a que, por un lado la separación entre niveles vibracionales se reduce cuanto mayor es la excitación, pero también porque existe una redistribución de energía vibracional (IVR en inglés). La energía vibracional, que en principio se encuentra localizada en un cierto modo vibracional, puede redistribuirse a otros modos vibracionales, lo que permite la absorción fotónica en otros grados de libertad de la molécula [KMR92].

1.6.3. Un enfoque estadístico de la DMFIR

Hasta ahora hemos hecho una descripción cualitativa del proceso de absorción multifotónico; en el término absorción englobamos la excitación y disociación molecular. En esta sección nos abocamos a hacer una descripción cuantitativa de este proceso, para entender los mecanismos de excitación involucrados desde un punto de vista microscópico. El objetivo a última instancia es el de poder contrastar los resultados experimentales obtenidos, con los que se obtienen de realizar simulaciones númericas de la DMFIR.

La molécula de trabajo es el SiF_4 y, como ocurre con la mayoría de las sistemas poliatómicos, es imposible establecer una resolución exacta. Esto se debe a la cantidad de estados energéticos disponibles, que para el SiF_4 se estima en $\sim 10^9$ estados vibracionales por debajo del umbral de disociación. Resulta entonces impensable hacer una descripción exacta de la evolución del sistema molecular en su conjunto. La alternativa para estudiar y analizar la excitación molecular es pasar a una descripción estadística del sistema. Algunas reseñas sobre este tratamiento estadístico de sistemas moleculares han sido escritas por Lethokov [NB+83] y también en trabajos de Martin Quack [Qua89; Qua02].

En este enfoque, la idea central es la de describir los estados energéticos de la molécula como un conjunto de niveles efectivos equiespaciados una cantidad Δ. Desde un punto de vista probabilístico podemos decir que los estados energéticos están agrupados o "binneados" en estos niveles efectivos, N_j. En la figura 1.3 se muestra en forma esquemática esta segmentación del espectro energético para los niveles vibracionales del enlace Si-F de

la molécula de SiF_4. El estado molecular ya no es descripto en términos de su función de onda o números cuánticos, sino a partir de su energía vibracional E.

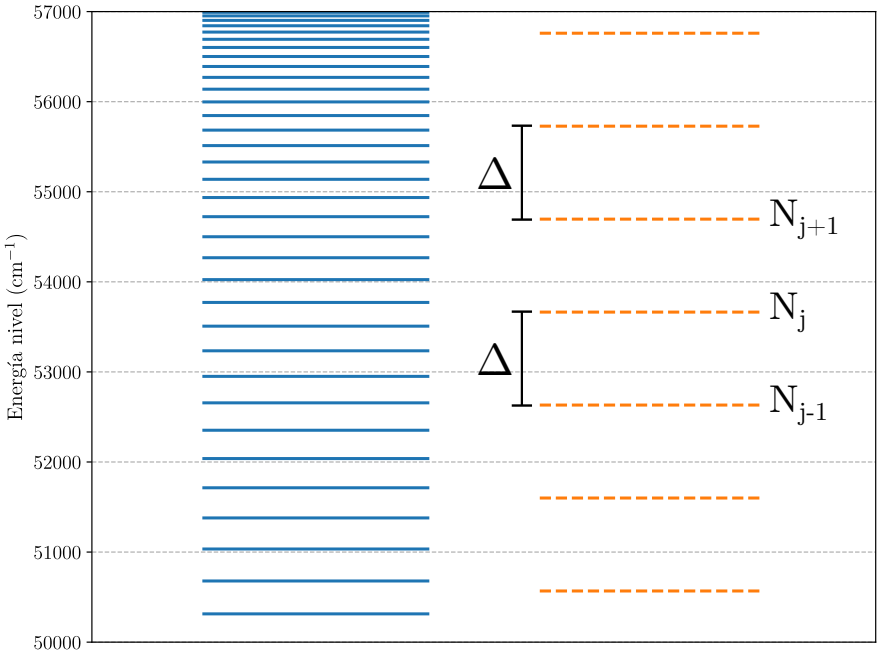

Figura 1.3: En líneas azules se muestra el espectro energéticos del enlace Si-F bajo la aproximación del potencial de Morse mientras que en las líneas anaranjadas los niveles vibracionales efectivos con Δ =1032 cm^{-1}.

El grado de excitación y disociación molecular se determina a partir de la dependencia temporal de los N_j(t). La dinámica de estos niveles poblacionales es descripta por un sistema de ecuaciones de balance donde se incluyen las siguientes interacciones y se las esquematiza en la figura 1.4.

1. Absorción y emisión estimulada
2. Tasa de disociación molecular
3. Colisiones o decaimientos no radiativos

Una de las suposiciones de este modelo es que la absorción y la emisión estimulada ocurren entre en niveles vibracionales consecutivos. La justificación de esta aproximación está fundamentada en dos razonamientos: (a) la primera es por balance energético, dado que se excita con un láser frecuencia ν, es necesario que la absorción sea entre niveles

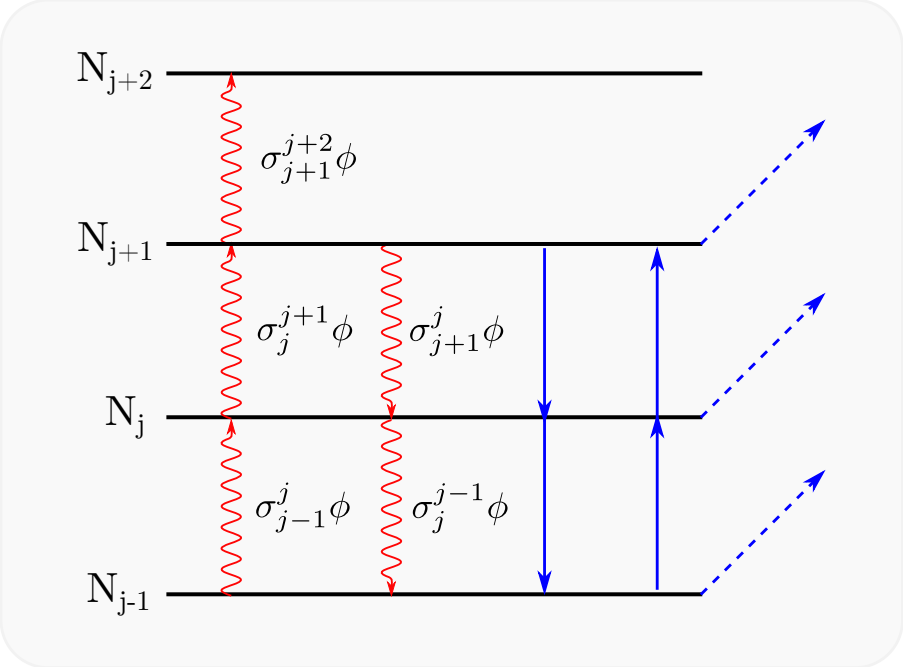

Figura 1.4: Esquema de los procesos involucrados en las transiciones entre las poblaciones de los niveles vibracionales. Las líneas onduladas rojas esquematizan la absorción y emisión estimulada; mientras que las líneas azules, los procesos no radiativos: las continuas representan los decaimientos por colisiones, y la discontinua, la tasa de disociación.

cuyo $\Delta E = h\nu$; (b) también sería posible establecer transiciones de dos o más fotones, sin embargo, la probabilidad de estas es mucho menor a las de un solo fotón [Qua89]. Además se establece que la relación entre absorción y emisión es la razón entre la degeneración energética de los niveles involucrados. Para el nivel N_j se tiene que

$$\frac{dN_j}{dt} = \frac{I(t)}{h\nu}\left[\sigma_{j-1}N_{j-1} + \frac{g_j}{g_{j+1}}\sigma_j N_{j+1} - \left(\frac{g_{j-1}}{g_j}\sigma_{j-1} + \sigma_j\right)N_j\right] + \sum_l P_{l,j}N_l - k_j^d N_j \quad (1.25)$$

donde g_j es la degeneración en energías del nivel N_j, σ_j la sección eficaz de absorción y ν la frecuencia del láser. Uno de los procesos que podría incluirse es el de emisión espontánea, pero los tiempos característicos son del orden $\tau_{sp} \sim \mu$s y, la dinámica de la DMFIR ocurre en $\tau < 100$ ns, por lo que su aporte es despreciable. Los últimos dos términos de 1.25 son los de colisiones y la probabilidad de disociación.

En el proceso de absorción multifotónica, la energía, que en un primer instante está localizada en un cierto enlace vibracional, luego se redistribuye al resto de los grados de libertad por la IVR (redistribución de energía vibracional). Esta redistribución azarosa de la energía interna nos habilita a aplicar la teoría RRKM para estimar la velocidad de disociación (k_j^d) de la molécula. En tal sentido, esto significa que a partir de una cierta energía de activación o disociación, en nuestro caso, existe una probabilidad no nula de que la molécula se disocie. Un desarrollo más profundo al respecto, se realiza en el capítulo 5.

1.7. DMFIR con dos frecuencias

A partir de la descripción cualitativa que se hizo en la sección 1.6.2 se concluye que el cuello de botella consiste en superar la región resonante del espectro energético vibracional. Esta primera región tiene una baja densidad de niveles vibracionales por unidad de energía, y de ahí su carácter resonante. Para superar dicha región es necesario absorber entre 5-10 fotones IR, el número es aproximado y depende de la molécula, tal y como se detalló en la sección 1.6.2. La eficiencia de absorción de fotones en los estados excitados disminuye porque la separación entre sucesivos niveles vibracionales es cada vez menor. Para superar esto se utilizan láseres con potencias de pico del orden de MW/cm^2, pero esto conlleva un ensanchamiento de las líneas de absorción con la consecuente pérdida de selectividad isotópica en la excitación molecular. En contraposición, la región del cuasi-continuo la condición de resonancia es más relajada.

Esta clara diferencia entre las zonas del espectro energético motivan el planteo de una modificación en el esquema de irradiación de la DMFIR. En lugar de utilizar un único láser para lograr la disociación, se propone la utilización de dos láseres e irradiar la muestra en forma secuencial. Un primer láser, que denominamos de *excitación*, que sea resonante con la frecuencia del modo vibracional, para excitar la molécula de trabajo hacia el cuasi-continuo. Consecutivamente, la absorción de fotones hasta disociar la molécula se realiza con un segundo láser que llamamos de *disociación*. Este último láser tiene una longitud de onda menor a la del láser de excitación para aprovechar la anarmonicidad del potencial molecular. Un esquema de cómo es este proceso de irradiación secuencial con dos láseres,

para el SiF_4, se muestra en la figura 1.5.

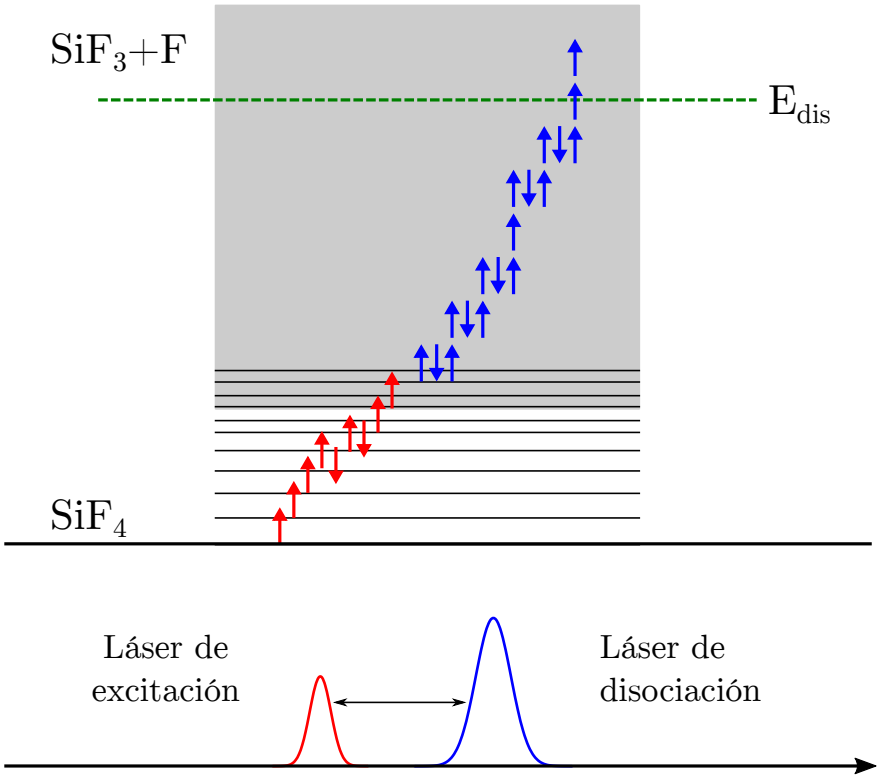

Figura 1.5: Esquema de la absorción de fotones en la DMFIR con dos frecuencias. Las flechas indican los procesos de absorción y de decaimiento entre niveles vibracionales. La molécula de SiF_4 se disocia a SiF_3+F una vez que alcanza una energía interna superior a E_{dis}.

La disociación molecular que se esquematiza en la figura anterior ocurre en todas las especies isotópicas de la molécula de trabajo, en nuestro caso, $^{j}SiF_4$ con j = 28, 29, 30, con una cierta probabilidad f^j.

$$SiF_4 \xrightarrow{nh\nu_{IR}} \begin{cases} [^{28}SiF_3] = f^{28}[^{28}SiF_4] \\ [^{29}SiF_3] = f^{29}[^{29}SiF_4] \\ [^{30}SiF_3] = f^{30}[^{30}SiF_4] \end{cases} \tag{1.26}$$

Esta cantidad es una de las propiedades que caracterizan la DMFIR y se la asocia a la producción del radical de la especie isotópica de interés. Otra cualidad importante consiste en determinar cuál es el grado de selectividad isotópica en la disociación. En esta

tesis en particular tomamos como referencia el ^{28}Si y, por ende, definimos la selectividad isotópica, β^k, relativo a este último.

$$\beta^{29} = \frac{f^{28}}{f^{29}} \quad \beta^{30} = \frac{f^{28}}{f^{30}} \tag{1.27}$$

La utilización de la DMFIR con dos frecuencias, como método de SIL, pretende ser un aporte para mejorar el grado de eficiencia y selectividad isotópica en la disociación molecular para la molécula de SiF_4. En la etapa de preexcitación, el objetivo es que las moléculas alcancen el cuasi-continuo y por lo tanto se necesitan potencias de pico menores a las de la DMFIR tradicional, con la consecuente reducción del ensanchamiento de Rabi. Esto tiene como consecuencia una mejor selectividad isotópica en excitación de los primeros niveles vibracionales, que es la región con menor densidad de estados energéticos.

CAPÍTULO 2

Espectroscopía multifotónica de SiF_4

...repetir alternadamente los movimientos hasta encontrarse con el final de la escalera.

Julio Cortázar, Instrucciones para subir una escalera (1962)

El presente capítulo aborda los distintos experimentos de espectroscopía realizados sobre la molécula de SiF_4. La caracterización de los mecanismos de absorción fotónica de la molécula son esenciales para describir y comprender el proceso de disociación molecular. Una de las técnicas implementadas es la espectroscopía por transformada de Fourier (FTIR) para estudiar el espectro vibracional de baja señal del SiF_4. Sin embargo, la DMFIR requiere energías de excitación de decenas de fotones infrarrojos que da lugar a una absorción multifotónica. Con el fin de estudiar este régimen de excitación es que se hicieron experimentos de espectroscopía por transmitancia y optoacústica, ambos en celda estanca.

2.1. Espectroscopía por transformada de Fourier

Una de las técnicas que se utilizaron para caracterizar el espectro de absorción IR del SiF_4 es la espectroscopía FTIR. En la siguiente sección se hace un repaso téorico del principio de funcionamiento de estos espectrómetros. Además se hace un análisis del espectro IR en un rango de 500-4000 cm^{-1}, del que se obtienen los parámetros de anarmonicidad del espectro vibracional del modo vibracional ν_3 (enlace Si-F).

2.1.1. Marco teórico de la espectroscopía FTIR

La espectroscopía por transformada de Fourier, de ahora en más FTIR, es una técnica sumamente versátil que permite estudiar los espectros de absorción de muestras gaseosas. También es posible analizar sólidos y líquidos en matriz, a partir de sus respectivos espectros de absorción y reflexión [Smi11]. En la gran mayoría de estos instrumentos el principio básico de funcionamiento es el interferómetro de Michelson, que data de fines del siglo XIX [LB74], pero fue durante la década de 1970 que aparecieron los primeros espectrómetros comerciales. Esto es debido a la notable mejora en la velocidad de trabajo de las computadoras, que permiten hacer la deconvolución en el espacio de Fourier de los interferogramas medidos. Los primeros instrumentos comerciales de este tipo contaban con resoluciones de $\Delta\nu \simeq 0,1$ cm^{-1} y sólo podían determinar espectros en el infrarrojo medio y cercano, MIR y NIR respectivamente. En la actualidad esta resolución ha sido reducida varios órdenes de magnitud y se ha extendido el rango de medición desde los THz hasta el espectro visible. En tal sentido, destaca el espectrómetro FTIR *Bruker IFS 120/125 HR Zürich prototype 2001 (ZP 2001)* desarrollado en el ETH ZURICH que cuenta con una resolución $\Delta\nu \simeq 0,00053$ cm^{-1} [Alb+16].

Una de las características principales de la espectroscopía IR es la notable selectividad en los distintos enlaces químicos. Es usual encontrar que ciertos grupos funcionales tienen frecuencias características: por ejemplo, los enlaces de expansión (stretching) del grupo CH están usualmente en $\nu \simeq 3500$ cm^{-1}, los del NH en 3400 cm^{-1} y los del OH en 3600 cm^{-1}. En contraste los enlaces de flexión o bending, de una vasta variedad de moléculas, están en el orden de 600 cm^{-1}.

La propiedad distintiva de los espectrómetros FTIR es la forma en que analizan y

adquieren los espectros moleculares. En lugar de realizar barridos en un cierto rango de frecuencias y calcular la absorción para cada una de ellas, los FTIR adquieren todo el espectro en su conjunto a lo largo del tiempo en forma de interferograma y luego hacen la deconvolución de este último para obtener el espectro de absorción.

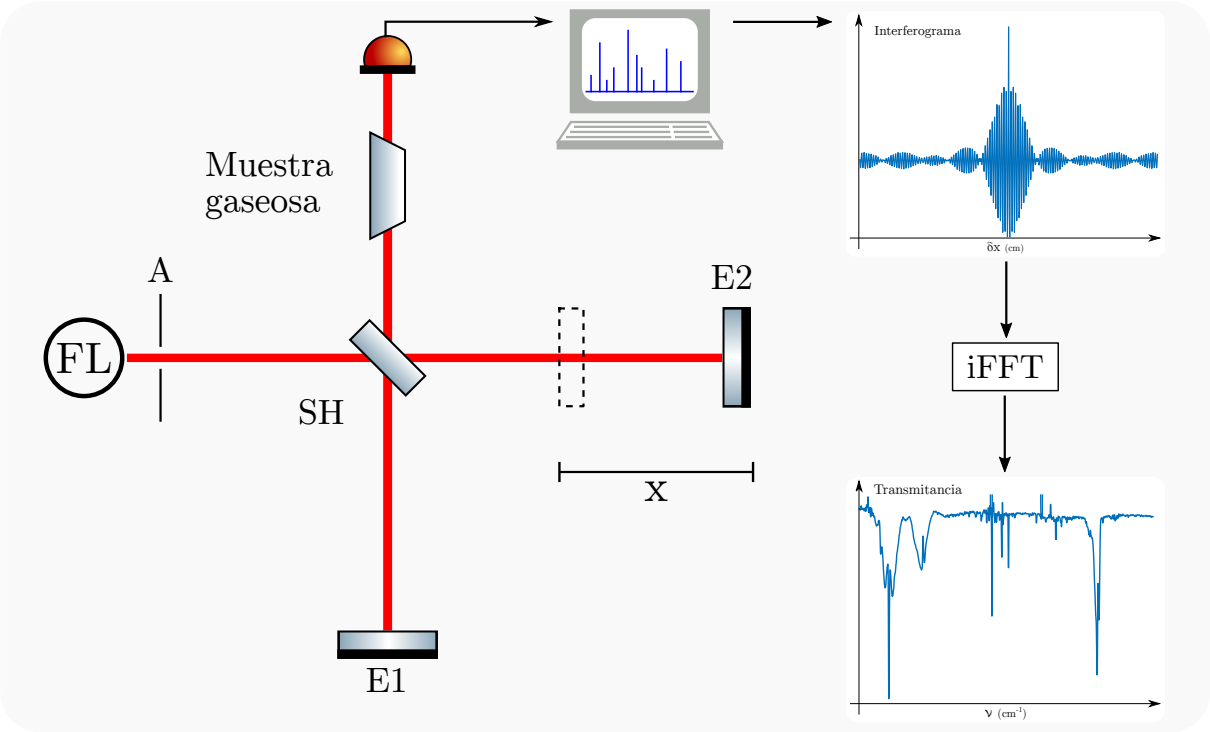

Figura 2.1: Esquema de un interferómetro de Michelson aplicado para espectroscopía FTIR. En dicho esquema se muestra, a la izquierda, la fuente lumínica (FL) cuya emisión se separa en dos caminos con la utilización de un separador de haz (SH). En ambos brazos del interferḿetro se ubican dos espejos reflectores (E_1 y E_2), con la particularidad de que este último puede desplazarse. Finalmente, los haces se recombinan, inciden sobre la muestra a analizar y luego en el detector (D)

En la figura 2.1 se muestra el esquema de un interferómetro de Michelson, que es el principio de funcionamiento de un espectrómetro FTIR. Se observa que el interferómetro cuenta con dos espejos de alta reflectividad en el final de sendos brazos y que la diferencia de caminos entre estos es la distancia "2x". Esta última puede modificarse a lo largo del tiempo ya que el espejo E_2 se encuentra montado sobre una unidad de traslación. Si consideramos que la fuente emite una radiación monocromática y que por un momento

no se dispone de la celda con la muestra a analizar, la intensidad de señal en el detector es

$$I^{interf}(x) = A\left\{1 + \cos\left(2\pi\nu_0 x\right)\right\} \tag{2.1}$$

Como era de esperar se tiene una interferencia constructiva o destructiva, de acuerdo con la diferencia de caminos ópticos. Los espectrómetros FTIR utilizan fuentes policromáticas para obtener los interferogramas; en particular, el que se dispone en el laboratorio utiliza una lámpara de tungsteno con un espectro de emisión de cuerpo negro. En cualquier posición x la detección es sobre todas las longitudes de onda que emite la lámpara y, por ende, la intensidad de interferencia pasa a ser la que figura en la ecuación 2.2, para más detalles ver [Cha79].

$$I^{interf}(x) = \int_0^\infty I(\nu)d\nu + \int_0^\infty I(\nu)\cos\left(2\pi\nu x\right)d\nu \tag{2.2}$$

El primero de los términos de la derecha es una constante que corresponde a la $I^{interf}(x = 0)$, por otro lado el término variable es lo que se conoce como interferograma,

$$F(x) = I^{interf}(x) - I^{interf}(0)/2 = \int_0^\infty I(\nu)\cos\left(2\pi\nu x\right)d\nu \tag{2.3}$$

Esta función $F(x)$, la cual se adquiere con el detector, es la transformada coseno del espectro de emisión de la fuente policromática. Al aplicar la operación inversa de la transformada, se obtiene entonces el espectro de emisión.

$$I(\nu) = C(\nu)\int_0^\infty F(x)\cos\left(2\pi\nu x\right)dx \tag{2.4}$$

En la expresión anterior se incluye un término de peso en frecuencia, $C(\nu)$, que es una convolución de la respuesta espectral de los elementos involucrados en el espectrómetro: emisión de la fuente, resolución espacial del barrido, transmitancia del separador de haz y sensibilidad del detector. En nuestro caso, estos dos últimos son los que determinan el rango óptimo de trabajo del FTIR, que es de 10000 a 400 cm^{-1}.

Para determinar la transmitancia o absorción de una muestra se realiza el espectro de emisión de la fuente ($I_0(\nu)$) y luego un nuevo espectro, ahora sí con la muestra a analizar ($I(\nu)$). Mediante el cociente de estos dos espectros se determina la transmitancia, o la absorbancia al aplicar el logaritmo.

$$T(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} \quad \rightsquigarrow \quad A(\nu) = -\log_{10}(T(\nu)) \tag{2.5}$$

2.1.2. Espectroscopía FTIR de SiF_4

La molécula de SiF_4 tiene gemometría tetraédrica que, dada su alta simetría, presenta degeneraciones en tres de sus nueve modos vibracionales. En la tabla 2.1 se reportan los modos vibracionales normales de dicha molécula con sus respectivas degeneraciones y si la transición es activa IR [Bur+05]. Además, se muestran esquemáticamente (ver figura 2.2) cómo es el desplazamiento interno de la molécula en cada uno de los modos normales.

Modo vibracional	Frecuencia (cm^{-1})	Degeneración	Activo IR
Sym. stretching	$\nu_1 = 800$ cm^{-1}	1	No
Deg. deform	$\nu_2 = 268$ cm^{-1}	2	No
Deg. stretching	$\nu_3 = 1032$ cm^{-1}	3	Si
Deg. deform	$\nu_4 = 389$ cm^{-1}	3	Si

Tabla 2.1: Frecuencias de oscilación de los modos vibracionales de SiF_4 determinados por [Bur+05].

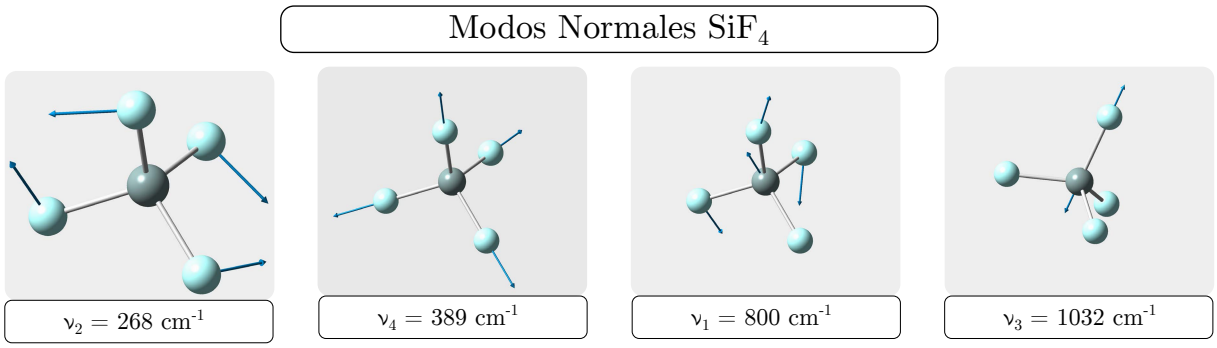

Figura 2.2: Descripción esquemática de los modos normales de la molécula de SiF_4.

En el laboratorio se dispone de un sistema de líneas de vacío en donde se realizan las cargas gaseosas de SiF_4. Este sistema cuenta con una bomba mecánica *Edwards* y una turbomolecular *Edwards* para llegar a regímenes de alto vacío, con presiones de aproximadamente 10^{-8} Torr. Los experimentos de espectroscopía de FTIR se realizaron sobre

una celda estanca (15 cm de longitud) con ventanas de CaF_2, adecuadas para transmitir radiación IR. En la figura 2.3 se muestra el espectro de absorción de una muestra de SiF_4 a una presión de 1 Torr. Se exponen, en sendos gráficos, dos regiones separadas del espectro que tienen un orden de magnitud de diferencia en la absorbancia.

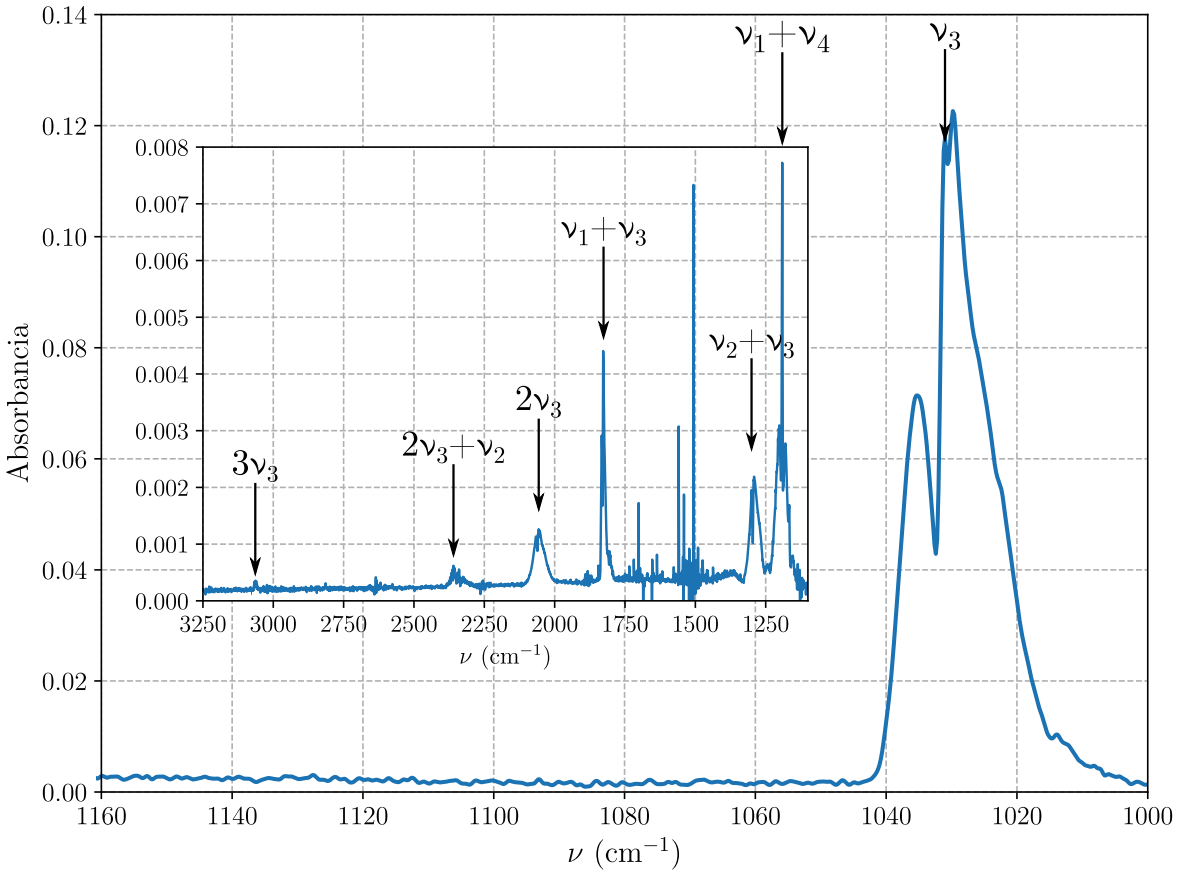

Figura 2.3: Espectro de absorción de SiF_4 en celda estanca a temperatura ambiente y una presión de 1 Torr. Dicho espectro fue medido por el espectrómetro FTIR Perkin Elmer System 2000.

A lo largo del espectro de absorción de la figura 2.3, de 3500 a 1000 cm^{-1}, se observan diversas transiciones, que corresponden a combinaciones lineales de los distintos modos vibracionales. En la tabla 2.2 se muestran las frecuencias en donde ocurren esas transiciones y qué combinación de modos normales representan.

Además de los modos de combinación, en la tabla anterior se muestran los sobretonos del modo ν_3. Es de destacar que la energía de estas transiciones no es exactamente nhν_3, como si se tratase de un oscilador armónico. La anarmonicidad del potencial molecular

Modos de combinación	ν_{exp} (cm^{-1})
$\nu_4 + \nu_2$	668
$2\nu_4$	778
ν_3	1032
$\nu_1 + \nu_4$	1189
$\nu_2 + \nu_3$	1300
$\nu_1 + \nu_3$	1829
$2\nu_3$	2057
$3\nu_3$	3070

Tabla 2.2: Transiciones vibracionales de SiF_4 determinadas a partir de espectros FTIR en celda estanca.

es la que produce una reducción en el espaciado entre niveles vibracionales sucesivos, de un mismo modo normal. Una de las formas funcionales más usuales para modelar es el potencial de Morse, como se anticipó anteriormente (sección 1.3.1). Este tipo de potencial tiene la ventaja de que existe solución analítica para las funciones de onda y el espectro energético, cuya separación entre niveles sucesivos se reduce en forma lineal.

$$\Delta E(n) = E(n+1) - E(n) = h\nu - 2h\nu\chi_e(n+1) \tag{2.6}$$

Se calcula entonces la separación entre niveles para el modo de oscilación ν_3 y se los grafica en función del nivel inicial de la transición, como se muestra en la figura 2.4. Se encuentra que la regresión lineal propuesta, basada en la ecuación 2.6, tiene una pendiente $m = 9 \pm 1$ cm^{-1}. A partir de esto se puede determinar el factor de anarmonicidad $\chi_e = (4{,}5 \pm 0{,}2).10^{-3}$, que es muy similar al valor $\chi_e^{sim} = 4{,}4.10^{-3}$ de la sección 1.3.1. Este resultado nos indica el grado de desintonización de los niveles vibracionales, a medida que la molécula asciende en el espectro vibracional. En particular, esto es muy relevante para el modelo estadístico que se propone para estudiar la dinámica de los niveles vibracionales, del que se hace una profunda descripción en el capítulo 5.

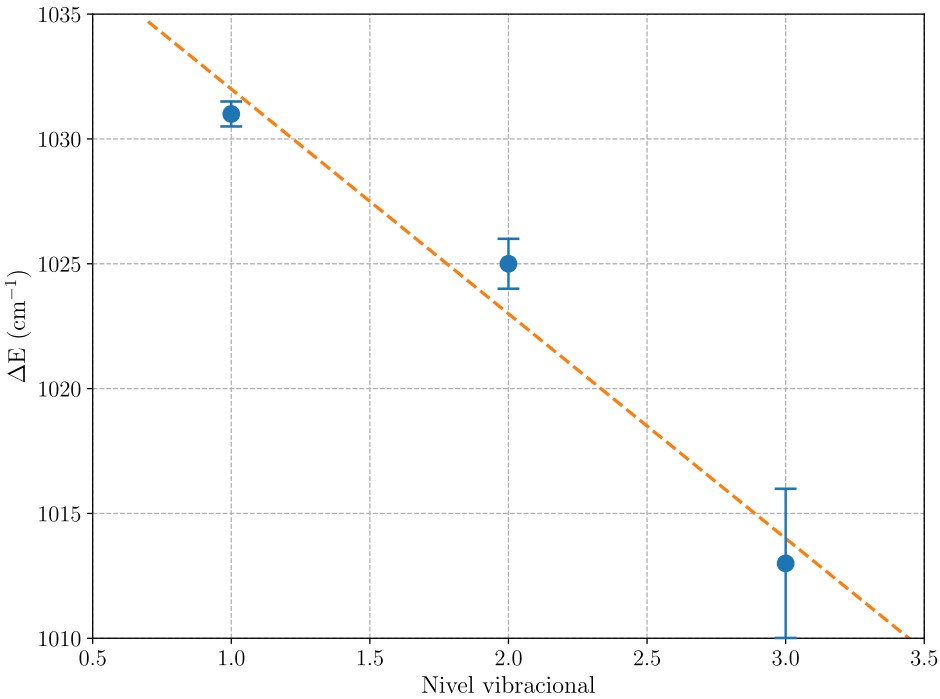

Figura 2.4: Separación, determinada en forma experimental, entre niveles energéticos sucesivos en función del nivel vibracional inicial. En naranja se muestra la regresión lineal por cuadrados mínimos, acorde con el potencial de Morse.

2.1.3. Absorción rotovibracional del modo ν_3

El modo normal ν_3 es de particular importancia para el esquema de disociación multifotónica que se proponemos. Al ser la transición vibracional de mayor intensidad, la probabilidad de absorber fotones infrarrojos es mayor respecto de otros modos. Pero además, y más importante aún, es que esta frecuencia de oscilación ($\nu_3 = 1032$ cm^{-1}) del modo normal se superpone con las líneas de emisión del láser TEA de CO_2 de la banda 9P. Estos láseres emiten en el IR medio con líneas de emisión en el rango de 920 a 1080 cm^{-1}. En el apéndice A se hace una descripción más profunda respecto de las bandas de emisión. En la figura 2.5 se muestra el espectro rotovibracional ampliado en las cercanías del modo ν_3.

Cabe destacar que en el espectro de la figura anterior no se observan las transiciones rotacionales. Esto se debe a que la resolución del espectrómetro utilizado es $\delta\nu = 1$ cm^{-1}

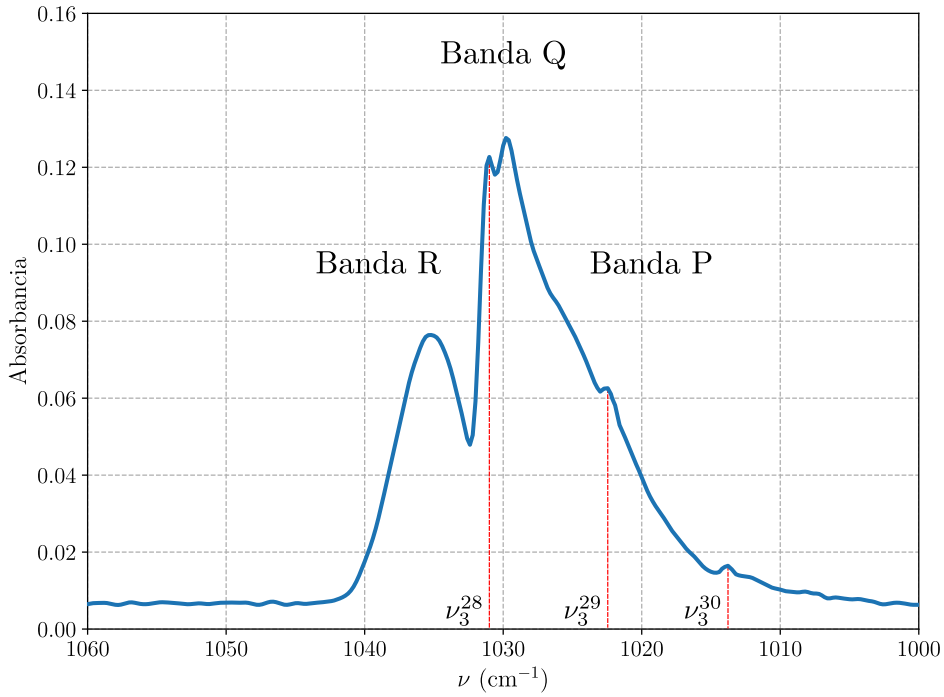

Figura 2.5: Espectro FTIR de absorción vibro-rotacional concerniente al modo ν_3 del SiF_4, hecho en celda estanca de 15 cm de longitud a una presión de 1 Torr.

mientras que la separación entre dos transiciones rotacionales es un orden de magnitud inferior, aproximadamente $2B = 0,13$ cm^{-1}. Esta última constante rotacional se determina mediante cálculos mecano-cuánticas empleando el método b3lyp con la base de orbitales 6-311++g(3df,3pd), resultado que se corresponde con los valores reportados en [Bur+05].

Por otro lado, dada la resolución del espectrómetro, tampoco es posible resolver las bandas P y Q, las cuales se encuentran solapadas. Este solapamiento se observa en el doble pico alrededor de 1030 cm^{-1}; además, eso provoca que la banda P tenga un máximo de probabilidad de transición más alto que la banda R, que en principio no es posible para las aproximaciones de rotor rígido y rotor vibrante. También es interesante notar que el ancho característico de la banda P es mayor que el de la banda R. Esto último se corresponde con el modelo de rotor vibrante (ver sección 1.4) en donde la separación entre transiciones rotovibracionales aumenta para la banda P, mientras que para la banda R disminuyen.

Por último, es necesario destacar que en el espectro se marcan los ν_3 de cada especie

Especie isotópica	ν_3 (cm^{-1})	$\delta\nu$ (cm^{-1})
$^{28}SiF_4$	1031,8	–
$^{29}SiF_4$	1022,9	8,9
$^{30}SiF_4$	1014,4	17,4

Tabla 2.3: Frecuencias de oscilación del modo normal ν_3 para cada una de las especies isotópicas de SiF_4.

isotópica, los cuales son valores reportados por [LM05]. Cabe mencionar que, dada la resolución del espectrómetro no es posible determinar experimentalmente la ν de dicho modo vibracional. En la siguiente tabla hacemos un resumen de los modos vibracionales de cada especie isotópica y el desplazamiento respecto de ν_3^{28}.

2.2. Espectroscopía de absorción

Esta sección resume los experimentos de espectroscopía multifotónica de SiF_4 en celda estanca. Para lograr esta absorción multifotónica se irradia con láseres pulsados TEA de CO_2 en dos configuraciones: enfocado y colimado. Se hace énfasis en estudiar la dependencia de la sección eficaz de absorción con la fluencia (Φ) del láser para a partir de esto poder estimar el número de fotones absorbidos por molécula (η). En el caso de la geometría enfocada, fue necesario elaborar una evaluación numérica para estimar η a lo largo de la cáustica del haz gaussiano.

Discusión sobre sección eficaz

Una discusión relavante para realizar es la que trata sobre el significado que tiene la sección eficaz de absorción (σ_{IR}) y la dependencia que existe con ϕ_{IR}[1]. En particular aquí proponemos trazar un vínculo entre dicha σ_{IR}, que tiene un carácter macroscópico, con la probablidad de transición entre niveles energéticos, de naturaleza microscópica. Para la primera situación es natural analizar la absorción en términos de la ley de Lambert-Beer, que propone una atenuación relativa constante de la energía incidente E_0,

$$dE = -n\sigma E dz \tag{2.7}$$

donde consideramos que n es la densidad de átomos o moléculas del sistema y σ es la sección eficaz de absorción.

En cuanto a las transiciones entre niveles energéticos, por absorción fotónica, uno de los sistemas más simples para estudiar es el de dos niveles acoplados. A partir de la solución de estado estacionario de este sistema, podemos estimar cuál es el número de moléculas excitadas y relacionarlo con la sección eficaz de la ley de Lambert-Beer. En dicho sistema, que se esquematiza en la figura 2.7, vamos a considerar los procesos de absorción/emisión estimulada (σ_{12}/σ_{21}) y excitación/relajación no radiativas (R_1/R_2) entre los dos niveles energéticos. La población de sendos niveles (N_i) es descripta por el siguiente sistema de ecuaciones [Dem04].

[1] Por comodidad, se hace el análisis en términos de ϕ, que es la cantidad fotones por unidad de área y unidad de tiempo.

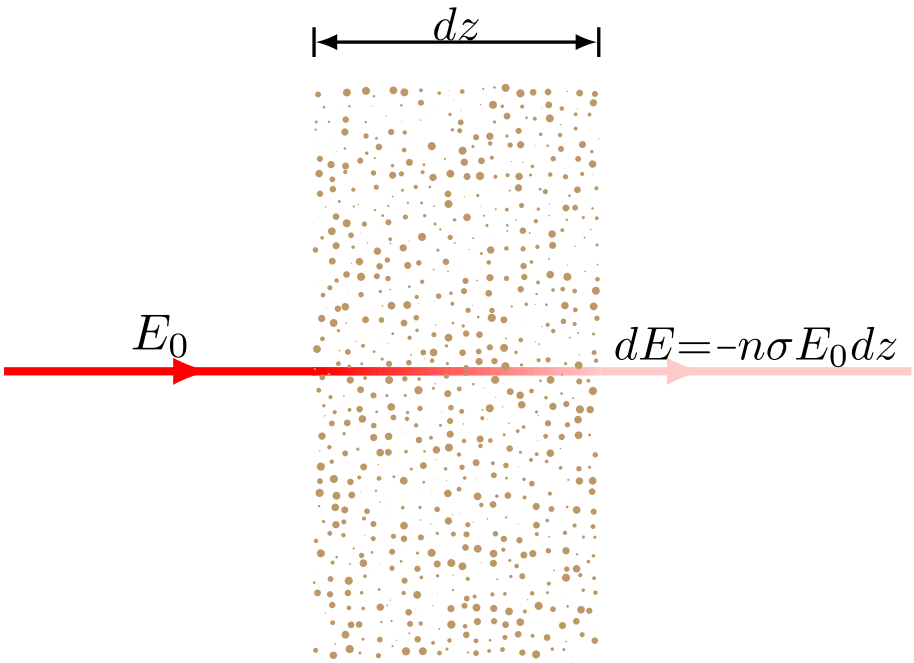

Figura 2.6: Esquema de la ley de Lambert-Beer donde se muestra atenuación de un haz a lo largo de la dirección de propagación.

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= \sigma_{12}\phi(N_2 - N_1) - R_1N_1 + R_2N_2 \\ \frac{dN_2}{dt} &= \sigma_{21}\phi(N_1 - N_2) - R_2N_2 + R_1N_1 \end{aligned} \tag{2.8}$$

Si se considera ahora la solución de estado estacionario del sistema de la ecuación 2.8 y además, que el sistema es cerrado ($N_1+N_2 = N$), se obtiene la expresión para la variación de población entre los dos niveles, ΔN. Esta variación, que se expresa en la ecuación 2.9, es el número de átomos o moléculas que absorben los fotones incidentes,

$$\Delta N = N_1 - N_2 = \frac{\Delta N^0}{1 + 2\sigma_{12}\phi/(R_1 + R_2)} = \frac{\Delta N^0}{1 + \phi/\phi_{sat}} \tag{2.9}$$

donde ΔN^0 es la diferencia de población inicial y definimos $\phi_{sat} = (R_1 + R_2)/2\sigma_{12}$. Esta cantidad es un cociente entre las velocidad de de los procesos de absorción y de relajamiento. Respecto de la definición de ϕ_{sat}, hemos considerado que la degeneración de los niveles energéticos es la misma y por ende podemos decir que σ_{12}=σ_{21}.

Si recordamos ahora la ecuación 2.7, podemos trazar el vínculo entre las dos propuestas (Lambert-Beer y sistema de dos niveles), pero bajo la consideración de que el número de

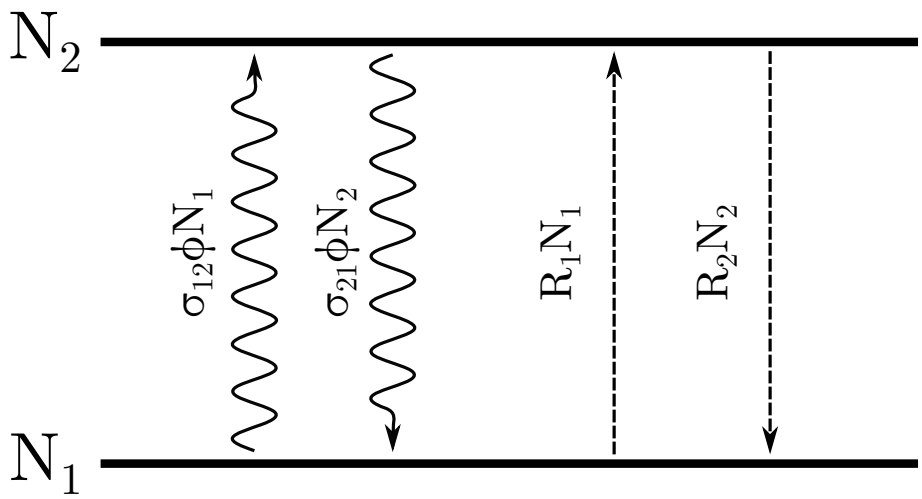

Figura 2.7: Esquema de un sistema de dos niveles cerrado: con líneas onduladas se muestran la absorción/emisión estimulada; las segmentadas muestran los procesos de relajación no radiativos.

absorsores está dado por la expresión 2.9. La variación de energía según Lambert-Beer tiene una leve modificación y queda de la siguiente forma:

$$dE = -\Delta n^0 \left(\frac{\sigma_{12}}{1 + \phi/\phi_{sat}} \right) E dz \tag{2.10}$$

Se observa entonces en la ecuación anterior que para $\phi \gg \phi_{sat}$ esta sección eficaz efectiva es inversamente proporcional a ϕ; además, en la situación límite, $\sigma(\infty) = 0$. Esto no significa que sea nula la probabilidad de transición entre los niveles energéticos, sino que el sistema llega a una saturación y desde el punto de vista macroscópico no puede absorber más fotones .

En un sistema con una mayor cantidad de grados de libertad, como es el caso de las moléculas poliatómicas, es natural pensar que la dinámica de absorción de decenas de fotones conlleve a una dependencia no lineal con ϕ_{IR}. El presente capítulo aborda este problema con el objetivo de modelar la dependencia de $\sigma_{\mathrm{SiF_4}}$ en forma empírica.

2.2.1. Dispositivo experimental

En la figura 2.8 se muestra un esquema general del dispositivo experimental dispuesto para realizar la espectroscopía multifotónica por transmitancia del SiF_4. La celda de vidrio Pirex utilizada es de 15 cm de largo y cuenta con ventanas de KCl en sus extremos. Dicha

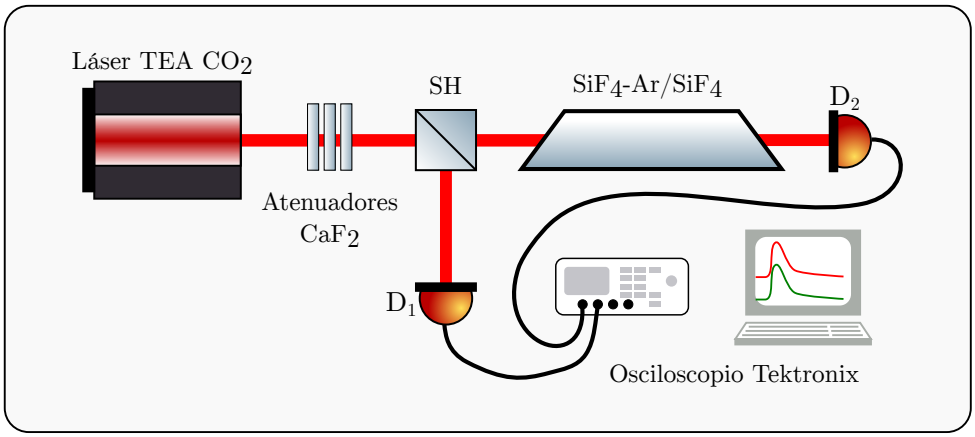

Figura 2.8: Esquema del dispositivo experimental dispuesto para caracterizar la absorción multifotónica del SiF_4. La celda Pirex contiene la muestra gaseosa que es irradiada con un láser TEA de CO_2 monomodo transversal y multimodo longitudinal. La energía incidente y la final se miden con los detectores piroeléctricos D_1 y D_2, cuyas señales eléctricas se analizan con el oscilospio Tektronix DPO 7104 de 1 GHz y 10 GSa/s.

celda se carga con una muestra de SiF_4 gaseoso (Matheson 99,99 %) a una presión de 0,4 Torr. La irradiación de esta celda se realiza con un láser TEA de CO_2 multimodo longitudinal y monomodo transversal, desarrollado en CITEDEF. Dicho láser se sintoniza en la banda 9P(n), cuyas líneas de emisión se superponen con el espectro de absorción del modo ν_3. La determinación de la transmitancia se hace mediante el cociente de la energía de entrada y salida de la celda, las cuales se miden con sendos detectores de energía GenTec. Las señales de estos detectores piroeléctricos son adquiridas con un osciloscopio Tektronix DPO 7104 de 1 GHz y 10 GSa/s. Por último, en la figura 2.9 se observa una fotografía del sistema experimental dispuesto para las experiencias de espectroscopía multifotónica.

Cabe destacar que este mismo tipo de dispositivo experimental fue replicado, con leves modificaciones, para realizar tres tipos de experimentos: irradiación con una geometría colimada, enfocada y para espectroscopía optoacústica. En todos estos casos el objeto de estudio es la sección eficaz de absorción IR de la molécula de SiF_4, σ_{SiF_4}, la cual nos permite estimar el grado de excitación vibracional de la molécula.

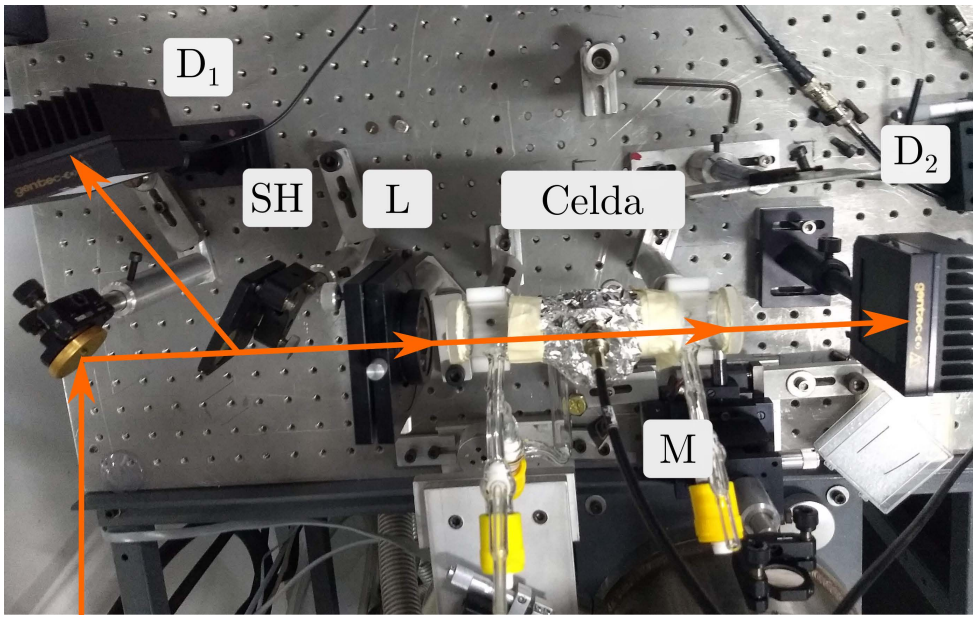

Figura 2.9: Fotografía del sistema experimental dispuesto en el laboratorio para realizar las experiencias de espectroscopía multifotónica. Se pueden observar los medidores de energía (D_1 y D_2), el separador de haz de ZnSe (SH), la lente para enfocar el haz (L) y el micrófono (M) que se utiliza en experimentos de espectroscopía optoacústica.

2.2.2. Geometría colimada

La presente sección aborda los experimentos de absorción multifotónica IR, esquematizados en la figura 2.8, irradiados con un láser TEA colimado. Este tipo de láser cuenta con una cavidad resonante plano-cóncava de 1,5 m de longitud y espejo de salida con un radio de curvatura de 10 m, lo que implica que su rango de Rayleigh es Z_R = 3,6 m. Además se cuenta con un sistema de guiado del haz que lo mantiene colimado, de forma que este no varíe su tamaño a lo largo de la celda. En esta situación el análisis de la transmisión de la muestra se realiza en términos de la ley de Lambert-Beer.

$$\frac{dE}{dz} = -n\sigma(\Phi)E \tag{2.11}$$

La dependencia de σ es descripta ahora en términos de Φ, que es la energía por unidad de área, $[\Phi] = \mathrm{J/cm^2}$. La discusión sobre σ de la sección anterior se hizo en términos de ϕ, pero la relación entre estas cantidades es directa $\phi = \Phi/(\tau_p h\nu)$ [2]. Por último, es necesario aclarar que de ahora en adelante calculamos Φ a partir de la energía del láser(E) y el tamaño del haz (w), $\Phi = E/(\pi w^2)$ (en el Apéndice A se describe la estimación de w).

Cuando se irradia la celda con un haz láser colimado, la ecuación 2.11 se integra directamente y la solución es una atenuación exponencial a lo largo del eje de propagación. Por lo tanto, la transmitancia tiene la siguiente expresión

$$T = \frac{E(L)}{E_0} = e^{-n\sigma(\Phi)L} \tag{2.12}$$

El cálculo de la sección eficaz se hace ahora en forma directa, mediante el logaritmo de la transmitancia, como se muestra en la ecuación 2.13.

$$\sigma(\Phi) = \frac{-\ln(T)}{nL} \tag{2.13}$$

A partir de las mediciones de transmitancia de la muestra gaseosa de SiF_4, con distintas fluencias de entrada, determinamos la forma funcional $\sigma(\Phi)$. Además, esto se realiza para distintas líneas de emisión del láser TEA de CO_2 que se encuentran en el rango de 990-1050 $\mathrm{cm^{-1}}$. En la figura 2.10 se muestra la variación de la transmitancia con Φ para tres líneas de emisión del láser.

[2] τ_p es la duración del pulso láser y ν la frecuencia de oscilación del campo eléctrico.

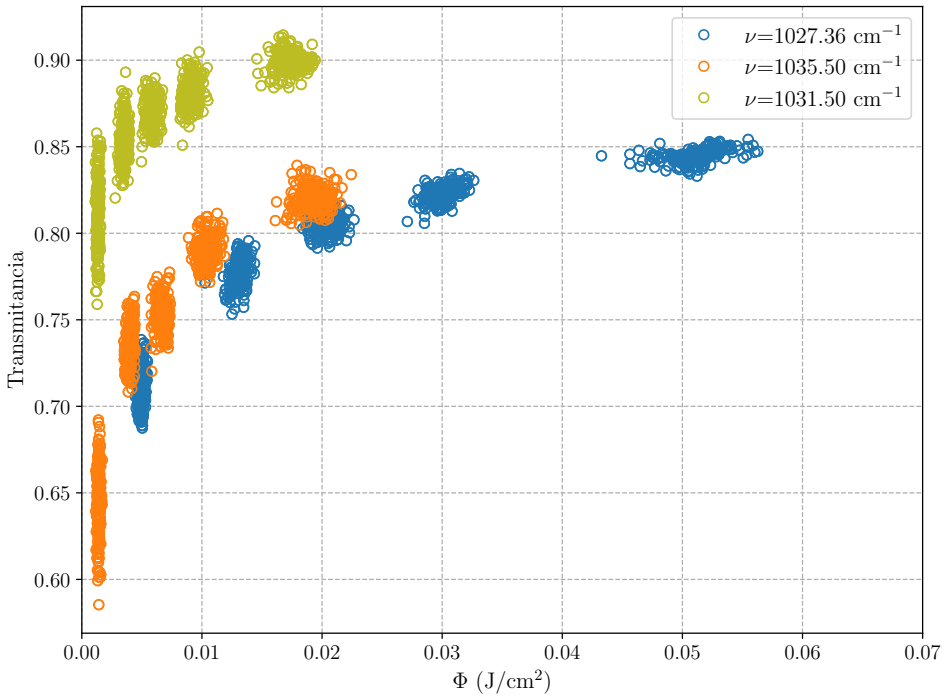

Figura 2.10: Transmitancia en función de Φ para una muestra gaseosa de 0.4 Torr de SiF_4 para distintas líneas de emisión del láser TEA de CO_2.

Se observa que la transmitancia no es constante y que tiene una dependencia con Φ; para caracterizarla es que se calcula σ a partir de 2.13. En la figura 2.11 se muestra la sección eficaz para estas tres líneas de emisión del láser. También, se hace una regresión por cuadrados mínimos por una ley de potencias [Can86].

$$\sigma = A\phi^{-b} \tag{2.14}$$

Como se explica en 2.2, la σ macroscópica depende de la Φ con que se irradia la muestra. También podemos decir que cuando el $b \sim 1/3$ se está en presencia de un régimen multifotónica IR, de acuerdo con diversos trabajos anteriores [HTR81; DB86]. El análisis de la figura 2.11 se realiza para varias líneas de emisión del láser y en cada una de ellas se obtiene el parámetro b (figura 2.12).

También se muestra, en la figura 2.12, el valor medio de b en línea punteada, $< b >= 0,31$, que resulta muy cercano al esperado de 1/3. Además, se exhibe, zona sombreada cuyos límites superiores e inferiores están alejados en una desviación estándar de los valores de exponente obtenidos.

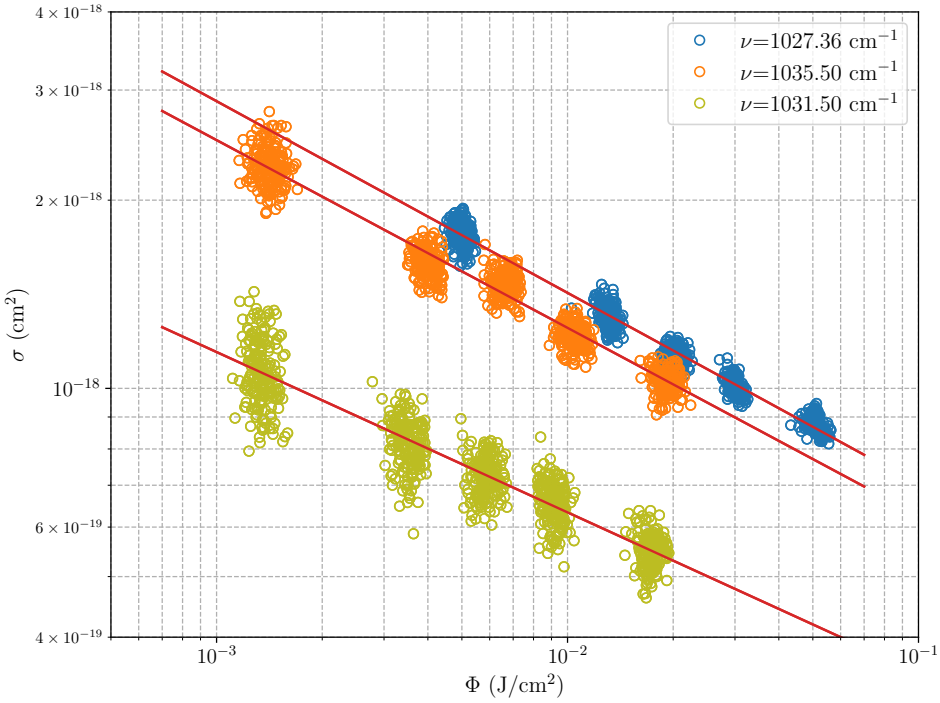

Figura 2.11: Sección eficaz de SiF_4 en función de Φ para distintas líneas de emisión del láser TEA de CO_2. En línea roja segmentada, se muestran las regresiones por una ley de potencias.

Una cantidad que permite estimar el grado de excitación molecular alcanzado es el número de fotones absorbidos por molécula (η). Dicha cantidad la definimos a partir del cociente entre los fotones absorbidos en la celda y el número de moléculas irradiadas,

$$\eta = \frac{\Delta E}{\#\text{molec}} = \frac{E_0(1-T)}{h\nu}\frac{1}{nAL} = \frac{\Phi_0(1-T)}{h\nu nL} \tag{2.15}$$

donde Φ_0 es la fluencia láser a la entrada de la celda, T es la transmitancia de la muestra gaseosa; n, las moléculas por unidad de volumen; ν, la frecuencia de emisión del láser; L, la longitud de la celda y h, la constante de Planck.

A partir de las mediciones de transmitancia calculamos η en función de Φ, para distintas longitudes de onda del láser. En la figura 2.13 se grafica $\eta(\Phi)$ para tres longitudes de onda. En rojo se visualiza también la estimación de η a partir de la regresión de ley de potencia de σ.

Por último, se indica en la figura 2.14, cómo es $\eta(\nu)$ obtenido de la regresión de σ y para una $\Phi_{\text{IR}} = 50\text{mJ/cm}^2$. Se observa en la figura anterior una forma de línea muy

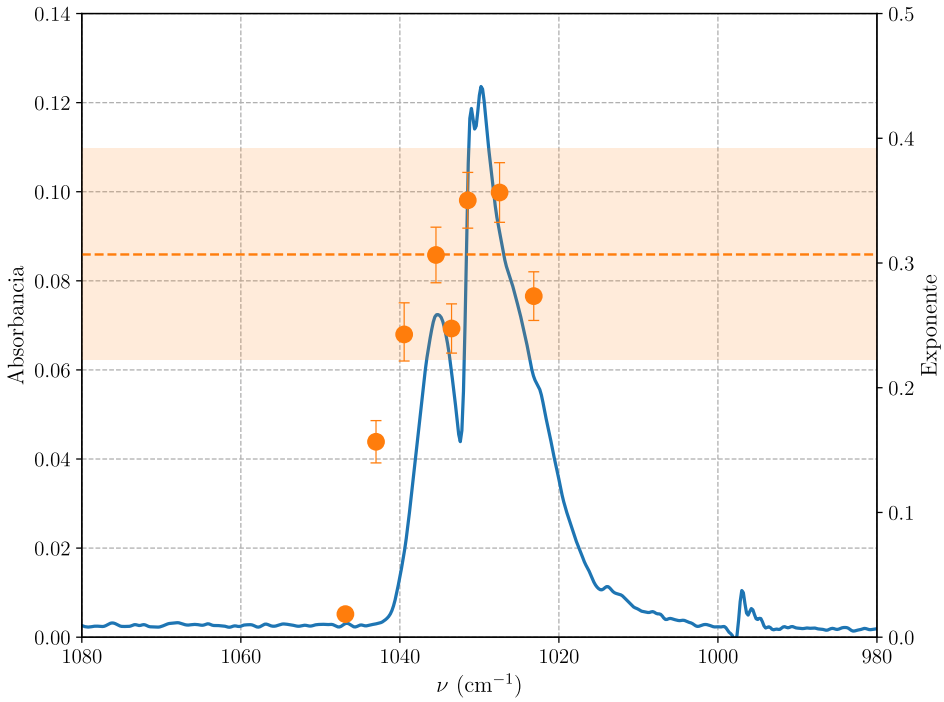

Figura 2.12: Parámetro b (exponente) de la ley de potencias propuesta para $\sigma(\Phi)$ en función de la longitud de onda del láser TEA de CO_2. En sombreado se muestran el valor medio y los intervalos distanciados en una desviación estándard.

similar a la del espectro de baja señal; con una resonancia en torno a $\nu \simeq 1030$ cm^{-1}, que se corresponde con la frecuencia del modo normal ν_3. Los valores de η indican que estamos en un régimen de absorción apenas por encima del de baja señal, $\eta \simeq 2$. En tal sentido, no se obtiene un grado suficiente de excitación como para lograr una disociación molecular.

2.2.3. Geometría enfocada

Los experimentos de transmitancia con un láser TEA de CO_2 colimado muestran que $\eta \leq 2$, para los valores de fluencia más altos (ver figura 2.14). Estos valores son bastante inferiores al grado de excitación que se requiere para lograr la disociación de la molécula, $\eta > 50$ aproximadamente. Es necesario entonces aumentar Φ, y para ello se irradia la celda con un haz enfocado. Es así que se incluye una lente de ZnSe de 12 cm de distancia focal a la entrada de la celda del esquema experimental de la figura 2.8. El tamaño de haz

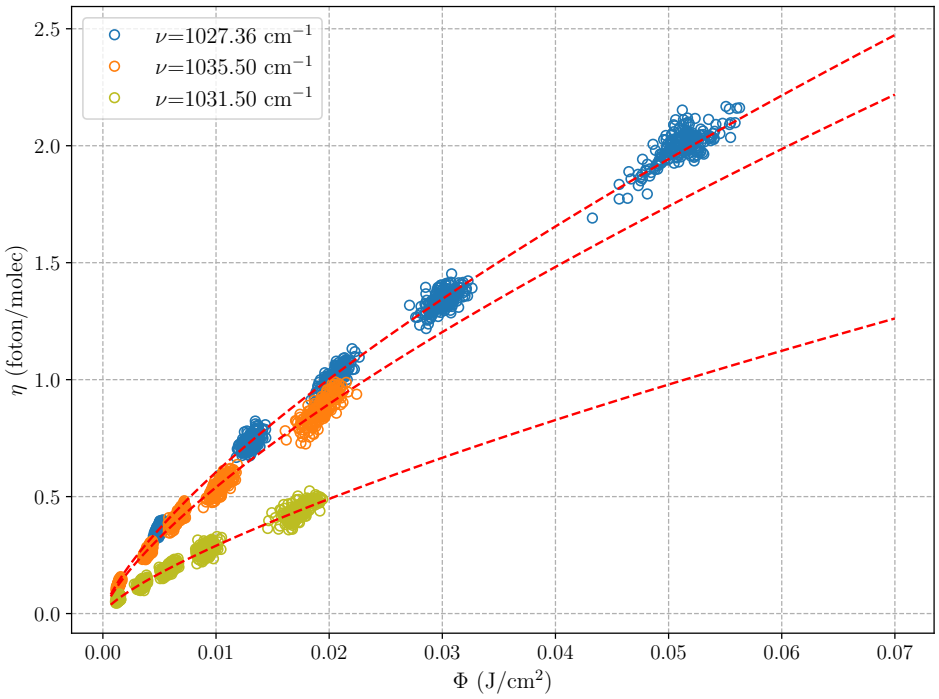

Figura 2.13: En el gráfico se muestran con círculos azules y amarillos el número de fotones absorbidos en función de Φ_{IR} para $\nu = 1033.5\ \mathrm{cm}^{-1}$ y $\nu = 1040.4\ \mathrm{cm}^{-1}$, respectivamente. También se compara con la estimación de η hecha a partir de la regresión de σ (línea continua en rojo).

que se obtiene con esta lente en el punto focal es de aproximadamente $w \backsimeq 60\mu m$, que permite lograr $\Phi_{\mathrm{IR}} \sim 200\ \mathrm{J/cm}^2$ (ver apéndice A).

Sin embargo, la utilización de una lente hace más elaborado el análisis de la absorción fotónica, ya que Φ_{IR} varía a lo largo de la celda. La integración de la ecuación 2.11, por lo tanto, no es inmediata y depende de la forma funcional de $\sigma(\Phi)$. Por lo analizado en la sección anterior, se asume nuevamente una ley de potencia $\sigma = \sigma_0(\Phi_c/\Phi)^b$ y la aproximación de que $\Phi = E/(\pi w^2)$. Cabe mencionar que la forma funcional de σ se obtiene a partir de,

$$\sigma(\Phi) = \frac{\sigma_0}{1 + \left(\frac{\Phi}{\Phi_c}\right)^b} \tag{2.16}$$

donde el término Φ_c es un valor crítico para Φ que delimita las regiones de absorción lineal y la de absorción multifotónica. Esta expresión la podemos incluir directamente en

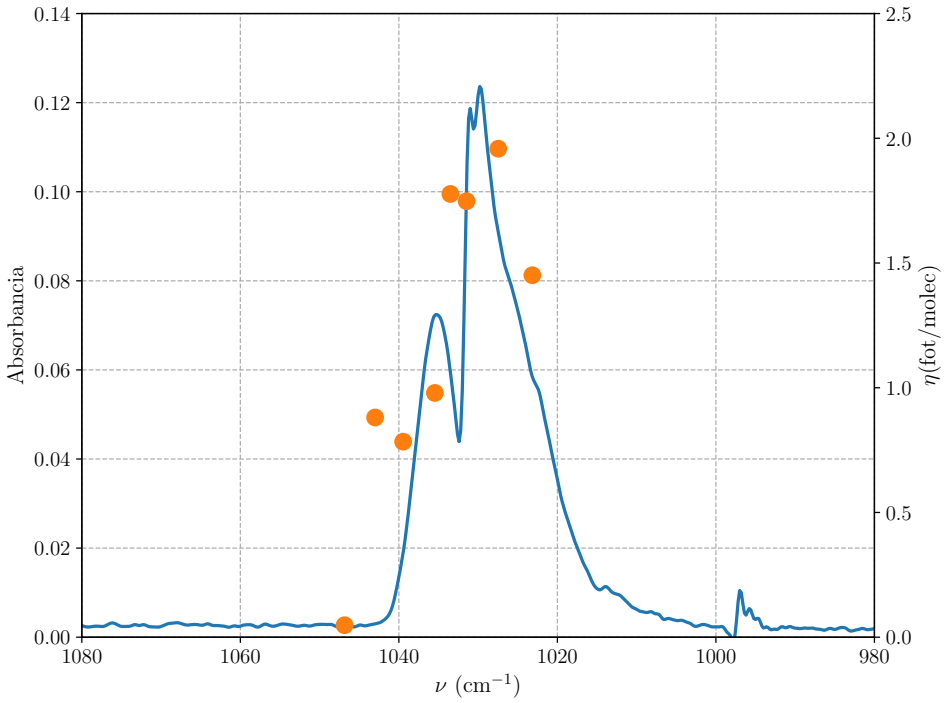

Figura 2.14: En puntos rojos se observan los valores estimados de $\eta(\nu)$ para las longitudes de onda trabajadas y para una $\Phi_{\mathrm{IR}} = 50\mathrm{mJ/cm}^2$, además, en línea azul, el espectro de baja señal obtenido mediante espectroscopía FTIR.

la ecuación 2.11, que es válida por tratarse de una expresión diferencial.

$$dE = -n\sigma_0 \Phi_c^b (\pi w^2(z))^b E^{1-b} dz \tag{2.17}$$

La ecuación diferencial de la expresión anterior tiene solución analítica en términos de la función hipergeométrica de Gauss, ${}_2F_1(\frac{1}{2}, -b, \frac{3}{2}, -x^2)$. En particular, es de interés saber la transmitancia total de la celda, cuya expresión en términos de la energía inicial E_0 y de los parámetros del haz es

$$T^b = 1 - n\sigma_0 L \left(\frac{\Phi_c}{\Phi_0}\right)^b b\, {}_2F_1(1/2, -b, 3/2, -\frac{L^2}{4Z_R^2}) \tag{2.18}$$

Una discusión relevante para entender la transmitancia de la celda es que, por un lado, existe una absorción local, en cada punto a lo largo del eje, y una global, que determinamos con la espectroscopía de absorción. Nuevamente repetimos la experiencias de la sección anterior, con la diferencia de que ahora el láser está enfocado en el centro de la celda, para obtener valores de transmitancia en función de la energía de entrada del

láser. Es importante notar que en esta nueva condición, Φ deja de ser nuestro parámetro experimental, ya que varía a lo largo del eje de propagación del haz.

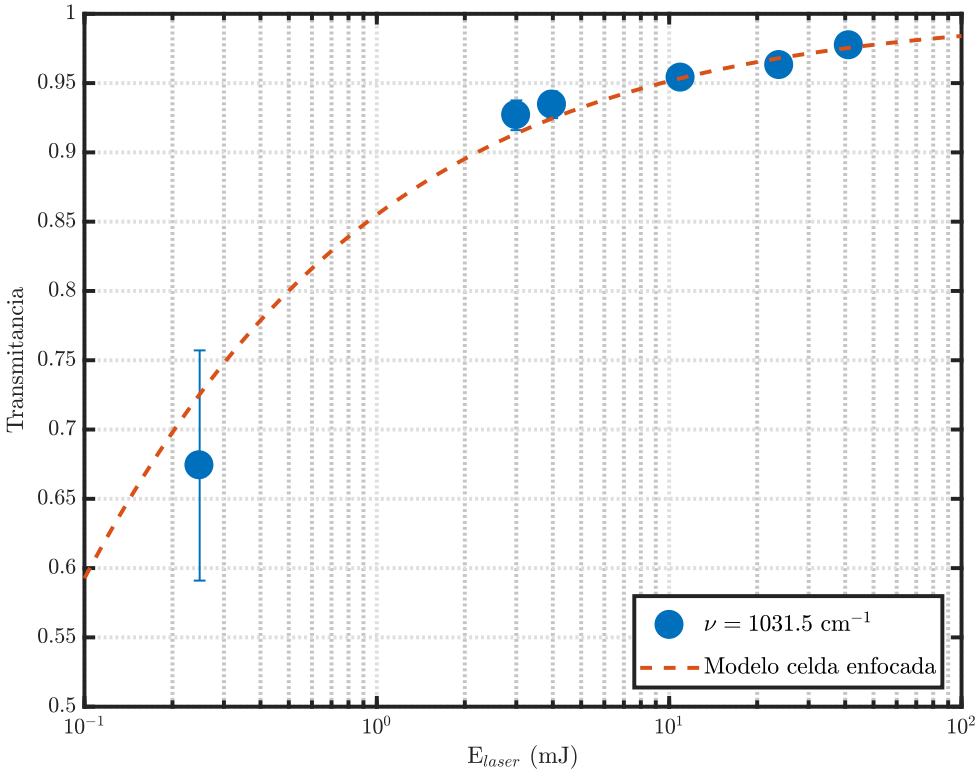

Figura 2.15: Transmitancia de SiF_4 en función de la energía láser de entrada. En rojo se muestra la regresión no lineal del modelo de celda enfocada.

En la figura 2.15 se muestra la transmitancia de 0,4 Torr de SiF_4 en función de la energía del láser de CO_2, el cual se sintonizó en $\nu = 1027,4$ cm^{-1}. Una primera comparación que podemos establecer es entre los valores de transmitancia para el haz colimado (figura 2.10) y en el enfocado. Ambos láseres se utilizan con la misma energía inicial pero las transmitancias máximas en cada caso difieren: para el colimado, $T_{max} \simeq 0,85$ y para el enfocado, $T_{max} \simeq 0{,}95$.

Este valor de T_{max} nos indica que existe una menor absorción por parte de la muestra. Por un lado, el volumen irradiado con un haz enfocado es menor al que se irradia con un haz colimado (ver apéndice A para más detalles). Pero también contribuye la forma funcional propuesta para σ en 2.14, a medida que aumenta la fluencia (en particular, en la zona del foco) σ es cada vez menor. Estos argumentos nos obligan a estudiar la transmitancia, que determinamos experimentalmente, con el modelo propuesto en 2.18.

Cabe destacar que la forma de hacer este análisis es a partir de una evaluación numérica de 2.18. En tal sentido, proponemos la hipótesis de que el comportamiento de σ es la ley de potencias que determinamos en los experimentos con geometría colimada. Vale la pena recordar que a partir de dichas mediciones se determinaron los parámetros A (amplitud) y b (exponente), correspondientes al modelo $\sigma(\Phi) = A\Phi^b$. Los parámetros de enfoque del haz (w_0 y Z_R), que se detallan en el apéndice A, son incluidos para la evaluación numérica. En la figura 2.15 se observan los valores experimentales de transmitancia junto con la evaluación numérica.

2.2.4. Simulación en celda estanca

En la presente sección se realizan una serie de evaluaciones numéricas de la ecuación 2.17 para describir la excitación molecular a lo largo de la celda. Esta evaluación consiste en resolver por diferencias finitas dicha ecuación diferencial, con los parámetros de $\sigma(\Phi)$ obtenidos en las experiencias con haz colimado. Además, se incluye la forma funcional de $w(z)$, que se describe con mayor precisión en el apéndice A. Por último, deseamos remarcar que el presente análisis lo hacemos solamente para la línea de emisión 9P(30) de $\nu = 1027.4$ cm^{-1}.

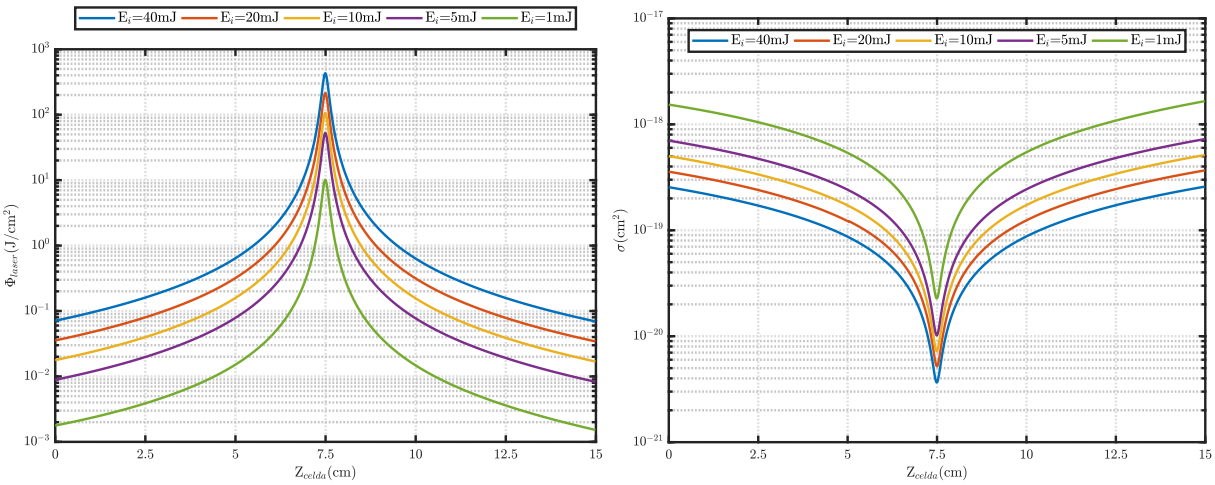

Figura 2.16: Simulación de Φ_{laser} y $\sigma_{\mathrm{SiF_4}}$ a lo largo de la celda, para un haz enfocado en el punto medio y con distintas energías iniciales.

En la figura 2.16 se observa el comportamiento de Φ_{laser} y σ a lo largo de la celda, para distintas energías de entrada del láser. Un aspecto a destacar es que mientras Φ_{laser}

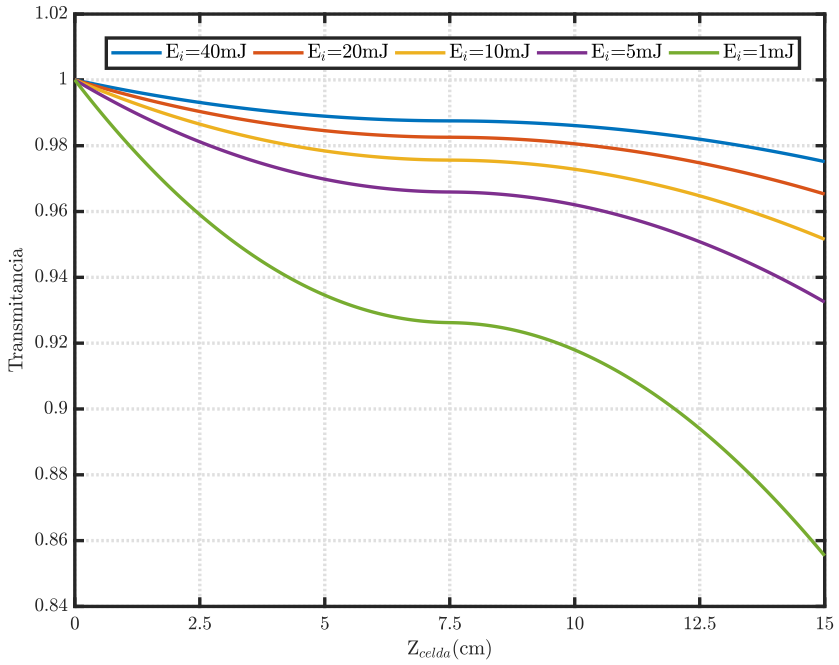

Figura 2.17: Simulación de la transmitancia de SiF_4 para un haz enfocado en el centro geométrico de la celda. Dicha simulación se realiza para distintas energías iniciales de láser.

en el foco es aproximadamente 1000 veces superior a la de los extremos de la celda, σ disminuye sólo un orden magnitud (resultado coherente con la dependencia $\Phi^{-1/3}$). Este análisis cualitativo permite estimar que el producto $\sigma\Phi$ es superior en la región del foco al de los extremos de la celda y por ende es esperable que $\eta(z_f) > \eta(z_0)$, donde z_0 representa a los puntos $z = 0$ y $z = L$.

Otra cantidad de interés es la transmitancia a lo largo de la celda, que se muestra en la figura 2.17 también para distintas energías de entrada del láser. Se observa que en los extremos de la celda la transmitancia presenta las mayores variaciones mientras que en la región del foco, $z_f \simeq 7.5$ cm, se observa que $\partial T/\partial z \simeq 0$. Esto se debe a que el volumen irradiado en el foco es mucho menor al de los extremos de la celda; además, la fluencia es más alta en el foco que en los extremos, y por ende, $\sigma(z_f) \ll \sigma(z_{ext})$.

Por último, se estudia el número de fotones absorbidos por molécula, η, a lo largo de la coordenada axial de la celda. En forma local, η se expresa de la siguiente manera:

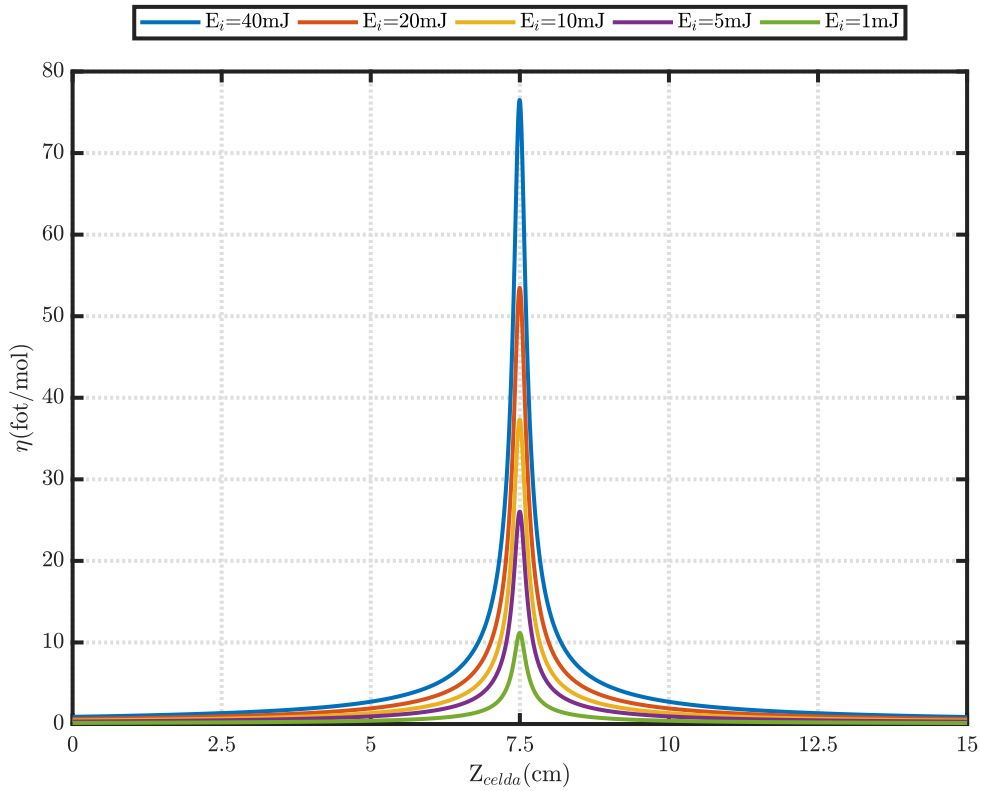

Figura 2.18: Número de fotones absorbidos a lo largo de la celda, para distintas energías de láser. Las curvas que se corresponden a las de 20 y 40 mJ tienen regiones del espacio donde η es superior al umbral de disociación ($\eta \simeq 52$).

$$\eta(z) = \frac{\delta E}{n\delta V} = \frac{n\sigma E\delta z}{\pi w^2(z)\delta z}\frac{1}{h\nu} = \frac{\sigma(z)\Phi(z)}{h\nu} \tag{2.19}$$

A partir la ecuación anterior es que se obtiene el comportamiento de $\eta(z)$, que se expone en el gráfico de la figura 2.18. Como era de esperar, el mayor grado de excitación se obtiene en las zonas del foco, donde Φ_{IR} registra su valor máximo. Se nota también que con energías iniciales de láser 20 y 40 mJ, la excitación molecular se acerca al umbral de disociación. En tal sentido, este resultado nos permiter hacer una estimación de la fracción de moléculas disociadas. Consideramos como volumen disociado, a las regiones del espacio que cumplen $\eta(z) > 52$. Esto mismo se calcula para una $E_0 = 40$ mJ y se obtiene que la fracción de moléculas disociadas respecto del volumen total irradiado es $f \simeq 3.10^{-2}$, valor que es similar a experimentos realizados por el grupo de laboratorio en publicaciones anteriores [ACA11].

Además de haber estimado la cantidad de moléculas disociadas, el modelo propuesto

nos permite conocer cómo es la excitación molecular a nivel microscópico. Esto nos da una aproximación de orden cero del grado de absorción necesario para aplicación de la técnica de DMFIR-2f. En la sección 1.6.2 se hizo una descripción cualitativa de la disociación molecular y se estableció que para excitar el SiF_4 hacia el cuasi-continuo era necesario que este tuviera una $E_{vib} \sim 8000 - 10000$ cm^{-1}. La molécula por lo tanto tiene que llegar a una absorción de $\eta \geqslant 10$ fotones, que por las simulaciones realizadas implica irradiar con $\Phi \geqslant 20$ J/cm^2.

2.3. Espectroscopía optoacústica

2.3.1. Marco téorico

Una de las técnicas utilizadas para estudiar la excitación multifotónica de SiF_4 es la espectroscopía optoacústica. Esta técnica consiste en irradiar una muestra gaseosa con un láser sintonizado en una transición $E_i \rightarrow E_k$, con el objetivo de excitar las moléculas[3] del nivel E_i. Si estas moléculas están en presencia de un gas buffer, mediante colisiones transfieren la energía fotónica absorbida a las del gas buffer que usualmente se utiliza en exceso. Esto genera un gradiente térmico en la zona de absorción que conlleva a la generación de una onda acústica.

La técnica fotoacústica tuvo un renacimiento a partir de la invención del láser, por las múltiples aplicaciones que tiene. Una de ellas consiste en la detección de trazas de gases, en concentraciones del orden de las ppm. En tal sentido destacan los trabajos de detección de Amoníaco [TS95] en desechos industriales, y el monitoreo de elementos contaminantes en el ambiente [MS90]. Una aplicación más reciente, combina esta técnica con espectroscopía multifotónica para estudios no invasivos de tejido cerebral [SD16]. También se ha utilizado para estudiar la AMFIR de molécula poliatómicas, en particular para determinar la forma funcional de $\sigma(\Phi)$ [ACA11].

La onda acústica que se genera es un gradiente de presión que puede ser detectada mediante un micrófono. Esta onda es una variación de pesión, $p(\vec{r}, t)$, que se describe en términos de la ecuación de onda del sonido.

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c_s^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) p(\vec{r}, t) = -\frac{\beta}{C_p}\frac{\partial H(\vec{r}, t)}{\partial t} \tag{2.20}$$

donde c_s es la velocidad del sonido en el medio, β y C_p son el coeficiente de expansión volumétrica y la capacidad calorífica, respectivamente, por último $H(\vec{r}, t)$ es el término de fuente calórica. De la ecuación 2.20 se considera en principio las frecuencias de los modos normales, correspondientes a las soluciones estacionarias. Para una celda cilíndrica de longitud L y diámetro D se tiene que,

[3]también es extensible a átomos

$$\nu_{k,m,n} = \frac{c_s}{2l}\sqrt{n^2 + \left(\frac{2l}{\pi D}\chi'_{k,m}\right)^2} \tag{2.21}$$

Los subíndices n, k, m refieren a los modos longitudinales, radiales y polares, respectivamente; $\chi_{k,m}$ es el m-ésimo cero de la derivada correspondiente a la k-ésima función de Bessel (J_k).

La señal eléctrica (S) del micrófono es proporcional a la densidad de moléculas (n), la sección eficaz de absorción (σ) y de la fluencia con que se irradia (Φ)[RS96]. Cabe destacar también que la sensibilidad del micrófono a las variaciones de presión se describen con la constante instrumental K,

$$S = Kn\sigma\Phi \tag{2.22}$$

2.3.2. Dispositivo experimental optoacústico

Los experimentos de espectroscopía optoacústica se realizaron en una celda cilíndrica de vidrio Pirex, de 15 cm de longitud y 3,5 cm de diámetro, sellada con ventanas de KCl, las cuales transmiten radiación en el MIR. Para detectar la señal acústica se dispuso un micrófono de audífono Knowles EK3132 adherido a la pared en el punto medio de la celda. En la figura 2.19 se muestra un esquema del dispositivo experimental análogo al de 2.8, con la inclusión del micrófono.

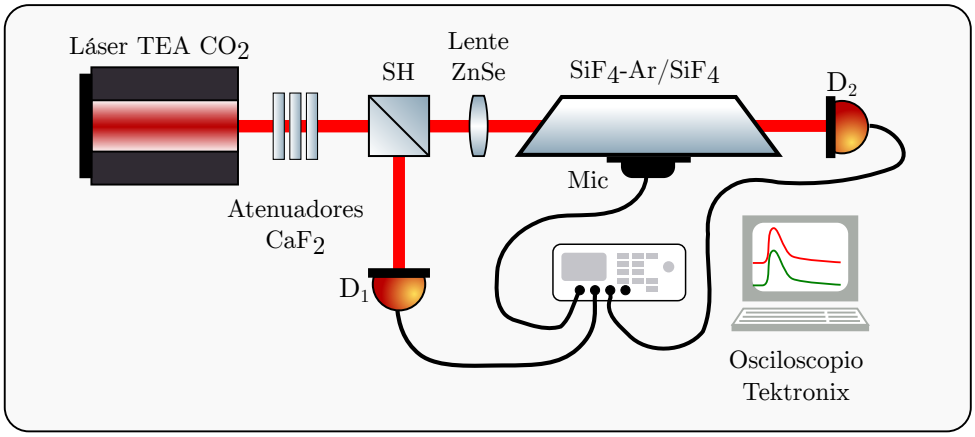

Figura 2.19: Esquema experimental dispuesto para realizar espesctroscopía de absorción y optoacústica de SiF_4. La muestra gaseosa, SiF_4 o SiF_4+Ar,es irradiada con un láser TEA de CO_2 y la señal optoacústica se detecta con el micrófono Knowles EK3132 (Mic).

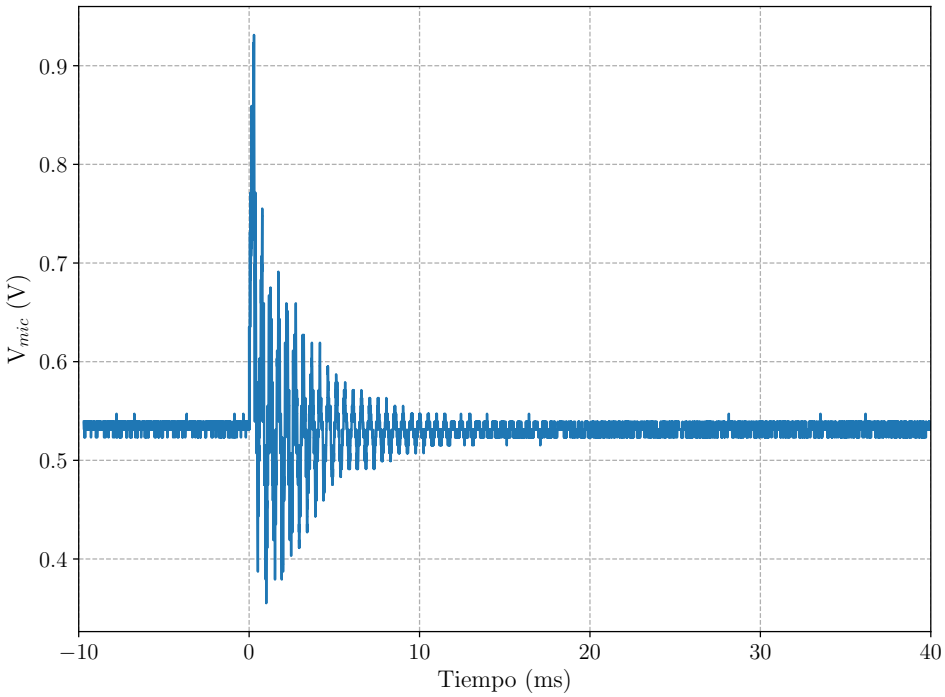

Figura 2.20: Señal optoacústica al irradiar una muestra gaseosa de 0.4 Torr de SiF_4 y 20 Torr de Argón. El láser TEA de CO_2 se enfocó en el centro de la celda; tenía una energía de 40 mJ y se sintonizó en la banda 9P(34).

La figura 2.20 muestra la evolución temporal de una señal optoacústica, que se obtuvo al irradiar con un haz enfocado en el centro de la celda y una energía de 40 mJ. Se observa que dicha señal presenta una valor medio, $V_m \simeq 0,54$V, y la propia respuesta optoacústica que detecta el micrófono,

$$X(t) = V(t) + s(t) \quad \langle V(t) \rangle = 0,54V \tag{2.23}$$

Cabe destacar que en la ecuación 2.22, el valor de S corresponde a la intensidad total de $s(t)$ y por lo tanto, es necesario definir un estimador para dicha cantidad, que descuente el valor medio $\langle V(t) \rangle$. Un enfoque posible es hacerlo en el dominio de las frecuencias, que consiste en calcular la potencia espectral. En la figura 2.21 se muestra dicha potencia espectral, donde se pueden observar los modos normales de la celda cilíndrica que se utiliza. Los modos más intensos corresponden al primer modo longitudinal, $f \simeq 2$kHz, y al primero radial, cuya frecuencia es $f \simeq 12$kHz. También se muestra, en línea naranja, la respuesta del micrófono (provista por el fabricante) que presenta una respuesta de filtro pasa bajo con una $f_c = 20$ kHz. Cabe destacar que los dos modos principales, con frecuencias

inferiores a f_c, constituyen un 80 % de la potencia total de la señal optoacústica. Esto lleva a la conclusión de que la respuesta espectral del micrófono no afecta significativamente a la señal optoacústica.

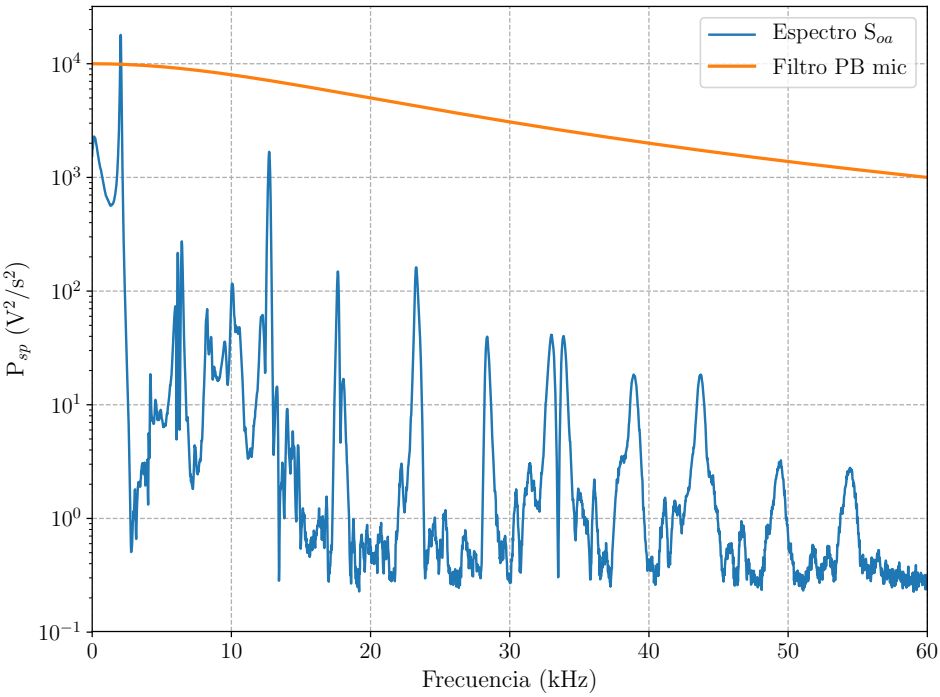

Figura 2.21: Potencia espectral de la señal eléctrica del micrófono, en azul. La línea naranja representa la respuesta en frecuencia del micrófono.

Otro enfoque posible, el que se adopta para los experimentos, es en el dominio temporal y usa como estimador la desviación estandard [Cod+05]. La utilización de este estimador radica en la necesidad de descontar el valor de bias de $X(t)$ y además porque, por el teorema de Parseval, el valor cuadrático medio es igual a la potencia espectral, ver ecuación 2.24. Para corroborar esto es que se estudia la correlación entre $|S(\omega)|$ y $\sigma[s(t)]$ que se muestra en la figura 2.22 junto con la regresión lineal. La pendiente de dicha regresión tiene un valor de $m = 0,998 \pm 0.001$, lo cual nos permite utilizar $\sigma[s(t)]$ como estimador de la intensidad de señal optoacústica.

$$\langle s(t)^2 \rangle = \left(\frac{1}{T} \int s(t)^2 dt \right)^{1/2} \rightsquigarrow \sigma\left[s(t)\right] = \left(\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N} \left[X(t_i) - \bar{X(t)} \right]^2 \right)^{1/2} \tag{2.24}$$

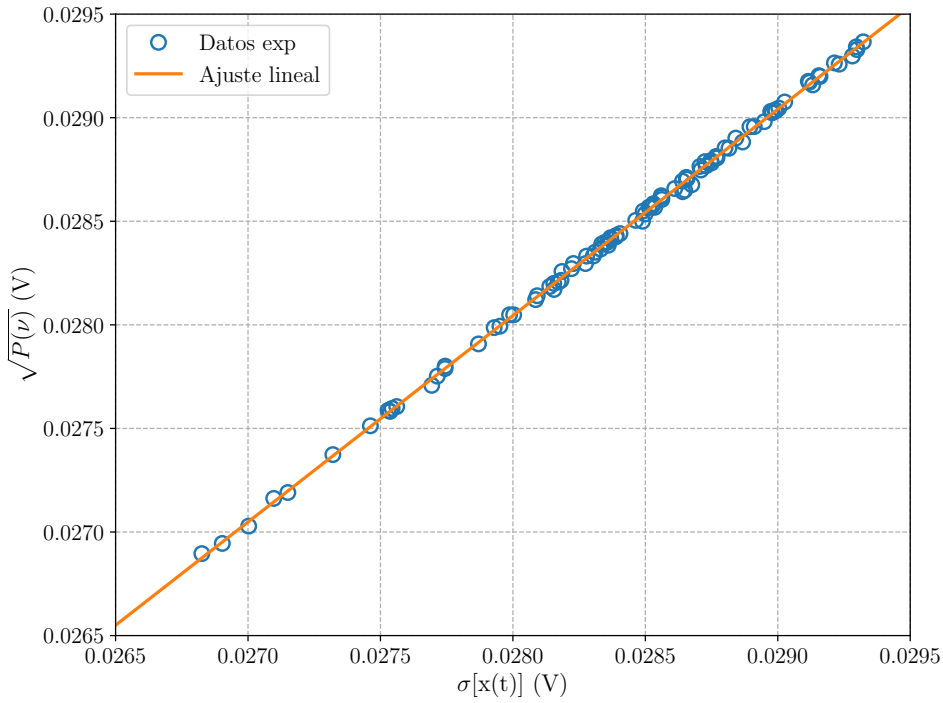

Figura 2.22: Correlación entre la desviación estándar de la señal optoacústica y su potencia espectral. En naranja se muestra la regresión lineal entre las dos cantidades, con una pendiente $m = 0,998 \pm 0,001$.

2.3.3. Dependencia con Φ y ν

En la presente sección se reportan los experimentos de caracterización de la S en función de la fluencia IR, Φ, y la longitud de onda, ν. Como se discutió en el apartado anterior, la sección eficaz es función de la fluencia $\sigma \propto \Phi^{-b}$ y esto lleva a que la S_{oa} sea de la forma

$$S = Kn\sigma\Phi = A\Phi^{1-b} \tag{2.25}$$

Para estudiar esta dependencia con Φ se realizaron experimentos en celda estanca con una muestra de 0,4 Torr SiF_4 + 20 Torr de Ar, en forma análoga a la experiencia de la sección 2.2. Se irradia la celda con un láser TEA de CO_2 el cual se enfoca en el centro con una lente de ZnSe con una distancia focal de 12 cm. La señal eléctrica generada por el micrófono se adquiere con el osciloscopio Tektronix DPO-7104, en una ventana de 40 ms y a 500 kSa/s. Para filtrar los ruidos eléctricos y obtener una menor incerteza en S_{oa}

es que se realizan promedios de a 200 mediciones.

En la figura 2.23 se muestra S_{oa} en función de la energía de incidencia del láser TEA de CO_2 y la regresión por una ley de potencias, $A\Phi^c$. En particular se exponen en dicha figura los resultados para $\nu = 1035,5/1031,5/1027,4\text{cm}^{-1}$.

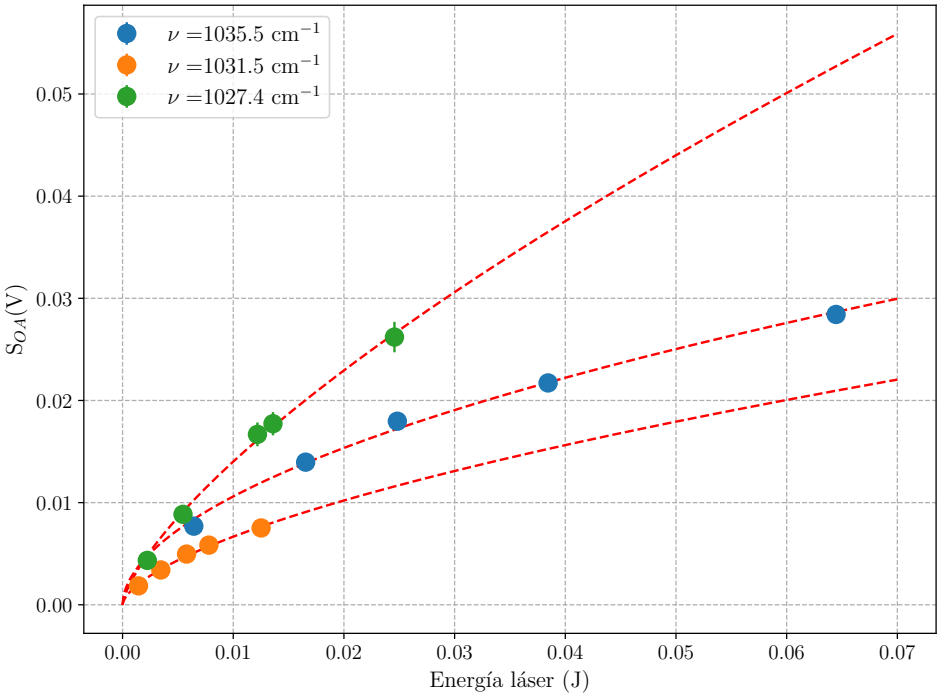

Figura 2.23: Señal optoacústica en función de la energía inicial del láser, sintonizado en tres longitudes de onda, $\nu = 1035.5/1031.5/1027.4\text{cm}^{-1}$. En rojo, la regresión por una ley de potencias S= $A\Phi^c$ para cada una de esas tres mediciones.

Los parámetros del modelo propuesto en la ecuación 2.25 tienen una interpretación física. El factor de amplitud A es proporcional a σ y por lo tanto A(ν) es un estimador del espectro de absorción multifotónico; el exponente c, por otro lado, describe la dependencia de σ con Φ^{c-1}. En la figura 2.24 se muestran estos parámetros en función de distintas ν del láser TEA CO_2; además, se comparan con el espectro de absorción de baja señal.

En dicha figura se puede observar que el parámetro $A(\nu)$ presenta un desplazamiento hacia el rojo en relación con el espectro de baja señal. A primer orden podemos estimar el desplazamiento de los máximos de las respectivas curvas y se tiene entonces un desplazamiento al rojo $\delta\nu \simeq 6$ cm^{-1}. Este efecto que se observa en los espectros multi-

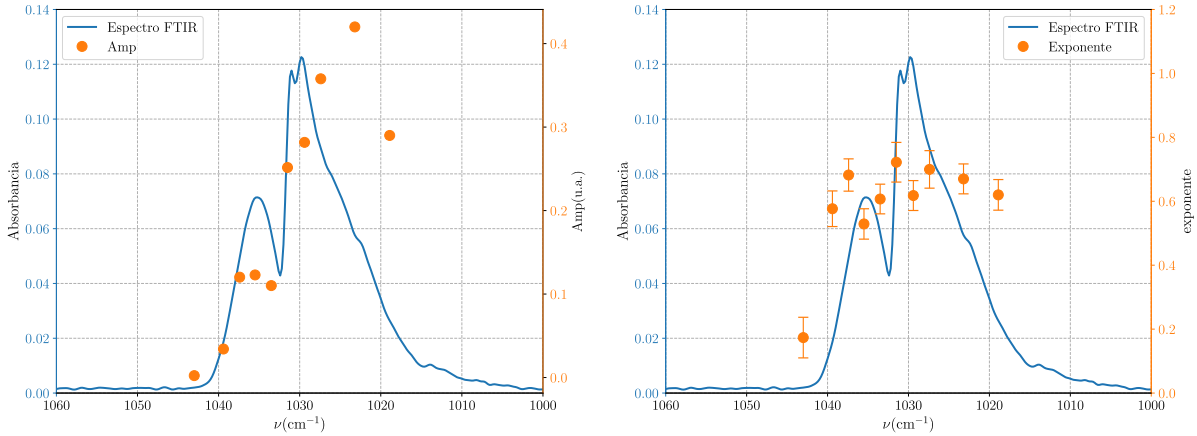

Figura 2.24: Dependencia de los parámetros del modelo de la señal optoacústica, S = AΦ^c, con la longitud de onda de emisión de láser TEA de CO_2. En el gráfico de la izquierda el factor de amplitud A y a la derecha el exponente c; también se comparan ambos con el espectro de absorción de baja señal.

fotónicos se explica por la disminución de la separación entre niveles vibracionales, por la anarmonicidad del potencial molecular.

También en la figura se muestra el parámetro c con dos comportamientos disímiles. Para los valores de $\nu < 1040$ cm^{-1} el valor medio de c es $< c >= 0,67$; mientras que el valor que aparece muy alejado de ese comportamiento es para una ν que se encuentra en el límite del espectro de absorción y por lo tanto no es representativo del proceso de absorción multifotónico. El valor de c está relacionado con b, ver ecuación 2.25, que es el exponente característico de σ y del cual se hizo un análisis en la sección 2.2. El valor obtenido mediante las técnicas de espectroscopía de absorción fue $b = 0,31 \pm 0,05$ y, por la técnica optoacústica, $b = 0,33 \pm 0,04$.

Esta coincidencia entre los resultados de ambas técnicas para describir el comportamiento de $\sigma(\Phi)$ nos motiva a establecer una calibración entre S y la transmitancia. El objetivo, en última instancia, es lograr que la técnica optoacústica aporte una medida cuantitativa de la absorción fotónica. Esto último se aborda en la siguiente sección.

Correlación optoacústica y absorbancia

Si bien los resultados obtenidos hasta ahora mediante espectroscopía optoacústica brindan una descripción cuantitativa del proceso multifotónico, no se ha establecido una calibración de la técnica optoacústica para determinar la constante K de la ecuación 2.22. Para hacer esto último es que en simultáneo a las mediciones optoacústicas, se realizaron unas de transmitancia para establecer una correlación entre ambas técnicas. En general, para las experiencias de geometría enfocada se observa que la transmitancia (T) toma valores $T \gtrsim 0{,}7$. Esto nos permite realizar una aproximación a primer orden en Taylor de la ecuación 2.18 (donde se agruparon los términos geométrico del enfoque en el factor γ).

$$b\ln(T) = \ln\left(1 - \frac{n\sigma_0 L\gamma(b, L, Z_R)}{E_0^b}\right) \simeq -n\sigma_0 L\gamma E_0^{-b} \tag{2.26}$$

Por lo tanto, es posible establecer una correlación entre $\ln(T).E_0$ y de la señal optoacústica descripta en 2.25. En la figura 2.25 se muestra la correlación entre esas dos cantidades, con el láser TEA de CO_2 sintonizado en ν =1033,5 cm^{-1}. En naranja se muestra, a su vez, la regresión por cuadrados mínimos, que tiene una pendiente m = 1,5 V/J.

Los resultados presentados en esta sección y la anterior muestran una coincidencia entre ambas técnicas de espectroscopía; tanto en la descripción del modelo de $\sigma(\Phi)$ como en la correlación establecida en la figura 2.25. Esto nos muestra la bondad de la técnica optoacústica para describir la absorción fotónica, aunque sea una detección más indirecta que la de absorción en celda estanca. Por indirecta, nos referimos a que hay una sucesión de procesos físicos hasta la señal eléctrica del micrófono: absorción fotónica, luego colisiones con el gas aceptor, generación onda acústica y finalmente detección con el micrófono.

Finalmente, otro punto a discutir es con respecto a la calibración establecida y cómo obtener información local del proceso de absorción multifotónico. En la ecuación 2.26 se menciona la transmitancia al final de la celda y esa cantidad es la que se correlaciona con la señal optoacústica. Esto no es en sí un problema sino que es necesario hacer una deconvolución, para obtener la absorción a lo largo del eje de propagación del haz. Esto es equivalente a la evaluación numérica hecha en 2.2.4 para celda estanca.

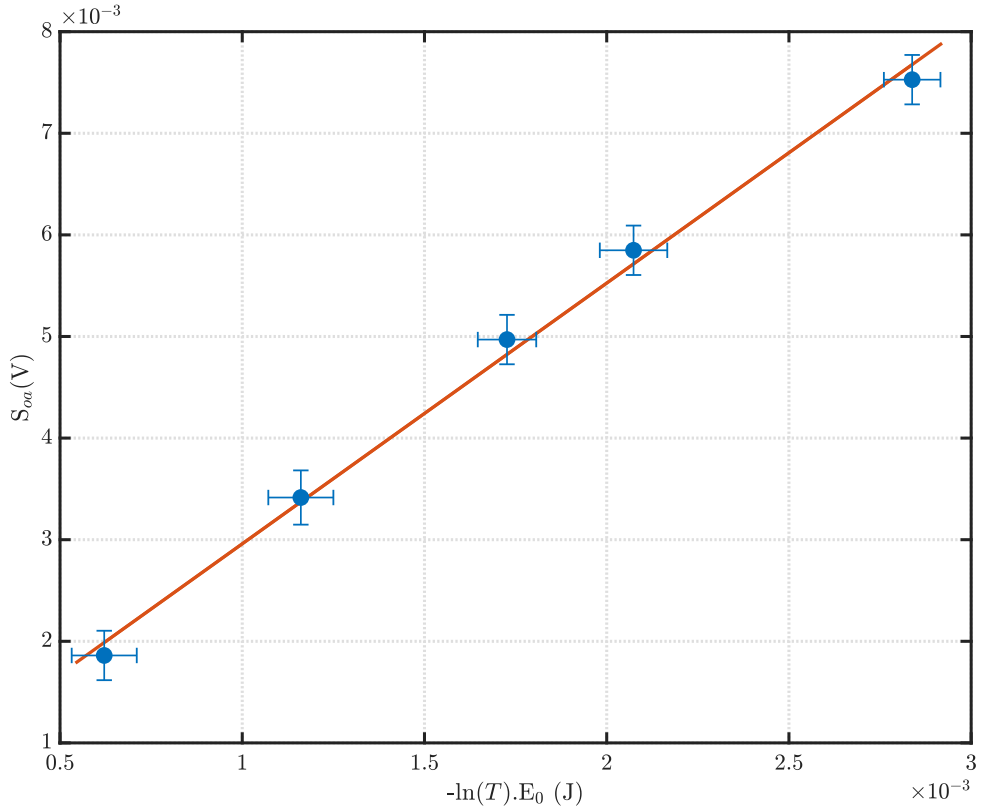

Figura 2.25: Correlación entre $\ln(T).E_0$ y S_{oa} para una muestra de 0,4 Torr SiF_4 + 20 Torr de Ar, con el láser TEA de CO_2 sintonizado en ν = 1033,5 cm^{-1}. En naranja se muestra la regresión por cuadrados mínimos, con una pendiente m = 1,5 V/J.

2.4. Excitación con dos frecuencias

Como se detalla en la sección 1.6.1, la DMFIR es un proceso de absorción secuencial de decenas de fotones IR. En nuestro caso, la molécula de SiF_4 tiene una $E_{diso} \simeq 57000$ cm^{-1}, por lo que es necesaria la absorción de aproximadamente 50 fotones de $\nu = 1032$ cm^{-1}. Conforme la molécula se excita, la separación entre niveles vibracionales de un mismo modo normal se reduce, lo que conlleva una disminución de σ a medida que se aumenta Φ.

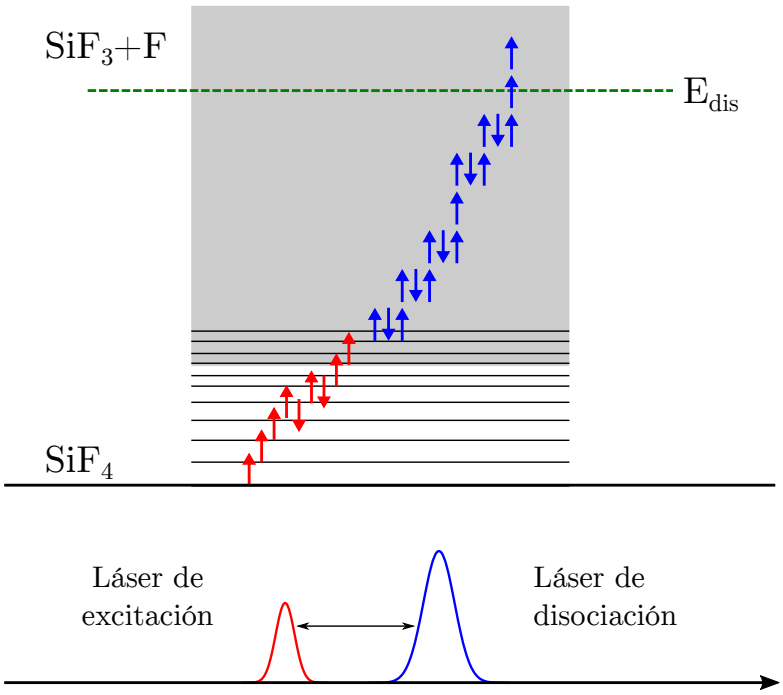

Figura 2.26: Esquema de la absorción de fotones en la DMFIR con dos frecuencias. Las flechas indican los procesos de absorción y de decaimiento entre niveles vibracionales. La molécula de SiF_4 se disocia a SiF_3+F una vez que alcanza una energía interna superior a E_{dis}.

A partir de las estimaciones numéricas de η que se muestran en la figura 2.18, es necesario irradiar con Φ >200 J/cm^2 ($I_p \simeq$ 2GW/cm^2) para lograr la disociación de la molécula. No obstante, irradiar con fluencias de tal magnitud implica un incremento sustancial del ensanchamiento por potencia, cuya consecuencia es una disminución en la selectividad isotópica del proceso de disociación.

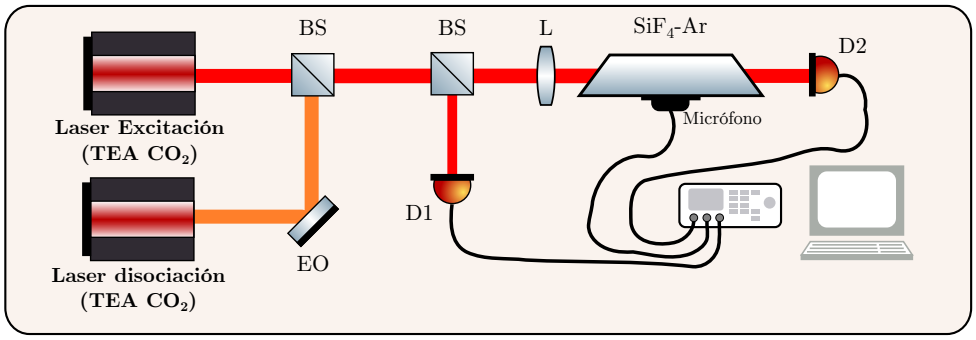

Figura 2.27: Dispositivo experimental dispuesto para caracterizar la transmitancia en celda estanca con 2 frecuencias.

Con base en estas consideraciones es que se propone un nuevo esquema de excitación molecular, donde irradiamos con dos láseres TEA de CO_2. Este esquema, que denominamos DMFIR 2f, consiste en irradiar una muestra SiF_4 con un láser resonante el modo vibracional ν_3 mientras que el otro se sintoniza hacia el rojo, $\nu < \nu_3$. Una imagen pictórica de este proceso es la que se muestra en la figura 2.26. Una descripción más detallada de la DMFIR se realiza en la sección 1.6.

Una primera experiencia que se realiza es la de estudiar la absorción en celda estanca cuando se irradia con ambos láseres; para tal fin, se dispone el sistema experimental de la figura 2.27, que es análogo al dispuesto en la sección 2.19 y con la inclusión de otro láser TEA de CO_2 desarrollado en CITEDEF. El láser de excitación se sintoniza próximo al máximo del espectro de baja señal, $\nu = 1032$ cm^{-1}, mientras que el láser de disociación, en $\nu = 983$ cm^{-1}.

En la figura 2.28 se observa la transmitancia de una muestra en celda estanca de 0,4 Torr de SiF_4+20 Torr de Ar, en función del retardo entre los láseres de excitación y disociación, $\tau = t_{diso} - t_{exc}$. A partir del enfoque de estos láseres, es posible lograr una $\Phi_E^f \simeq 300$ J/cm^2 para el de excitación y $\Phi_D^f \simeq 500$ J/cm^2 para el de disociación. Cabe destacar que ambas fluencias son las que se obtienen en el punto focal. Respecto al tamaño de los haces, se realiza un análisis más detallado en el apéndice A.

Se observa que la transmitancia disminuye cuando los láseres se superponen temporalmente, $\tau_{ret} = 0$ μs. Esto implica que las moléculas excitadas por el láser de excitación absorben la radiación del láser de disociación, que presenta una desintonización $\Delta\nu \simeq 50$ cm^{-1} respecto del modo vibracional del enlace Si-F. Esta observación resulta consistente

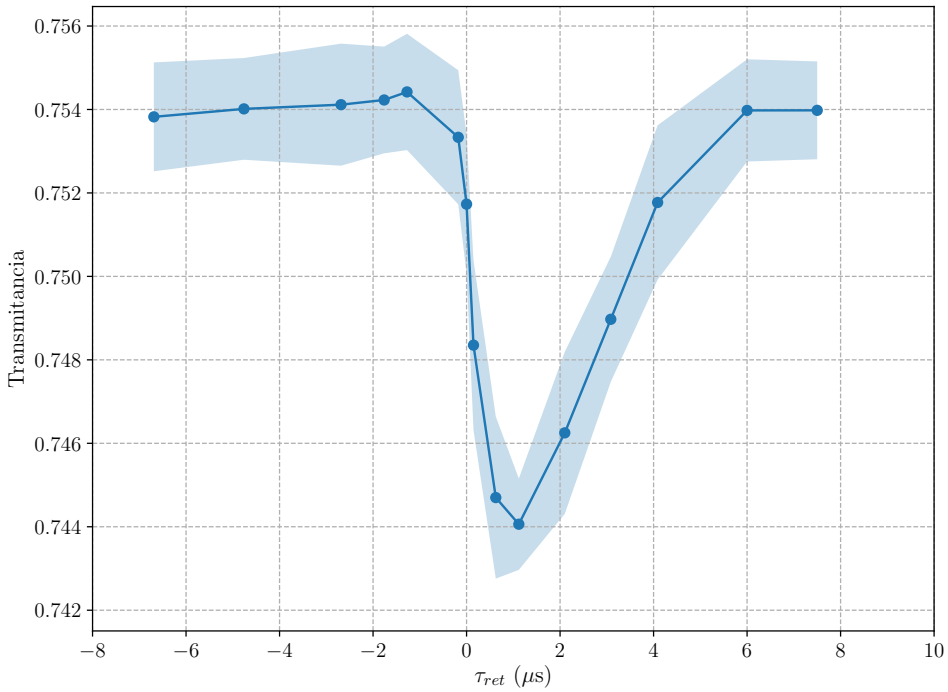

Figura 2.28: Transmitancia de SiF_4 en función del retardo entre los láseres de excitación y disociación, τ_{ret}. El láser de excitación se sintoniza en ν =1031.5 cm^{-1}, mientras que el de disociación, en ν = 987 cm^{-1}. Ambos láseres son enfocados con una lente de ZnSe con una distancia focal de 12 cm.

con la reducción de la separación entre niveles vibracionales sucesivos, a medida que la molécula aumenta su energía vibracional.

La inclusión de Ar en la muestra gaseosa de la celda se hizo para también estudiar la excitación con espectroscopía optoacústica. En tal sentido, en la figura 2.29 se muestran la señal optoacústica (S) y la transmitancia, en función del retardo entre los láseres, para ν_{exc} = 1031.5 cm^{-1} y ν_{diso} = 987 cm^{-1}. Se puede observar que S_{OA} aumenta para 0 μs $< \tau_{ret} <$ 4 μs, lo cual es un indicio más de que hay un incremento en la absorción fotónica. Finalmente, hay un decaimiento de la señal optoacústica (y un aumento de la transmitancia) debido a la relajación de la excitación vibracional. Esta última la atribuimos sobre todo a que se trabaja en un régimen fuertemente colisionante, por la presencia de Ar.

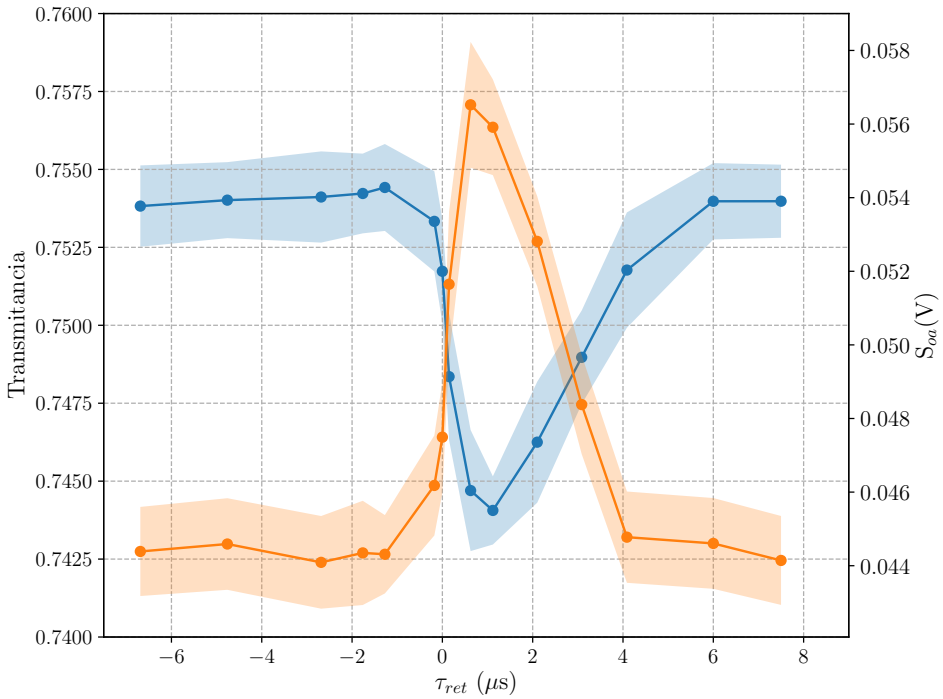

Figura 2.29: Transmitancia y señal optoacústica de una muestra de 0.4 Torr de SiF_4 + 20 Torr de Ar, en función del retardo de dos láseres TEA de CO_2. Dichos láseres se enfocaron en el centro de la celda.

2.5. Conclusiones parciales

El objetivo de los experimentos descriptos en este capítulo, es caracterizar y modelar la absorción multifotónica IR (AMFIR) de SiF_4 en celda estanca, con la premisa de establecer las condiciones para lograr una disociación molecular en el marco de la DMFIR. Para responder estas preguntas es que fueron aplicadas distintas técnicas de espectroscopía. La presente sección es un repaso de las técnicas aplicadas, los resultados obtenidos, modelos propuestos y las limitaciones encontradas.

Una primera técnica aplicada fue la espectroscopía FTIR. A partir de esta se determinó el espectro de absorción de baja señal para ν entre 3500 y 500 cm^{-1}. A lo largo de dicho espectro se observaron las distintas transiciones rotovibracionales del SiF_4 y en particular el modo ν_3 = 1032 cm^{-1}, correspondiente al enlace Si-F. Este modo vibracional es de particular importancia porque es el que se excita para lograr la disociación molecular. Un último punto a destacar es que en el espectro FTIR se determinaron las ν de los

sobretonos vibracionales y se estableció la constante de anarmonicidad de este modo normal. Observamos además que el valor experimental obtenido, $\chi_e = (4{,}5 \pm 0{,}2)10^{-3}$, coincide con el factor teórico de anarmonicidad del potencial de Morse $\chi = 4{,}4\ 10^{-3}$.

Una segunda técnica aplicada fue la espectroscopía de absorción. Para ello irradiamos una muestra de SiF_4 con un láser TEA de CO_2 en dos situaciones geométricas: colimado y enfocado. En la primera instancia fue posible determinar en forma directa una dependencia para σ, como función de Φ, la cual observamos que es una ley de potencias con un exponente $b \simeq 0{,}3$. Estos experimentos se realizaron para distintas líneas de emisión del láser, que nos permiten estimar una absorción de fotones $\eta \lesssim 2{,}5$. La irradiación con láser colimado nos permitió modelar $\sigma(\Phi)$, pero el grado de excitación máximo no fue suficiente para conseguir una disociación molecular.

Para aumentar la absorción de fotones se trabajó en una geometría enfocada, que permite obtener $\Phi \simeq 300$ J/cm^2 en los alrededores del foco. Dado que Φ varía, a lo largo del eje de propagación del haz, la absorción de fotones también varía a lo largo del eje. Proponemos entonces un modelo de absorción, basado en la ley de Lambert-Beer, para un haz enfocado en el centro de la celda. Para tal modelo se utiliza la forma funcional $\sigma(\Phi)$, establecida en los experimentos de geometría colimada, y la del enfoque de un haz gaussiano $w(z)$. Los resultados de la integración numérica de este modelo mostraron una muy buena coincidencia con la transmitancia, cantidad que se determinó experimentalmente. Es pertinente mencionar que este modelo no cuenta con parámetros de ajuste. Por último, se realizaron diversas evaluaciones numéricas para describir la absorción a lo largo del eje de irradiación.

Finalmente, se exploró la espectroscopía optoacústica como técnica para caracterizar la AMFIR de SiF_4. Una primera definición que establecemos es la de considerar a la desviación estándard de la señal eléctrica, como el estimador para la señal optoacústica (S_{oa}). A partir de considerar que S_{oa} es proporcional a $\sigma(\Phi)$, se realizaron experimentos para determinar dicha forma funcional. Encontramos que la dependencia por una ley de potencia coincide con los resultados obtenidos en los experimentos de espectroscopía de absorción. Luego, se hace una comparación entre las medidas de transmitancia (con haz enfocado) y la señal optoacústica; en tal sentido se encuentra una correlación entre ambas técnicas de medición. De estas experiencias destacamos a la técnica optoacústica,

en comparación a la de absorción, por la buena relación señal ruido y por su sensibilidad. Por último, se utilizaron sendos tipos de espectroscopía en un experimento de DMFIR-2f. Se observó en ambas técnicas un aumento en la absorción IR, cuando se superponen temporalmente los láseres de excitación ($\nu = 1032$ cm^{-1}) y disociación ($\nu = 983$ cm^{-1}).

CAPÍTULO 3

Sistema de espectrometría de masas por tiempo de vuelo

"A philosopher once said, 'It is necessary for the very existence of science that the same conditions always produce the same results.' Well, they don't!"

Richard Feynmann, Lectures on Physics (1963)

Una de las técnicas aplicadas para caracterizar la disociación multifotónica IR (DM-FIR) es la espectroscopía de masas por tiempo de vuelo (TOF-MS). El presente capítulo aborda la disposición y caracterización del sistema TOF-MS. Una primera parte consiste en describir los principios teóricos y un discutir respecto de los límites de resolución. Luego se hace un estudio de la ionización multifotónica UV de diversas moléculas, para establecer la calibración en masas. Finalmente, se analiza el sistema de inyección de muestra mediante una válvula pulsada.

3.1. Descripción del sistema TOF; marco teórico

La espectrometría de masas (MS, por sus siglas en inglés) es una técnica de análisis que consiste en ionizar moléculas o átomos neutros y luego separarlos de acuerdo con el

cociente entre masa y carga de los iones generados (m/z). Para realizar dicha discriminación, un espectrómetro cuenta con los siguiente subsistemas: ionización, separación de masas y detección de iones. En la siguiente sección nos abocamos a hacer una descripción de los últimos dos componentes, mientras que la ionización se detalla en la sección siguiente.

3.1.1. Principios teóricos de TOF-MS

Una vez ionizada la muestra a analizar, existen diversas técnicas para separar y detectar los iones. Una de ellas, denominada *selector de masas*, consiste en la utilización de un campo magnético y un campo eléctrico para manipular la trayectoria de los iones y que sólo los de determinada m/z incidan sobre un detector. Por otro lado, los espectrómetros *cuadrupolares* utilizan una combinación de campo eléctrico continuo (DC) y uno oscilatorio de RF [GV03]. Ambas técnicas podemos denominarlas de tipo "dispersivo" y que seleccionan los iones que inciden sobre el detector.

En contraposición, en los MS por tiempo de vuelo (TOF) se utilizan diversos potenciales eléctricos para acelerar los iones, luego dejarlos separarse en una zona libre de campo y finalmente detectar los tiempos de arribo [Mam01]. A diferencia de los anteriores, no hay una selección de los iones de interés, sino que todos los iones impactan con el detector. Las ventajas de utilizar un TOF, respecto de otros espectrómetros, radica en la simpleza de los fenómenos físicos involucrados, una buena resolución en masas y sobre todo la versatilidad que tiene, permite adaptarlo a distintas condiciones de trabajo. En la presente investigación se utiliza este último como sistema para estudiar la DMFIR de SiF_4.

El sistema de espectrometría por tiempo de vuelo más sencillo consiste en aplicar una diferencia de potencial sobre los iones generados para acelerarlos, en una región de largo d. Luego viajan por una región libre de campo, de longitud L, y finalmente impactan sobre un detector. Si se asume que los iones fueron creados en un punto arbitrario x_0 y que tienen velocidad inicial despreciable, el tiempo de arribo de dichos iones al detector es

$$t_a = \sqrt{\frac{m2d^2}{qV_E}} \left[(\sqrt{(1-\xi)} + \frac{L}{2d}\frac{1}{\sqrt{1-\xi}} \right] \Rightarrow t_a \propto \sqrt{m} \tag{3.1}$$

donde $\xi = x_0/d$. Se observa en la expresión 3.1 que a partir de detectar los tiempos de arribo de los iones, es posible determinar a qué masa m corresponde. Sin embargo, la utilización de un sistema tan simple no resulta práctica por la limitada resolución en masa que tiene. Es así que los espectrómetros más modernos utilizan potenciales de tipo lente o la inclusión de un potencial retardador y un reflectrón, para mejorar la resolución. El espectrómetro *Kore Technology LTD* que se utiliza en los experimentos de la presente tesis cuenta con esta clase de potenciales. En la figura 3.1 se muestra un esquema de cómo es la trayectoria de los iones en el espectrómetro.

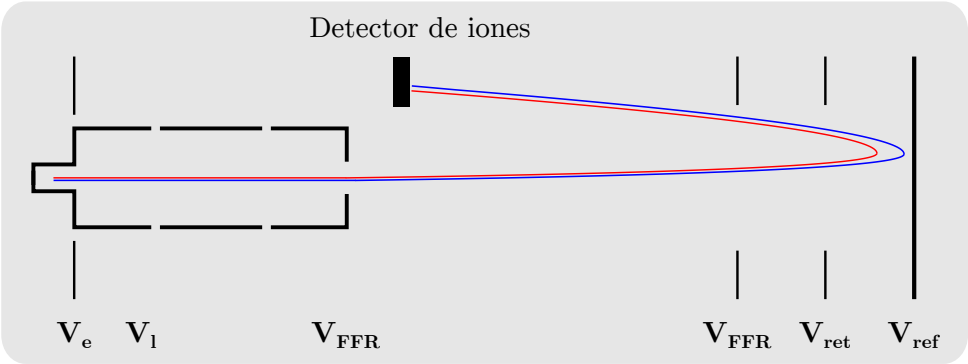

Figura 3.1: Esquema de la trayectoria de los iones en el espectrómetro de masas Kore Technology Ltd.

La expresión del tiempo de arribo de los iones al detector es más compleja que la que se muestra en la ecuación 3.1 pero se mantiene la proporcionalidad entre $\sqrt{m}$ y t_a,

$$t_a = \beta\sqrt{m} + t_0 \tag{3.2}$$

donde los parámetros t_0 y β que figuran en la ecuación 3.2 son específicos de la configuración dispuesta para el instrumento.

3.1.2. Detector y multiplicador de iones

La detección de iones se realiza con un multiplicador de iones *ETP Electron Multipliers SGE*, cuyo principio de funcionamiento es análogo al de los fotomultiplicadores. En particular se trata de la emisión secundaria de electrones, a partir de que un ion colisiona sobre una superficie que actúa como cátodo. El número de electrones emitidos depende de cuántos iones colisionan y de la energía que estos tengan. En este punto se realiza una

amplificación de la señal que se obtiene mediante dínodos, para lograr una ganancia final de entre 10^4 y 10^8 [Manb]. Estos detectores se utilizan tanto para detección como visualización de iones; además de su ganancia, destaca el bajo ruido de fondo y su resolución temporal [Kre+05].

Este detector puede utilizarse en dos modos de operación: por conteo de iones o por corriente iónica. El primer modo de operación es para corrientes iónicas tan tenues que se puede considerar que los iones arriban en forma individual, y por lo tanto se utiliza una detección de tipo digital. Por otro, lado cuando al detector llegan muchos iones se aconseja trabajar en el modo analógico, situación en la que trabajamos a lo largo de la presente tesis. Esta señal analógica finalmente se amplifica con el circuito amplificador que se muestra en al figura 3.2.

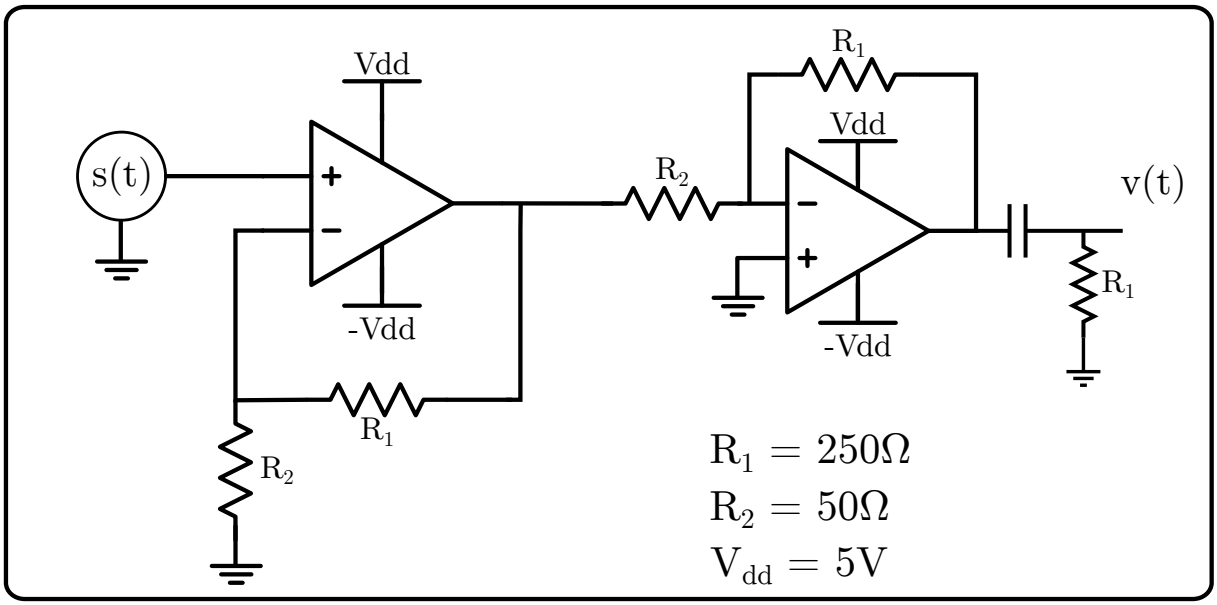

Figura 3.2: Circuito preamplificador de la señal eléctrica del multiplicador de iones.

Este circuito amplificador cuenta con dos amplificadores operacionales HFA 1100, dispuesto uno como amplificador no inversor, y el otro, como inversor. La ganancia final de este circuito es A = 30. Por último, cabe destacar que estos amplificadores tienen un ancho de banda cuya $f_c \gtrsim 500$ MHz (ver apéndice C); esto hace que la respuesta temporal sea del orden $t \simeq 2$ ns.

3.2. Ionización multifotónica (MPI)

Uno de los factores esenciales de los espectrómetros de masa es la ionización de la muestra a analizar. En la actualidad se cuenta con diversas técnicas de ionización: por impacto electrónico, por agitación térmica, por reacción química, por intensidad de campo eléctrico o por interacción fotónica [BH14]. Esta última, que se denomina fotoionización, consiste en la absorción de uno o más fotones por un átomo o molécula y la consecuente emisión de un electrón. Esta técnica es la que utilizamos a lo largo de los experimentos de espectrometría de masas y de cuyos principios básicos hacemos una introducción en la presente sección.

La fotoionización es un proceso que implica desligar un electrón de la molécula[1] que se irradia. Las energías de enlace electrónicas típicamente se encuentran en el orden de las decenas de eV y por ende es necesario irradiar con longitudes de onda en el espectro visible/UV. En general, estos procesos de ionización requieren intensidades de pico altas y por lo cual, se utilizan láseres pulsados. En nuestro caso utilizamos la cuarta armónica ($\lambda = 266$ nm) del láser de Nd:YAG pulsado *Quant-Ray Lab-130*(para más detalles de este tipo de láser ver apéndice B).

El esquema más simple de fotoionización consiste en la absorción de un fotón cuya energía sea $h\nu = E_I$, donde esta última es la energía de ionización de la molécula. Pero también es posible que ocurra una absorción de varios fotones de forma que se cumpla el siguiente balance energético,

$$E_K + E_{\text{int}} = Nh\nu - E_I \tag{3.3}$$

donde E_K es la energía cinética del electrón liberado y E_{int} la energía interna (rotacional + vibracional) del ion generado. Este tipo de proceso, que se denomina ionización multifotónica (MPI, sus siglas en inglés), asume que el número mínimo de fotones absorbidos es tal que,

$$Nh\nu \geq E_I \geq (N-1)h\nu \tag{3.4}$$

La figura 3.3 presenta los distintos esquemas de ionización por absorción fotónica. En

[1]De ahora en más se hace mención a las moléculas como generalización.

dicho esquema se hace una distinción entre los procesos resonantes y los no resonantes. Los primeros corresponden a transiciones entre niveles energéticos efectivos de la molécula y se los engloba bajo el término REMPI, siglas en inglés de *Resonance Enhanced Multiphoton Ionization*. Por otro lado, en los procesos no resonantes, como MPI, las transiciones ocurren entre niveles virtuales. La probabilidad de transición entre dichos niveles es muy baja, presentan tiempos de coherencia muy cortos, y por eso la necesidad de utilizar láseres pulsados, con alta densidad de fotones, como fuente de irradiación [Amm+91].

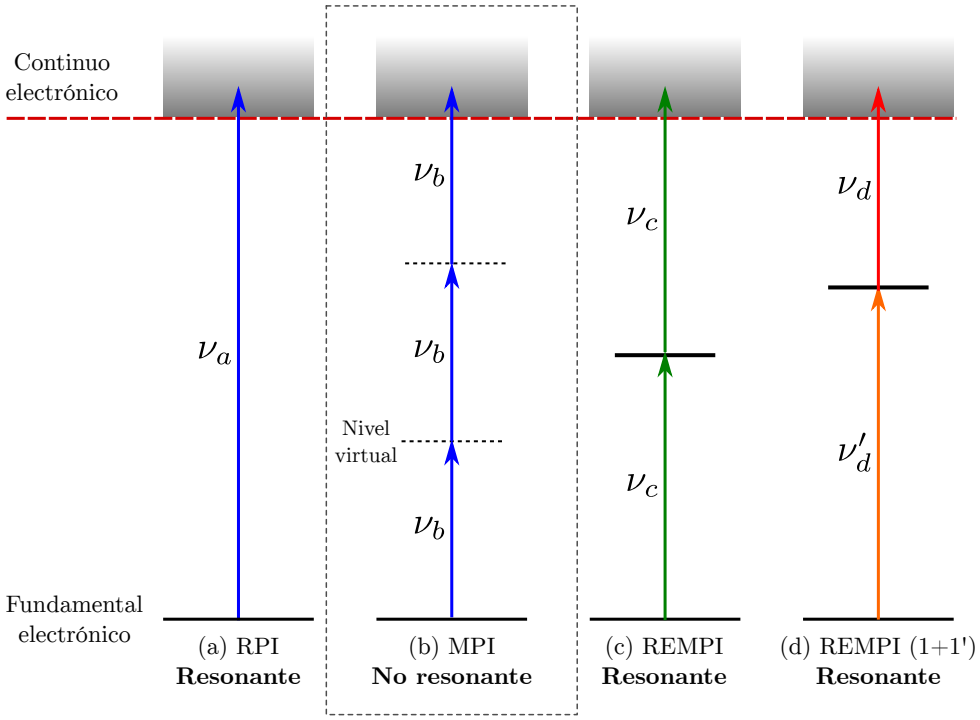

Figura 3.3: Esquema de distintos tipos de ionización fotónica resonante y no resonante. En (a) se esquematiza la ionización con un único fotón de $h\nu \geq E_I$, los esquemas (b, c y d) corresponden a distintos procesos multifotónicos. Se recuadra (b) por ser el esquema de trabajo en las diversas experiencias realizadas en TOF.

3.2.1. Sección eficaz de ionización

Hasta ahora hemos hecho una descripción cualitativa y de balance energético sobre la ionización multifotónica, pero no hicimos referencia a la probabilidad de dicho fenómeno.

La estimación de la probabilidad de absorción de N fotones se hace mediante la teoría de perturbaciones [HS15], a partir de la cual se calcula la probabilidad de transición de ionización

$$\Gamma_{\mathrm{MPI}} = \sigma_N I^N \tag{3.5}$$

donde I es el número de fotones por unidad de área y tiempo, y σ_N es la sección eficaz generalizada para N fotones.

Desde el punto de vista experimental, en las mediciones se detecta una cantidad que es proporcional al número total de iones generados. Si suponemos una concentración inicial de moléculas n_0, la tasa de generación iones está dada por

$$\dot{n_i} = (n_0 - n_i)\Gamma_{\mathrm{MPI}} \tag{3.6}$$

El número total de iones generados (N_i) se obtiene a partir de la integración temporal y espacial de la ecuación anterior,

$$N_i = n_0 \int_{V_{rad}} \left[1 - \exp\left(-\int_{\tau} \Gamma_{\mathrm{MPI}}\, dt\right)\right] dV \tag{3.7}$$

aquí asumimos que el pulso láser actúa durante un tiempo característico τ y que V_{rad} es el volumen irradiado.

La integración de 3.7 depende tanto de la forma temporal del pulso (gaussiano, lorentziano, etc) pero también de cómo se enfoca el haz láser (lente esférica o cilíndrica). Esta descripción se incluye en Γ_{MPI}, en particular para la intensidad que ahora es una función tanto espacial como temporal $I(t, x, y, z)$. Una descripción completa para distintos tipos de enfoque se encuentra en [Amm+91]. De tal trabajo analizamos un caso paradigmático que es el del haz gaussiano monocromático, que se grafica en la figura 3.4.

La forma funcional del número de iones generados tiene 3 regiones características. Una primera región de baja intensidad de láser, donde no se alcanza una saturación en la ionización y $N_i \propto I^N$. La región siguiente tiene una pendiente menor en el gráfico logarítmico, por ende, $N_i \propto I^\beta$ tal que $\beta < N$; aquí las regiones de máxima fluencia del volumen irradiado alcanzan una saturación y por eso el cambio en el exponente. Finalmente, en la última región se tiene que $N_i \sim I^{3/2}$, el exponente es independiente del número de fotones absorbidos y está determinado prácticamente por el tipo de geometría del haz.

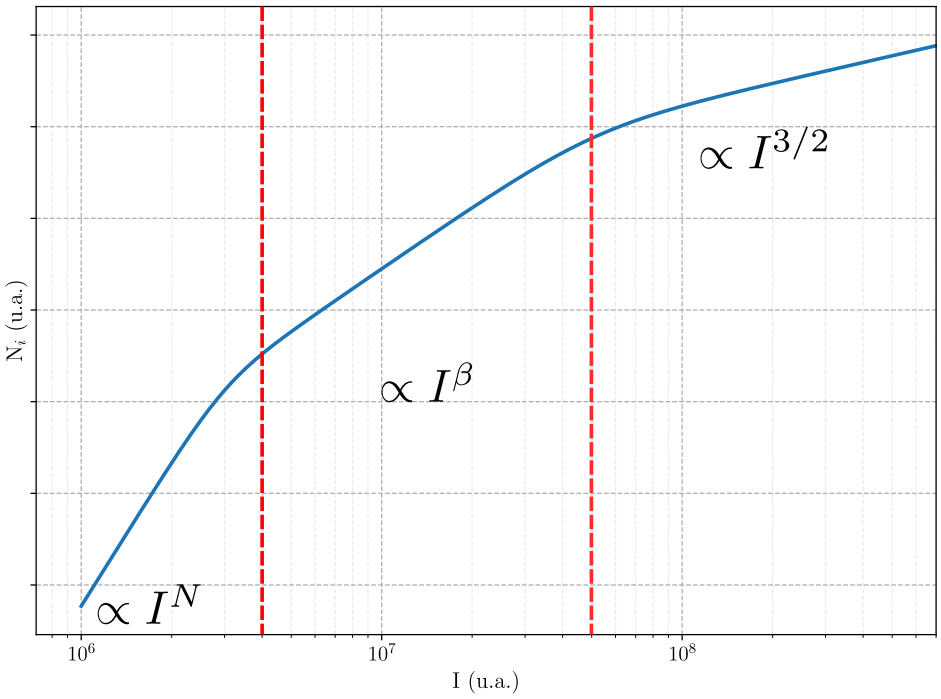

Figura 3.4: Numero de iones generados a partir de MPI de N fotones para un pulso láser gaussiano. Se distinguen tres regiones características: (a) región sin saturación y donde $N_i \propto I^N$; (b) otra en la que la ionización se satura en ciertos puntos espaciales, aquí $N_i \propto I^\beta$ tal que $\beta < N$; por último (c) otra donde casi todo el volumen logra la saturación, aquí $N_i \propto I^{3/2}$.

3.3. Espectros y calibración de masas

En esta sección se hace una descripción detallada del dispositivo experimental para el sistema de espectrometría de masas. Luego se muestra la calibración de masas hecha a partir del análisis de una muestra de Aire. Realizamos también una caracterización de la inyección de muestra en el espectrómetro, que lo hace en forma de jet molecular. En particular se estudia la distribución de tiempos de arribo y se determina la temperatura efectiva del jet.

3.3.1. Dispositivo experimental general

En la figura 3.5 se muestra el esquema experimental dispuesto para realizar espectrometría de masas. Este sistema, aunque con leves modificaciones, es el que se utiliza

para la caracterización del espectrómetro TOF-MS y para los experimentos de DMFIR en SiF_4. Se dispone de una cámara de reacción, diseñada y contruida en CITEDEF, que se trabaja a una presión de aproximadamente 10^{-8} Torr. Adosada a esta cámara se ubica el espectrómetro de masas TOF, que también alcanza esa presión. Para lograr este nivel de vacío se utiliza un sistema de bombas que consiste en una mecánica *Pfeiffer DUO 20 M* y una turbomolecular *Edwards STP-451*. El TOF cuenta también con una bomba turbomolecular *Edwards*. La presión en la cámara de reacción y en el TOF se realiza con un medidor *Pirani* y otro *Pfeiffer*, respectivamente.

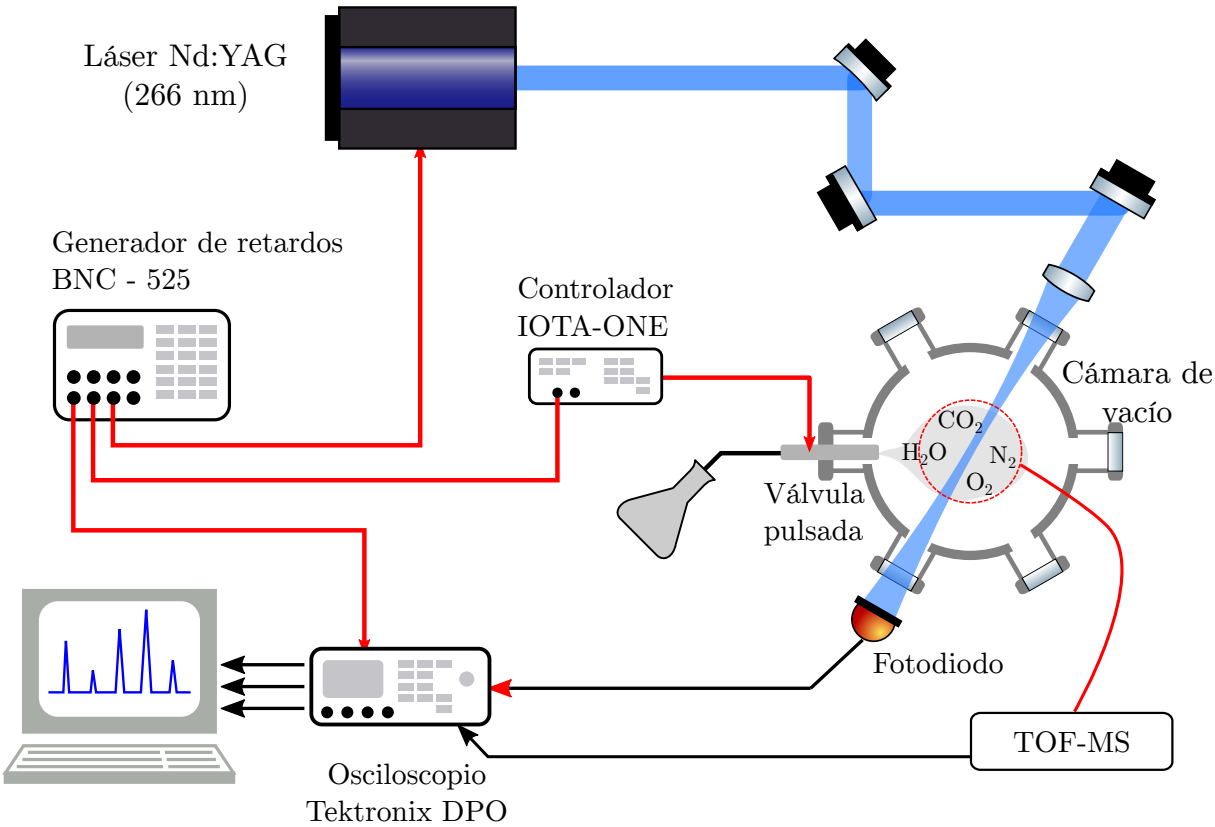

Figura 3.5: Esquema del sistema de espectrometría de masas por ionización multifotónica. El generador de retardos BNC-525 sincroniza el controlador IOTA-ONE (inyección de muestra), el láser Nd:YAG y la ventana de adquisición del osciloscopio Tektronix DPO-7104.

En la cámara de vacío se realiza la expansión adiabática de aire mediante una válvula pulsada *Parker VAC 1250 Serie 9*. Esta expansión desde presión atmosférica a ultra alto vacío hace que las moléculas de aire conformen un jet molecular. Una caracterización más

profunda de este se hace en la sección 3.4.

Luego de la expansión se procede a la ionización de las moléculas del jet molecular. Tal y como se detalla en la sección 3.3.3, la ionización se realiza con la cuarta armónica (λ = 266 nm) de un láser Nd:YAG pulsado. Las moléculas a estudiar requieren de la absorción de varios fotones UV; es necesario trabajar con el haz UV enfocado. Por lo tanto, se enfoca el haz en el centro de la cámara con una lente de cuarzo de 20 cm de distancia focal.

Una vez que ocurre la ionización, las moléculas son atraídas al espectrómetro de masas con un potencial extractor. Luego, los iones recorren el espectrómetro e inciden en el detector de iones. Finalmente, la señal eléctrica generada en el detector se amplifica con el multiplicador de iones.

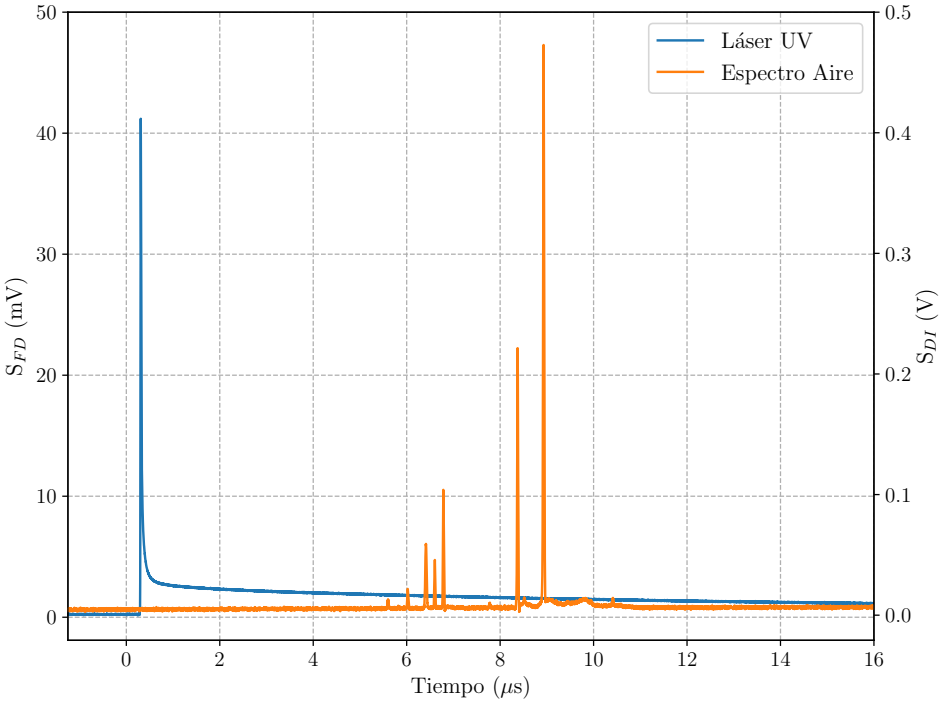

Figura 3.6: La curva azul corresponde al pulso UV, detectado con el fotodiodo. En naranja se muestra la señal eléctrica del detector de iones.

La adquisición de la señal a la salida del multiplicador de iones se realiza con un osciloscopio *Tektronix DPO-7104* de 1 GHz y 20 GSa/s. Con el objetivo de tener una buena relación señal-ruido se trabaja con espectros de masas promediados, por lo tanto se adquieren N espectros, se los promedia y finalmente se los analiza. En la figura 3.6 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro promediado (N=1000) de una muestra de aire,

en función del tiempo de arribo de los iones. También se muestra en dicha figura el pulso láser UV, medido con un fotodiodo FDS010 de la marca *Thorlabs*.

Cabe destacar que un elemento central en todo el sistema experimental dispuesto, y para los siguientes, es la sincronización de todos los instrumentos involucrados: inyección de muestra, láser UV y ventana temporal de detección osciloscopio. Estos se controlan con señales TTL, las cuales generamos con un generador de retardos *BNC Model 575* que se esquematiza en la figura 3.5.

Discusión sobre detección de iones

Una estimación que realizamos ahora es con respecto a la cantidad de iones que se consiguen mediante la MPI utilizando el láser Nd:YAG. En la figura 3.7 se hace un diagrama de bloques del proceso de ionización y detección de iones en el TOF. Una nube inicial de iones hace el recorrido a lo largo del TOF, luego incide sobre el multiplicador de iones (con una cierta ganancia G), se amplifica con el preamplificador de la figura 3.2 y finalmente se mide la señal $v(t)$ con el osciloscopio.

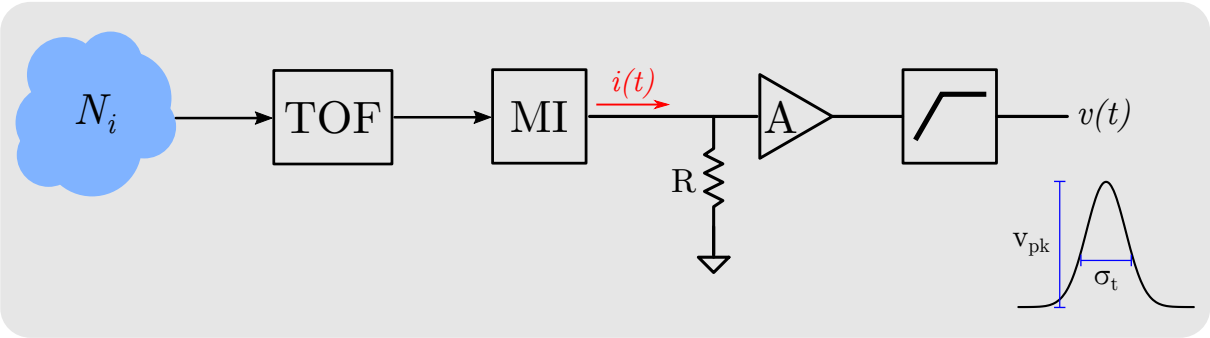

Figura 3.7: Diagrama de bloques de detección de iones en el espectrómetro de masas por tiempo de vuelo (TOF-MS). Los iones N_i, generados mediante ionización multifotónica UV, inciden en el multiplicador de iones (MI). La corriente $i(t)$ a la salida del MI es convertida a tensión, amplificada con el amplificador A y finalmente filtrada con el filtro pasaaltos.

Como se muestra en la figura 3.7, hacemos una primera aproximación en la que la forma de los picos en los espectros, es una distribución con amplitud v_{pk} y dispersión temporal σ_t. La cual podemos estimar en $\sigma_t \simeq 20$ ns, a partir de analizar el espectro de

la figura 3.6. Dado que la ganancia del multiplicador de iones y del preamplificador son parámetros conocidos, el objetivo es hacer la deconvolución para obtener el número de iones iniciales N_i.

La ganancia del MI que se utiliza a lo largo de todas las experiencias es G$\simeq 10^5$. Por otro lado, la amplificación del circuito preamplificador es $A = 30$. Además, la señal $s(t)$ la medimos sobre una resistencia $R = 100\ \Omega$. Con todo esto es posible hacer la deconvolución y obtener:

$$N_i = \frac{1}{eG}\int dt \frac{v(t)}{RA} \simeq \frac{v_{pk}\sigma_t}{eGRA} \tag{3.8}$$

donde asumimos que prácticamente la totalidad de la distribución de $v(t)$ está concentrada en el intervalo de tiempo σ_t. El resultado de la ecuación nos permite finalmente hacer la estimación que buscamos, para distintas amplitudes de pico v_{pk}. En la siguiente ecuación se calculan la cantidad de iones para distintos valores de v_{pk}:

$$N_i = \begin{cases} 1000 & \text{si } v_{pk} = 1 \text{ V} \\ 100 & \text{si } v_{pk} = 100 \text{ mV} \\ 10 & \text{si } v_{pk} = 10 \text{ mV} \\ 1 & \text{si } v_{pk} = 1 \text{ mV} \end{cases} \tag{3.9}$$

Si bien es aproximada, esta evaluación hecha sobre N$_i$ nos da una idea de que estamos en un régimen de pocos iones. Incluso para $v_{pk} < 10$ mV estamos marginalmente en una situación de conteo de iones. Además, esto nos marca la necesidad de trabajar con espectros promediados para poder determinar los picos de iones con bajas concentraciones.

La razón de tal cantidad de iones está determinada mayoritariamente por la presión local del jet molecular y el volumen focal del láser UV. En un trabajo reciente de Schofield hacen tomografía del perfil local de presión de un jet molecular, donde utilizan también una válvula pulsada *Parker VAC 1250 Serie 9*, y concluyen que la densidad de partículas (ρ_{jet}) es $4.10^{12}/\text{cm}^3$ [SPB09]. En nuestro caso, el volumen irradiado con el láser lo podemos estimar como $V_f = \pi w_0^2 z_R$; podemos determinar entonces el número de moléculas presentes en dicho volumen:

$$N = \rho_{jet} V_f \simeq 10^6 \text{ moléculas} \tag{3.10}$$

Con este cálculo obtenemos un valor de $N \gg N_i$ pero falta incluir dos procesos: la probabilidad de ionización con el láser UV, de la cual se hace un análisis en la sección 3.3.3, y también la eficiencia del cátodo presente en el detector de iones.

3.3.2. Ionización de aire y calibración de masas

Con el objetivo de realizar una caracterización y calibración del sistema de espectrometría se realiza un análisis de una muestra conocida, aire. Se elige por su obvia disponibilidad pero además porque sus compuestos principales presentan energías de ionización similares a las del SiF_4 [LM05]. En la siguiente tabla se muestran los principales átomos y moléculas que componen el aire junto con sus masas atómicas, y sus energías de ionización.

Especie ionizada	Razón m/q	Energía ionización (eV)
N_2^+	28	15.58
O_2^+	32	12.07
H_2O^+	18	14.54
CO_2^+	44	13.80

Tabla 3.1: Moléculas mayoritarias que componen el aire; además, se enumeran las energías de ionización de cada una de ellas [LM05].

A partir del espectro de masas que se muestra en la figura 3.6 se procede a establecer una calibración entre los tiempos de arribo de los iones y la masa de cada uno de ellos. En el espectro de esa figura se observa una serie de picos entre 6 y 8 μs que corresponden a las diversas moléculas de la tabla 3.1. De dichos picos consideramos que los dos de mayor amplitud refieren a las masas 28, 32 (N_2,O_2), mientras que las que se encuentran en un entorno de 6 μs son los iones con masas atómicas entre 12 y 18 uma. A partir de tomar en cuenta estos valores de masas es que se realiza la calibración entre tiempos de arribo y masa del ion, de acuerdo a la ecuación 3.2. Dicha calibración se muestra en la figura 3.8; los parámetros obtenidos con la regresión lineal son una pendiente $\alpha = (1{,}513600 \pm 0{,}000001)$ $\mu s/\sqrt{uma}$ y una ordenada al origen $\beta = (357{,}6341 \pm 0{,}0002)$ ns.

En base a esta calibración se muestra en la figura 3.9 el espectro de masas del aire, en

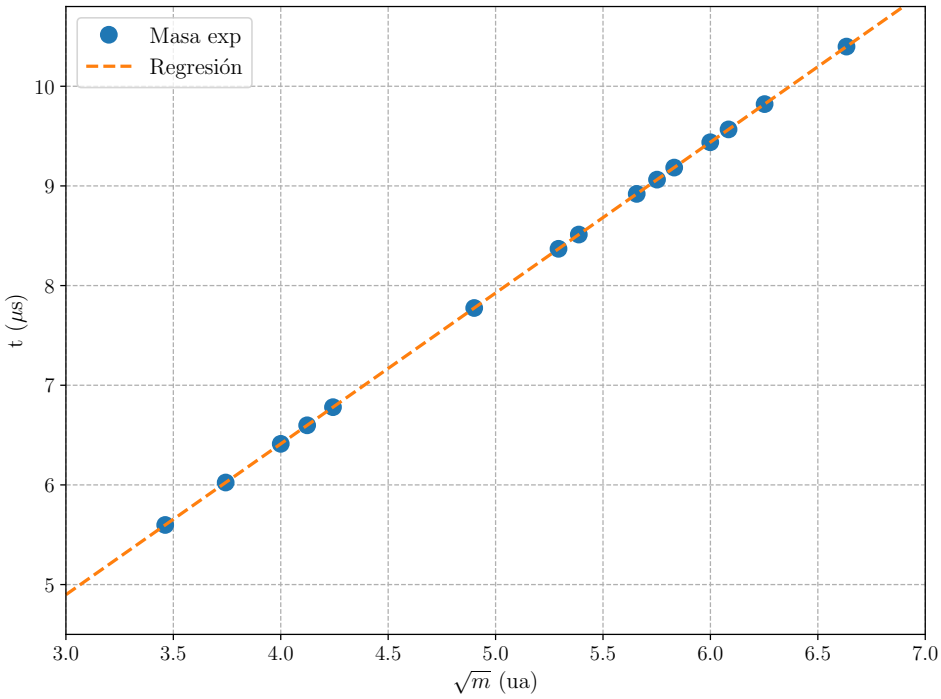

Figura 3.8: Calibración de tiempo de arribo de los iones en función de la raíz cuadrada de las masas correspondientes al espectro del aire.

un rango entre 0 y 60 uma. Además, se señalan los distintos iones detectados con el sistema de espectrometría. Un punto a destacar de los espectros obtenidos es que la resolución obtenida permite resolver masas consecutivas sin ningún problema, esto se puede ver en el zoom sobre las masas entre 12 y 18 uma. Cabe aclarar que la resolución en masas disminuye a medida que los iones son más pesados. No obstante, observamos que para valores de hasta $m \simeq 200$ es posible resolver isótopos con $\delta m = 1$. También es pertinente resaltar el rango de medición en la resolución vertical de los espectros promediados en donde hay picos, como el O_2^+, con amplitudes de 400 mV y el CO_2 con una de $\simeq$1 mV.

Este análisis sobre el rango dinámico del sistema nos corrobora dos puntos esenciales para el análisis que se quiera hacer de la DMFIR:

- es una técnica adecuada para estudiar especies isotópicas, por la buena resolución en masas.

- la resolución vertical permite estudiar relaciones entre picos del orden de 10^{-3} e incluso menores si se hacen promedios más extensos.

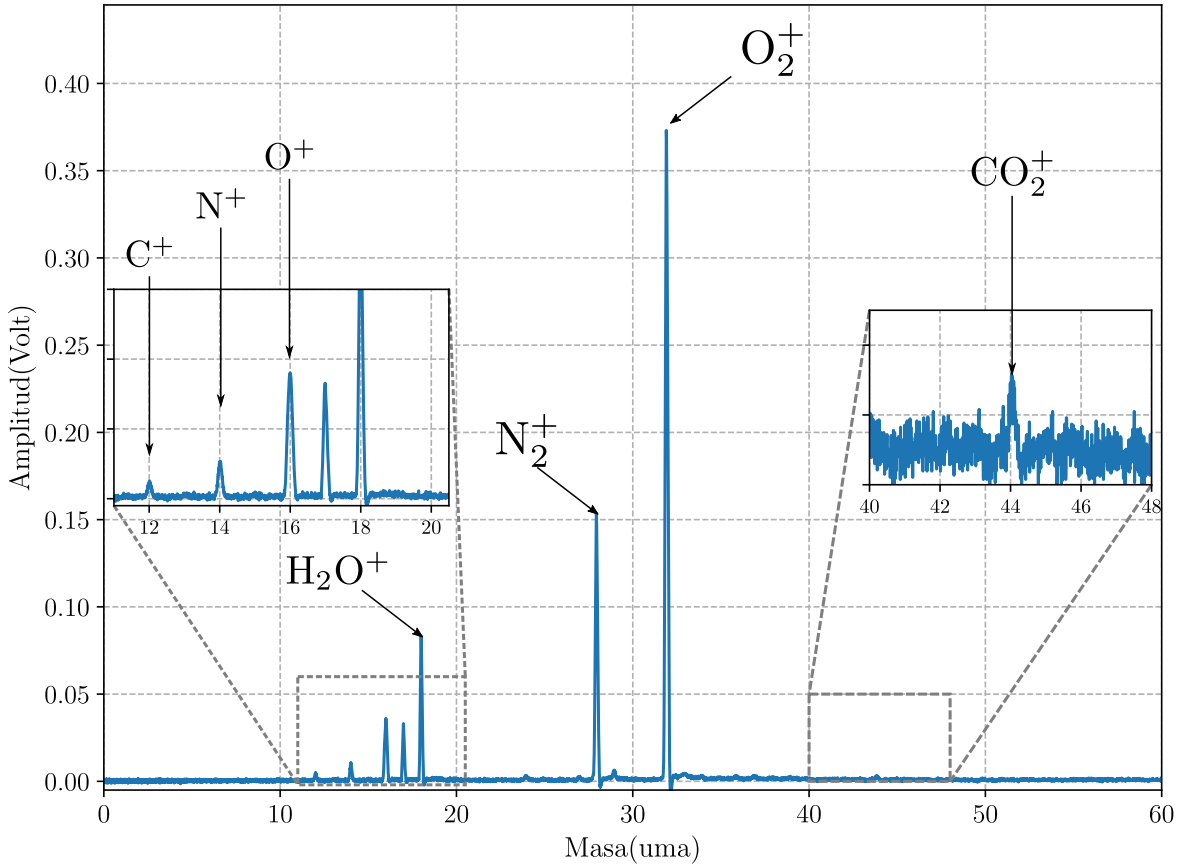

Figura 3.9: Iones detectados en el espectro de masas del aire, a partir de la calibración realizada.

3.3.3. Análisis MPI

La discusión planteada en la sección 3.3.1 sobre el número de iones (N_{A^+}) que se detectan nos permite establecer que $v_{pk} = K(G, A)N_{A^+}$, donde K es la constante instrumental que incluye a la ganancia del multiplicador y el preamplificador. Podemos ahora incluir la probabilidad de ionización ($p_A^{A^+}$) para el proceso $A \longrightarrow A^+$,

$$I_{m_A} = KN_{A^+} = Kp_A^{A^+}[A] \tag{3.11}$$

por una cuestión de nomenclatura hemos dispuesto que I_{mA} haga referencia a la amplitud de pico del ion con masa A. Además, consideramos ahora la concentración local de las moléculas a ionizar como $[A]$.

El análisis que se plantea ahora para caracterizar la ionización multifotónica (MPI) consiste en estudiar cómo es la probabilidad de ionización, p_A^{A+}, para distintas especies

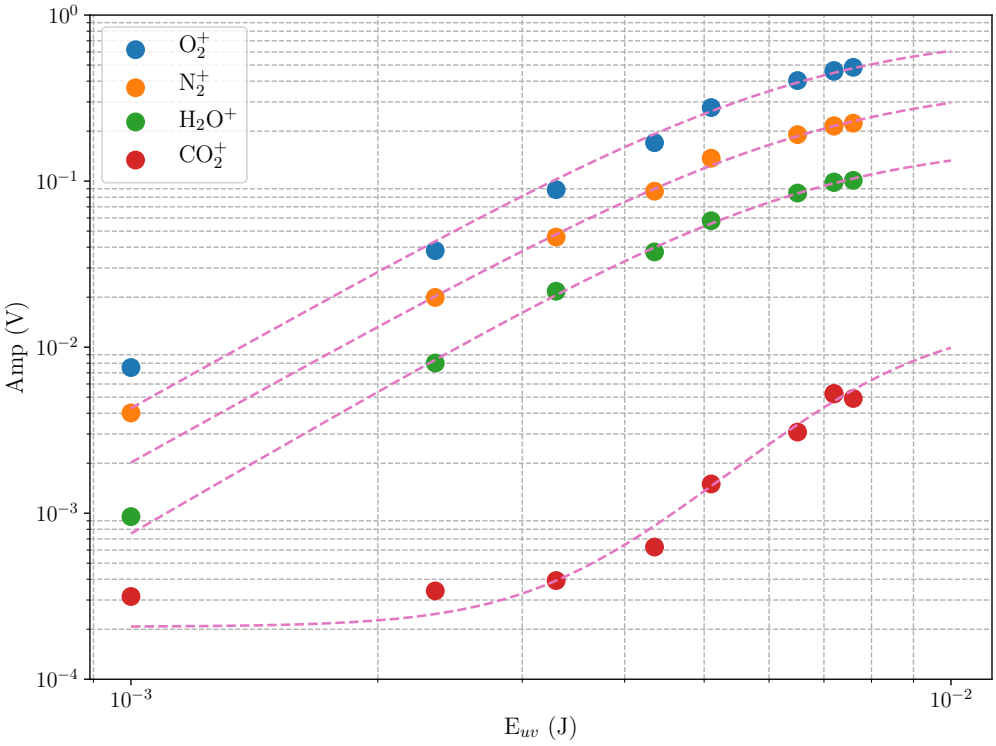

Figura 3.10: Amplitud de pico de iones (O_2^+, N_2^+, H_2O^+ y CO_2^+) en función de la energía del láser UV. En líneas discontinuas se muestran las regresiones, por una ley de pontencias, para cada uno de ellos.

isotópicas. De acuerdo con la descripción teórica de la sección 3.2, esta probabilidad es

$$p_A^{A^+} \propto \phi_{UV}^{\alpha} \tag{3.12}$$

donde α es el número de fotones absorbidos para lograr la ionización y ϕ_{UV} es la intensidad del láser UV.

Dicha cantidad es proporcional a la energía láser, que medimos con un detector *Gentec*, la cual es función del retardo entre el disparo de la lámpara y el sistema de q-switch (ver apéndice B). A partir de controlar este retardo, con el generador de retardos *BNC-525*, podemos variar la energía de emisión del láser UV. Con el sistema experimental de la sección 3.3.1 se miden las amplitudes de pico de O_2^+, N_2^+, H_2O^+ y CO_2^+, para distintas energías del láser UV. En particular hacemos el análisis sobre espectros promediados con N = 1000, para cada una de las energías.

En la figura 3.10 se grafica la amplitud de pico en función de la energía del láser, para las especies más importantes del aire. También se muestra la regresión lineal por un

modelo de potencia,

$$I_{pk} = a.(E_{UV})^b + I_0 \tag{3.13}$$

El factor de amplitud del modelo propuesto es una convolución entre la probabilidad de ionización y la concentración inicial de la molécula a ionizar. Por otro lado, el exponente hace referencia al número de fotones absorbidos para lograr la ionización. Finalmente, incluimos la constante I_0, que contempla la inclusión de cuentas de oscuridad como señal de fondo. En la siguiente tabla se comparan las energías de ionización, junto con el número de fotones UV esperado que absorban y el exponente obtenido.

Especie molecular	Energía ionización (eV)	# fotones UV	Exponente
N_2^+	15.58	4	2.85 ± 0.11
O_2^+	12.07	3	2.66 ± 0.22
H_2O^+	14.54	4	2.87 ± 0.15
CO_2^+	13.80	4	4.05 ± 0.25

Tabla 3.2: Moléculas analizadas donde se enumeran las energías de ionización[LM05], cantidad fotones de 266 nm necesarios para ionizar y exponente del modelo de potencias para $p_A^{A^+}$.

De acuerdo con los valores de exponente obtenidos se distinguen dos casos: por un lado el, CO_2^+, cuyo exponente coincide con el número de fotones y por el otro las moléculas de N_2^+, O_2^+ y H_2O^+, donde el exponente obtenido es menor. A partir de lo que se describe en la sección 3.2.1 podemos inferir que la ionización del CO_2 ocurre muy lejos de la saturación, razón por la que coinciden el exponente y el número de fotones. Las otras moléculas parecen estar en la región intermedia de la curva 3.4, y solo en ciertas regiones del espacio se alcanza una saturación de la probabilidad de ionización.

3.4. Caracterización del jet molecular

La muestra a analizar con el TOF se inyecta desde un reservorio a presión ambiente a la cámara de vacío mediante una válvula pulsada *Parker VAC 1250 Serie 9*, la cual

se encuentra adosada a dicha cámara. De esta válvula es posible controlar el tiempo de apertura así como su repetición, para ello se utiliza el controlador *Parker IOTA ONE*. El principio de funcionamiento consiste en aplicar un pulso eléctrico de entre 100 V sobre la bobina que se encuentra en el interior de la válvula, lo que produce el desplazamiento mecánico necesario para lograr la apertura.

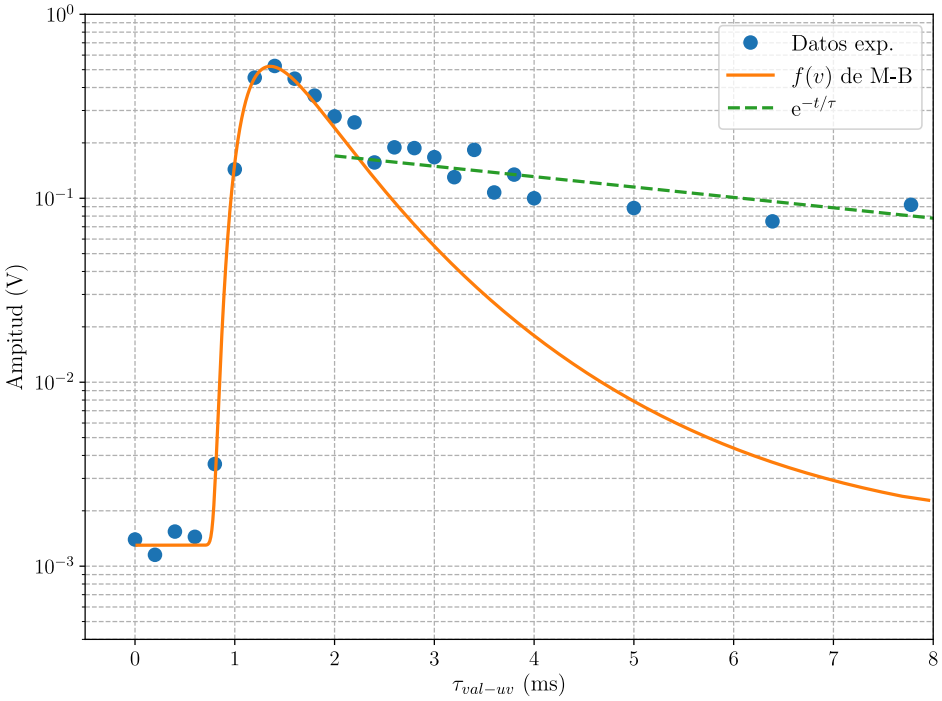

Figura 3.11: Los puntos azules muestran la amplitud de pico de O_2^+ en función del retardo entre apertura de válvula y láser UV. En naranja se muestra la distribución de Maxwell-Boltzmann que describe la dinámica para $t < 2$ ms; en verde, una propuesta exponencial de decaimiento para la señal.

Una vez que se realiza la apertura de la válvula ocurre una expansión adiabática de la muestra gaseosa en la cámara de vacío. Dado que la expansión es de un reservorio a presión atmosférica (10^3 Torr) a una región de ultra alto vacío (10^{-8} Torr), se conforma un jet molecular. Una primera caracterización de este consiste en estudiar el tiempo de arribo de la muestra hasta la región de enfoque del láser UV (centro de la cámara). Para ello se realiza un barrido en los tiempos de retardo entre la inyección de la muestra y el tiempo de inicio del pulso láser. En la figura 3.11 se muestra la señal en el detector de iones, en particular la correspondiente a O_2, en función de dicho retardo.

Asumimos que estos retardos están determinados por la distribución de velocidades de Maxwell, $f(v)$. No obstante, la cantidad que determinamos experimentalmente es el tiempo de arribo, τ. Es necesario entonces hacer un cambio de variables para obtener la distribución de los tiempos de arribo, $g(\tau)$:

$$f(v)dv = g(\tau)d\tau \qquad v = \frac{L}{\tau} \tag{3.14}$$

donde L es la distancia entre la válvula pulsada y la zona de captación del TOF. Obtenemos entonces la forma funcional de $g(\tau)$

$$g(\tau) = 4\pi \left(\frac{L^3}{\tau^4}\right) \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m^2}{2kT}} \tag{3.15}$$

esta distribución de los tiempos de arribo es la que utilizamos a para la caracterización del jet.

En la figura 3.11 se observan dos dinámicas notablemente distintas en cuanto a los tiempos de arribo. Por un lado, una dinámica para los primeros tiempos que se rige por una distribución de Maxwell-Boltzmann; mientras que para tiempos mayores a los 2 ms prima un decaimiento de la señal tipo exponencial, con un $\tau = 7,8 \pm 0,2$ ms. Esto último lo atribuimos a la difusión de la muestra y la posterior remoción, mediante la bomba turbomolecular.

A partir de estas distribuciones de tiempo podemos establecer las velocidades más probables, las cuales se relacionan con la temperatura para distribuciones maxwellianas.

$$v_{pk} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \tag{3.16}$$

La figura 3.12 muestra las velocidades determinadas para los iones de O_2^+, N_2^+, H_2O^+ y SiF_4^+ [2]. También, en línea naranja, la regresión por cuadrados mínimos obtenida de la función de la ecuación 3.16. De esta regresión se obtiene que la temperatura del jet molecular $T = (29 \pm 6)$ K.

Otra caracterización realizada consiste en estudiar la cantidad de muestra inyectada en función del tiempo de apertura de la válvula, el cual se determina con el controlador

[2]Se incluye en el presente análisis a esta molécula porque tiene una masa de 104 uma, que es mucho más grande de las que se encuentran en el Aire. No obstante un análisis más completo de la ionización de esta moléculas se hace en la sección 3.5

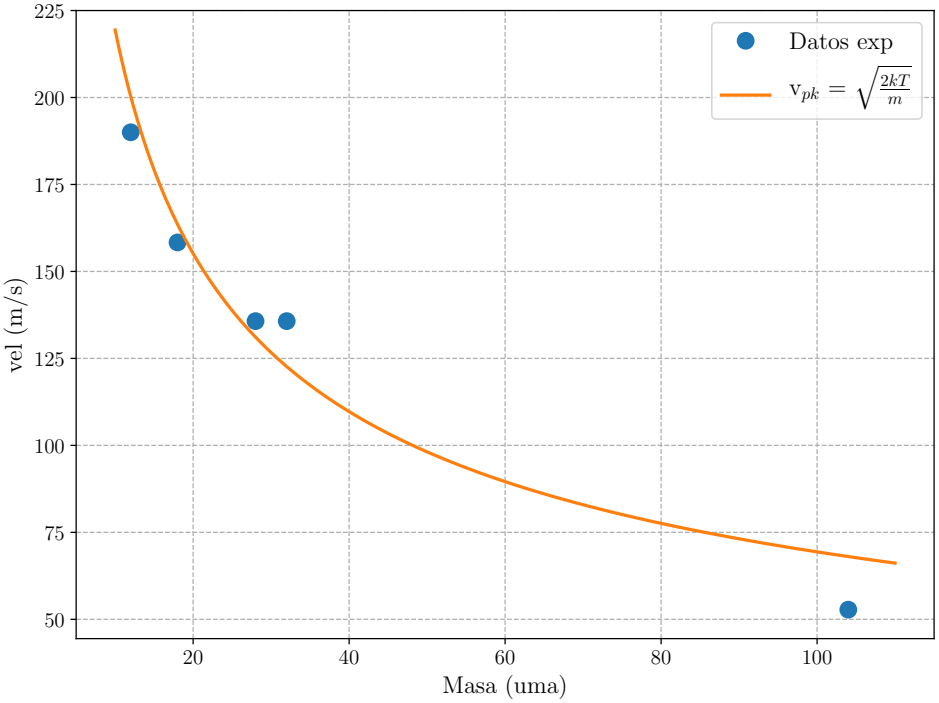

Figura 3.12: Velocidad de pico de los iones presentes en una muestra de aire: C^+, N_2^+, O_2^+, SiF_4^+. En naranja se muestra la regresión hecha en función de la v_{pk} de la distribución de Maxwell-Boltzmann.

IOTA ONE. Para ello disponemos el mismo dispositivo experimental de la figura 3.5 y analizamos los iones con mayor amplitud de pico, O_2^+ y N_2^+. A lo largo de las mediciones definimos un retardo entre apertura de válvula y láser UV de 1,8 ms y una energía $E_{UV} = 4,0 \pm 0,3$ mJ. La determinación de la amplitud de pico de los iones la hacemos a partir de adquirir N=1000 espectros de masas y promediar. Esto último lo realizamos para distintos valores de tiempo de apertura de la válvula en un rango entre 350 y 800 μs. En la figura 3.13 se exponen los resultados obtenidos para estos experimentos.

Para ambos iones se observa un τ_{aper} umbral, alrededor de 350 μs. Es importante destacar que, para tiempos de apertura menores, no se observa señal de dichos iones en el espectro de masas. Por último, hay una saturación en el nivel de señal para $\tau_{aper} > 600$ μs, nuevamente en ambos iones. Esto nos define una condición de trabajo para las futuras experiencias y en tal sentido establecemos un $\tau_{aper} = 650$ μs.

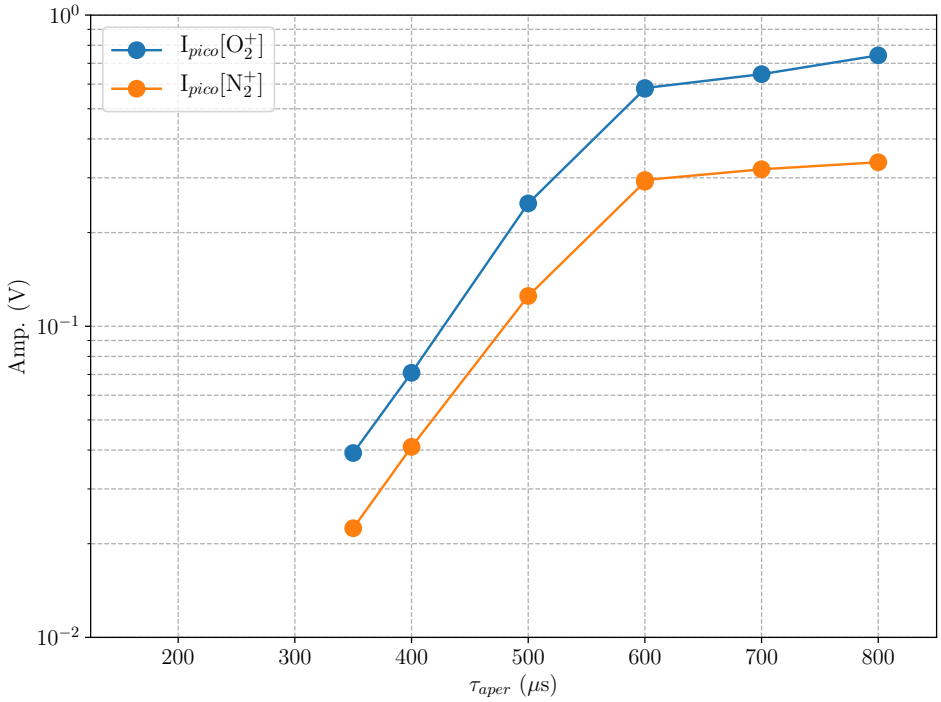

Figura 3.13: Amplitud de la señal de pico en función del tiempo de apertura de la válvula *Parker*.

3.5. Ionización multifotónica de SiF_4

En la presente sección se analizan los resultados de MPI en un jet de SiF_4, mediante espectrometría TOF-MS. Se encuentra que la irradiación con el láser UV conlleva una ionización y fragmentación de esta molécula. Mediante simulaciones mecano-cuánticas se hace un análisis energético de los posibles canales de ionización y fragmentación. Finalmente, se determina la abundancia isotópica natural del silicio a partir del estudio del radical SiF^+.

3.5.1. Abundancia isotópica y fragmentación UV de SiF_4

El sistema TOF-MS se dispone para hacer una caracterización de la DMFIR sobre un jet molecular de SiF_4. A partir de esta propuesta de trabajo, hacemos primero un análisis de cómo es el espectro de masas del SiF_4 al ser irradiado con el láser UV. En la figura 3.14 se observa dicho espectro de masas, con un retardo $\tau_{val-UV} = 4$ ms y una $E_{UV} = 4,0 \pm 0,3$ mJ. Para esta experiencia se utiliza el sistema experimental descripto en la figura 3.1, con

la inclusión de un reservorio de SiF_4 a una presión de 500 Torr.

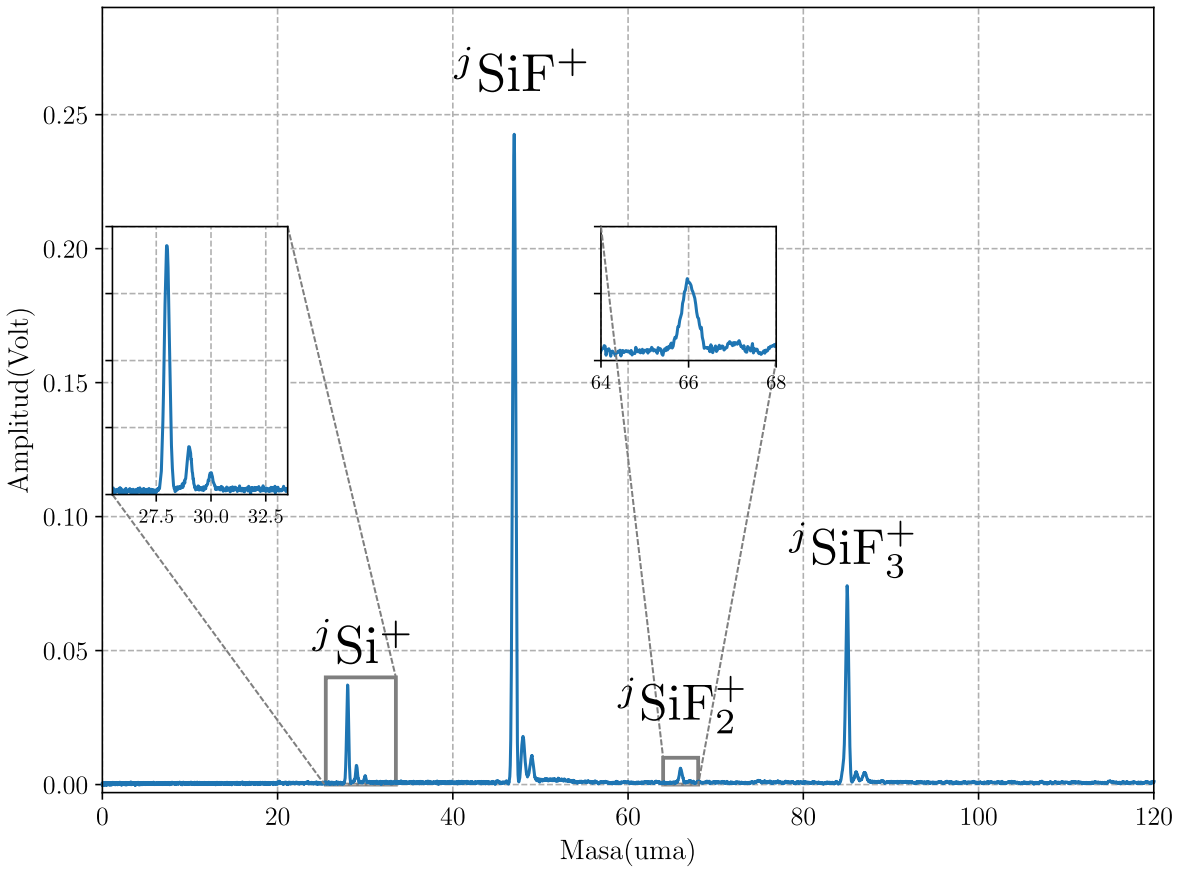

Figura 3.14: Espectro de masas de SiF_4 obtenido a partir de la irradiación con el láser Nd:YAG en 266 nm. En el espectro se observan las especies fragmentadas de la molécula pero no se observa el ion padre (SiF_4^+).

En el espectro de masas se observan cuatro grupos de iones, cuyas masas responden a los radicales Si^+, SiF^+, SiF_2^+ y SiF_3^+. Destacamos también, que se pueden apreciar las distintas especies isotópicas de estos radicales. Por último, cabe señalar que no se observa el ion padre (SiF_4^+) cuya masa es 104 uma.

Podemos asegurar entonces que la irradiación con el pulso láser de 266 nm, no sólo ioniza sino que además fragmenta dicha molécula. En la ecuación 3.17 se resumen los distintos canales de fragmentación observados.

$$SiF_4 \xrightarrow{h\nu_{UV}} \begin{cases} SiF_3^+ + F + e^- \\ SiF_2^+ + 2F + e^- \\ SiF^+ + 3F + e^- \\ Si^+ + 4F + e^- \end{cases} \tag{3.17}$$

Como la MPI de esta molécula no es en principio un método resonante, podemos considerar entonces que la abundancia isotópica natural se mantiene para cada uno de los fragmentos que aparecen en la figura 3.14. En el espectro de masas del SiF_4 se puede apreciar que el pico mayoritario es el del ion SiF^+, cuyas especies isotópicas tienen masas de 47, 48 y 49 uma. Analizamos entonces la abundancia natural de los isótopos de silicio con las proporciones entre los picos de dichas masas.

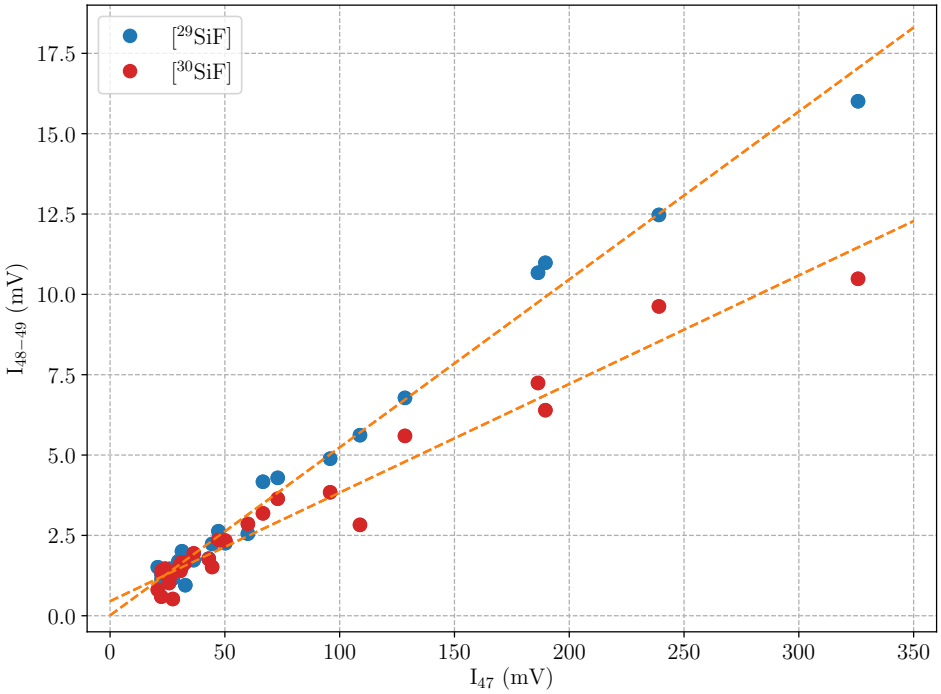

Figura 3.15: Amplitud de pico de $[^{29}SiF]$ y $[^{30}SiF]$ en función de $[^{28}SiF]$. Para ambas curvas se hacen regresiones lineales para determinar las abundancias relativas de las especies isotópicas: (5,2±0,1) % y (3,4±0,1) %.

Definimos ahora la abundancia relativa de las especies isotópicas,

$$\gamma_{29} = \frac{[^{29}SiF]}{[^{28}SiF]} \qquad \gamma_{30} = \frac{[^{30}SiF]}{[^{28}SiF]} \tag{3.18}$$

Estimamos la abundancia relativa, a partir de correlacionar la amplitud de pico de $^{29/30}$SiF en función de ^{28}SiF. La figura 3.15 muestra las amplitudes de estos iones y la regresión lineal para determinar la abundancia isotópica. A partir de dicha regresión se determina que $\gamma_{29} = 5{,}2 \pm 0{,}1\,\%$ y $\gamma_{30} = 3{,}4 \pm 0{,}1\,\%$. Estos valores son muy cercanos a los reportados en la bibliografía [Cop+02], que son$\gamma_{29} = 5{,}08\,\%$ y $\gamma_{30} = 3{,}30\,\%$.

CAPÍTULO 4

Análisis de la DMFIR por espectrometría de masas

> Nothing is easier than to invent methods of estimation.
>
> R. A. Fisher

El presente capítulo refiere a los experimentos de DMFIR-2f, realizados sobre un jet molecular de SiF_4. Una primera parte consiste en describir el sistema experimental dispuesto y una caracterización de los retardos entre láseres. Luego se definen los estimadores de producción y selectividad isotópica. Finalmente, se parametriza la DMFIR-2f en términos de la fluencia y longitud de onda de los láseres IR utilizados.

4.1. Dispositivo experimental DMFIR 2f

4.1.1. Esquema óptico general y TOF

La figura 4.1 es un esquema general de cómo es el dispositivo experimental dispuesto para caracterizar la DMFIR-2f en un jet molecular de SiF_4. Este dispositivo puede ser considerado como cinco subsistemas: Sistema de sincronización, Inyección de muestra, Sistema para DMFIR, Sistema de ionización y Adquisición de señales.

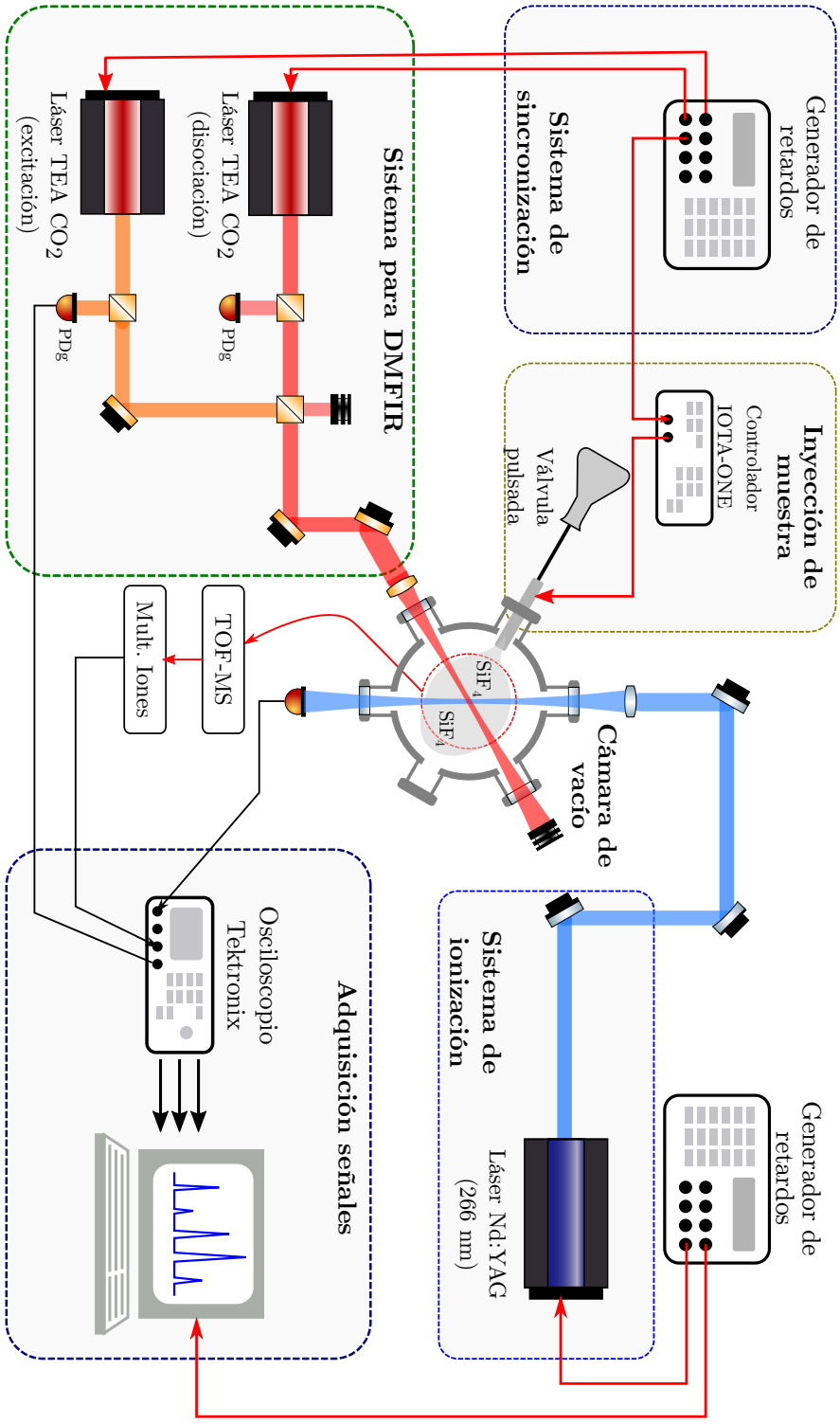

Figura 4.1: Sistema TOF para caracterizar la DMFIR-2f. Este dispostivo experimental dispuesto lo podemos dividir en cinco sub-sistemas característicos. El *Sistema de sincronización* consiste en una unidad de retardo; la inyección de muestra se realiza con una válvula pulsada Parker; para la DMFIR-2f se usan dos láseres TEA de CO_2 y la ionización con la cuarta armónica de un láser Nd:YAG pulsado. Por último, las señales eléctricas son adquiridas con un osciloscopio Tektronix DPO-7104.

Inyección de muestra

El sistema de inyección que utilizamos es la válvula pulsada *Parker VAC 1250 Serie 9* junto con el controlador *IOTA-one*. Este último se puede accionar en forma externa con una señal TTL, en este caso se utiliza a 2 Hz. Sobre la base de la caracterización hecha en la sección 3.4 disponemos un tiempo de apertura de 650 μs (ver figura 3.13). Por otro lado se estableció un retardo de 4 ms entre el tiempo de apertura de la válvula y el disparo del láser UV.

La muestra gaseosa de SiF_4 (99 % Matheson) a expandir con la válvula pulsada se mantiene en una celda Pirex, que se utiliza como reservorio a una presión de 500 Torr. Por último, cabe destacar que la presión de vacío de la cámara de reacciones se mantiene entre 10^{-8} y 10^{-7} Torr; para ello se utiliza una bomba mecánica *Pfeiffer Duo 20M* junto con una turbomolecular *Edwards STP-451*.

Sistema para DMFIR: láser de excitación y de disociación

Para llevar a cabo la DMFIR-2f de SiF_4 se utilizan dos láseres pulsados TEA de CO_2, desarrollados en CITEDEF. Como se observa en la figura 4.1 uno de ellos se denomina *láser de excitación* y el otro, *láser de disociación*. El primero se sintoniza en la banda 9P, ya que es la banda que se superpone con el espectro de absorción del SiF_4 (ver apéndice A). El de disociación, por otro lado, se suele sintonizar a longitudes de onda más largas (banda 10R o 10P) para aprovechar la anarmonicidad, en la absorción, de las moléculas excitadas.

La excitación del medio activo en estos láseres es una descarga del orden de 30 kV entre dos electrodos de aluminio. El disparo de dicha descarga eléctrica se realiza con un "interruptor de alta tensión"denominado válvula Thyratron, la cual se acciona también con un pulso eléctrico. Es así que se puede determinar el momento de disparo del pulso láser IR con el sistema de sincronización.

El arreglo óptico para guiar los haces[1] IR hacia la cámara de vacío consiste en espejos de cobre, bañados en oro, y un separador de haz de ZnSe, en donde se combinan de forma colineal el láser de excitación y el de disociación. Previo a la cámara, que cuenta con

[1] El arreglo completo no se muestra en la figura, para no sobrecargar el esquema.

ventanas de KCl para transmitir IR, los láseres se enfocan con una lente de ZnSe de 20 cm de distancia focal. Por último, señalamos que la fluencia de estos láseres se manipula con atenuadores de CaF_2, los cuales se muestran en la figura 4.1.

Sistema de ionización

El sistema de ionización es un láser pulsado de Nd:YAG en su cuarta armónica, $\lambda = 266$ nm. Este láser es el mismo que se utilizó para la caracterización del sistema TOF-MS del capítulo anterior. La radiación UV se enfoca en la cámara de vacío con una lente de cuarzo de 20 cm de distancia focal. La energía del láser se mantiene en un rango entre 2-4 mJ y dicha energía se controla con el retardo del Q-Switch. Una descripción más completa de las características del láser se hace en el apéndice B.

En la figura 4.2 se observa una fotografía del dispositivo experimental para los experimentos de DMFIR en un jet de SiF_4. En la imagen de la derecha se muestra el arreglo óptico para el guiado de los haces IR. A la izquierda el sistema de espectrometría de masas, también se esquematizan el camino que recorren los láseres IR y el láser UV.

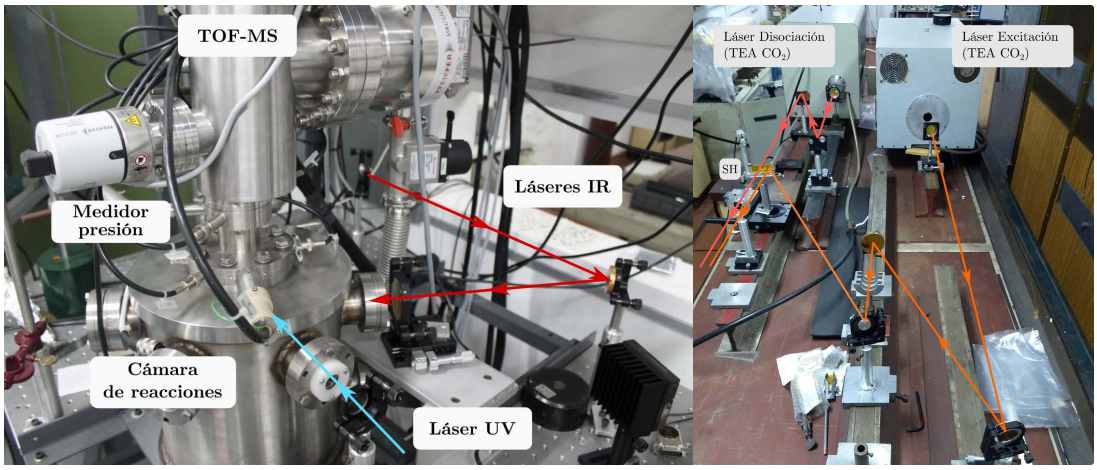

Figura 4.2: Fotografía del arreglo experimental armado para estudiar la DMFIR en un jet de SiF_4. A la izquierda se observa el espectrómetro de masas por tiempo de vuelo, junto con un esquema del camino óptico de los haces. A la derecha se muestran los láseres TEA de CO_2 utilizados para los experimentos, junto con el arreglo óptico para guiarlos hacia la cámara de reacciones.

Adquisición de señales

Una vez hecha la ionización, los iones se analizan con el espectrómetro TOF *Kore Technology*. La señal eléctrica a la salida del multiplicador de iones se analiza, en una ventana de 50 μs, con un osciloscopio Tektronix DPO-7104 de 1 GHz y 10 GSa/s. También se monitorean las señales de los tres fotosensores dispuestos: dos photondrags para detectar los pulsos IR y el fotodiodo para el pulso UV.

Sistema de sincronización

La sincronización de todos los subsistemas descriptos anteriormente se hace con una unidad de retardo *BNC-525*. Este instrumento funciona como la base de tiempos de referencia para sincronizar la inyección de muestra, disparo de los láseres y el momento de adquisición de señales. Cuenta con un total de ocho salidas para señales TTL, los retardos entre ellas se pueden controlar con una resolución de 250 ps y con un jitter de 50 ps RMS [Mana]. También es posible controlar la frecuencia de repetición para dichas señales de disparo.

En la figura 4.3 se muestra un esquema típico de cómo son los retardos para los distintos elementos del dispositivo experimental. De este esquema hay dos dinámicas en cuanto a sus tiempos características: una lenta, que corresponde a la inyección de muestra con un $\tau \sim 4$ ms, y la que refiere a la irradiación con $\tau \sim 20$ μs. La inyección de muestra y el disparo del láser UV se operan a una frecuencia de 2 Hz, mientras que los láseres IR a una de 1 Hz. Utilizamos este modo de adquirir espectros en forma alternada para poder determinar la cantidad de muestra, mediante los espectros irradiados solamente con el láser UV.

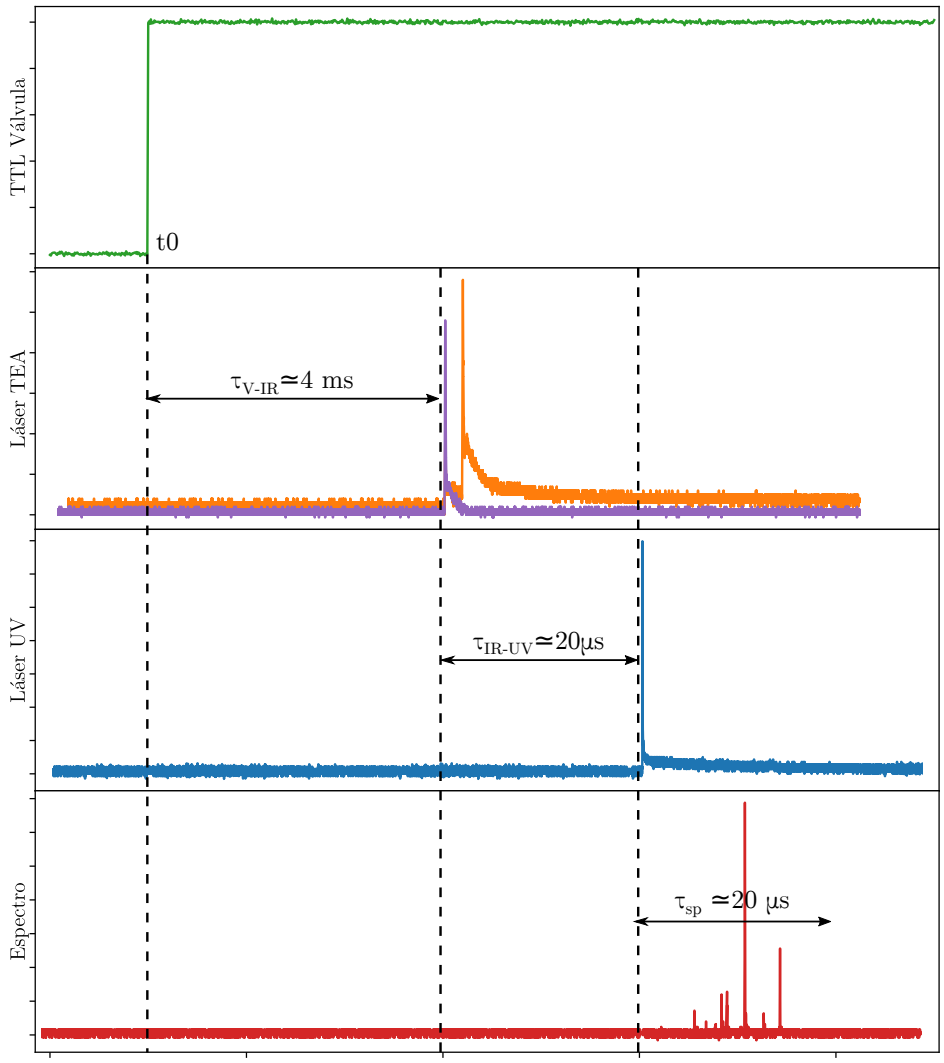

Figura 4.3: Esquema de retardos para el dispositivo experimental DMFIR-2f.

Discusión sobre TOF y DMFIR

En líneas generales, disponemos el sistema de espectrometría TOF para caracterizar la técnica de DMFIR en un jet molecular de SiF_4. En particular, esto significa estudiar la probabilidad de disociación, debido a la absorción de fotones IR, de la reacción

$$SiF_4 \xrightarrow{h\nu_{IR}} SiF_3 + F \tag{4.1}$$

Esta última reacción ocurre para todas las especies isotópicas; la probabilidad de disociación la denominamos f^j, donde $j = 28, 29, 30$. Considerando que con la resolución del sistema de espectrometría dispuesto es posible distinguir entre masas consecutivas,

nuestra finalidad es estudiar f^j para las distintas especies isotópicas.

El esquema ideal para determinar f^j consiste en analizar la intensidad de pico $\mathrm{I}_{\mathrm{SiF_4}}$ y establecer el cociente entre dos situaciones de irradiación: IR+UV y UV. Cabe hacer la aclaración de que la denominada IR+UV corresponde a los espectros de masas propios de los experimentos de DMFIR, donde irradiamos primero con un láser IR para inducir la disociación y luego con el láser UV para analizar la muestra. La que denominamos UV hace referencia al espectro de masas que se obtiene por irradiar el jet molecular solamente con el láser UV, con la consecuente ionización y fragmentación a la que hicimos mención en 3.5. Por último, es necesario enfatizar que en ambas situaciones siempre está presente la ionización con el láser UV, que es el que utilizamos para la "analítica" del proceso DMFIR.

Para clarificar esto último hacemos ahora un repaso de cada situación: cuando se irradia solamente con el láser UV se tiene un espectro donde

$$I^{UV}_{\mathrm{SiF_4}} = K p^{\mathrm{SiF_4^+}}_{\mathrm{SiF_4}} [\mathrm{SiF_4}] \tag{4.2}$$

En esta última expresión no hacemos distinción explícita entre las especies isotópicas, dado que el proceso MPI no resonante no es selectivo isotópicamente. Ahora, cuando se irradia con el láser IR y el UV, es necesario tener en cuenta la disociación del primero, y que la cantidad de $\mathrm{SiF_4}$ a ionizar es la fracción remanente.

$$I^{IR+UV}_{\mathrm{SiF_4}} = K p^{\mathrm{SiF_4^+}}_{\mathrm{SiF_4}} (1 - f^j)[\mathrm{SiF_4}] \tag{4.3}$$

El cociente de $I_{\mathrm{SiF_4}}$ para ambas situaciones nos permite calcular la probabilidad de disociación,

$$f^j = 1 - \frac{I^{IR+UV}_{\mathrm{SiF_4}}}{I^{UV}_{\mathrm{SiF_4}}} \tag{4.4}$$

Debido a la fragmentación que genera el láser UV, es necesario hacer modificaciones al análisis planteado para estimar f^j pero la idea detrás de su estimación es análoga. De esto en particular se hace una explicación más profunda en la siguiente sección.

4.2. Estimadores de disociación y selectividad

En la sección 3.5 se realizó un análisis de los espectros de masas de $\mathrm{SiF_4}$ cuando se irradia con el láser UV. Encontramos, en dichos espectros, que ocurre tanto una ionización

como una fragmentación de la molécula. El espectro, en particular, cuenta con los radicales ionizados de tipo ${}^{j}\mathrm{SiF}_l^+$ como se detalla en la ecuación 4.5. Un punto a recordar es que no se observa el ion padre, SiF_4^+, en los espectros de masas. No obstante, decidimos tomar como estimador de $[\mathrm{SiF}_4]$ a la amplitud del pico correspondiente al ion SiF^+, como se detalló también en la sección 3.5.1.

$$\mathrm{SiF}_4 \xrightarrow{h\nu_{UV}} \begin{cases} \mathrm{SiF}_3^+ + \mathrm{F} + e^- \\ \mathrm{SiF}_2^+ + 2\mathrm{F} + e^- \\ \mathrm{SiF}^+ + 3\mathrm{F} + e^- \\ \mathrm{Si}^+ + 4\mathrm{F} + e^- \end{cases} \tag{4.5}$$

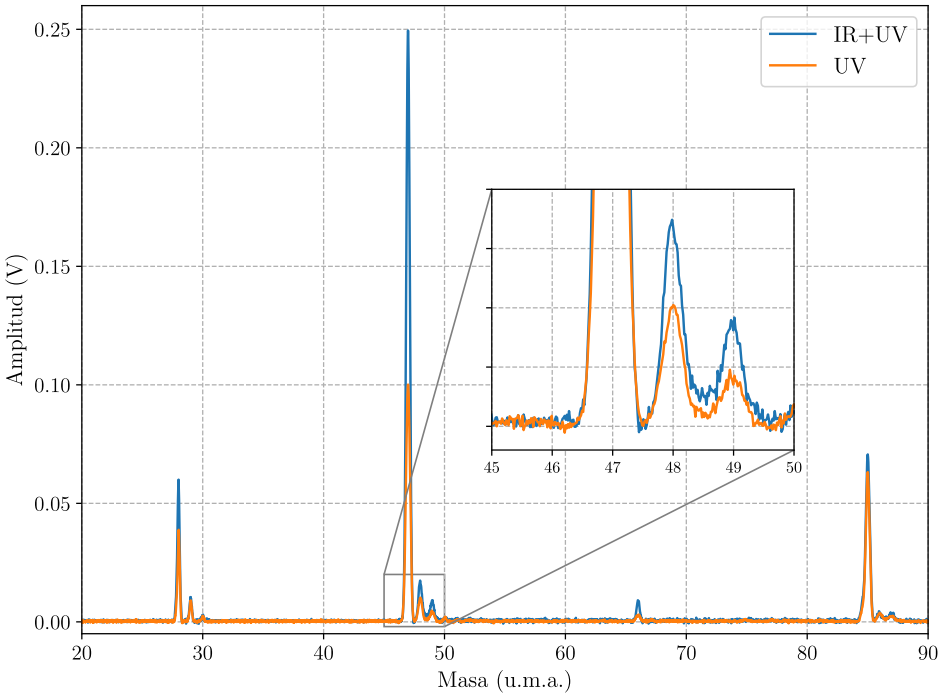

Figura 4.4: Espectro de masas de SiF_4. La curva azul corresponde a irradiar el jet molecular con los láseres IR y UV. El espectro, en naranja, solo con el láser UV.

Con base en estos resultados, decidimos hacer una comparación de los espectros de SiF_4 para dos situaciones de irradiación: UV e IR+UV. La primera ellas es la descripta en 3.5, con los resultados ya detallados. En la segunda se utiliza el dispositivo experimental

de la figura 4.1, pero con un único láser TEA de CO_2[2], con un retardo entre IR y UV de 20 μs. La fluencia del láser IR era $\Phi = 100$ J/cm^2 mientras que el láser UV tenía una energía $E_{UV} = 3$ mJ. Los espectros de masa para las dos situaciones se muestran en la figura 4.4. Como puede observarse, las especies SiF_j en el espectro IR+UV aumentan su valor de pico en comparación con el espectro UV.

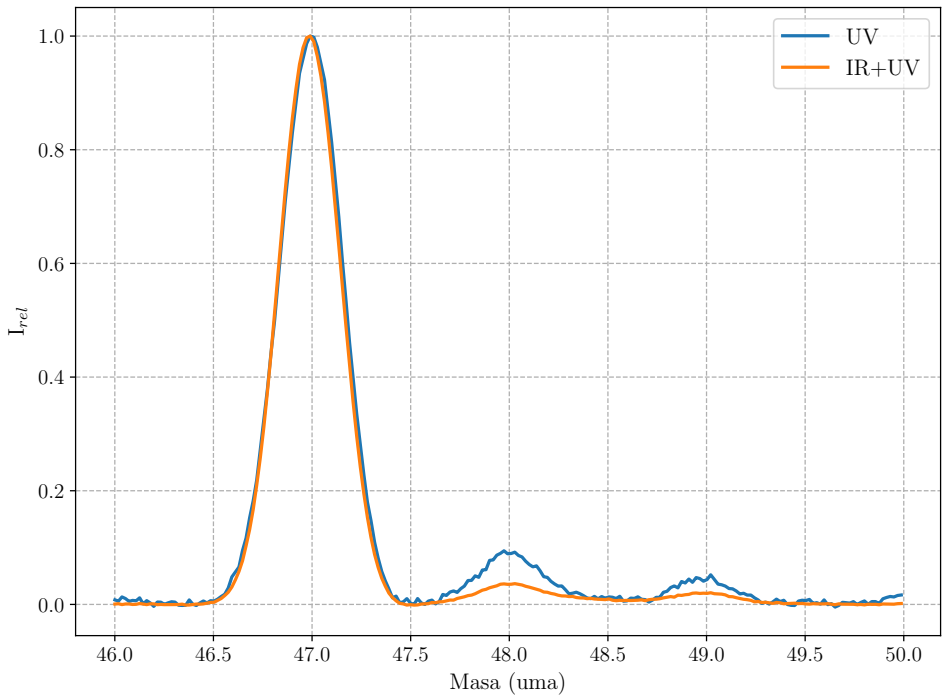

Figura 4.5: Espectro de masas normalizado de SiF_4. La curva azul responde al espectro de masas obtenido con la irradiación del láser UV, en la curva naranja se irradia con IR+UV.

Teniendo en cuenta los espectros observados, es preciso establecer una descripción de este aumento en la amplitud del espectro de masas. Cuando se irradia la muestra con el láser IR, existe una probabilidad f de que el SiF_4 se disocie en los radicales SiF_3 y F. La cantidad de SiF_3 generado es

$$[SiF_3] = f[SiF_4] \tag{4.6}$$

Por lo tanto, una vez que se irradia con el láser IR, el jet molecular cuenta con dos especies moleculares: SiF_4 y SiF_3. Otro punto a resaltar es que el patrón de fragmentación, que genera el láser UV, presenta los mismos radicales ionizados.

[2] La utilización de un solo láser en esta experiencia responde a fines descriptivos.

$$\mathrm{SiF_4} \xrightarrow{nh\nu_{UV}} \begin{cases} \mathrm{SiF_3^+} + \mathrm{F} + e^- \\ \mathrm{SiF_2^+} + 2\mathrm{F} + e^- \\ \mathrm{SiF^+} + 3\mathrm{F} + e^- \\ \mathrm{Si^+} + 4\mathrm{F} + e^- \end{cases} \qquad \mathrm{SiF_3} \xrightarrow{nh\nu_{UV}} \begin{cases} \mathrm{SiF_3^+} + e^- \\ \mathrm{SiF_2^+} + \mathrm{F} + e^- \\ \mathrm{SiF^+} + 2\mathrm{F} + e^- \\ \mathrm{Si^+} + 3\mathrm{F} + e^- \end{cases} \tag{4.7}$$

Cabe mencionar que la amplitud de los radicales ionizados es mucho mayor para el espectro de $\mathrm{SiF_3}$. Este indicio nos hace suponer que la probabilidad de ionización UV es mayor para la molécula de $\mathrm{SiF_3}$ que para el $\mathrm{SiF_4}$. En el apéndice D se hace un análisis desde el punto de vista energético, para explicar este resultado.

Un último punto a destacar es la selectividad isotópica de dicha disociación. En la figura 4.5 se presentan los mismos espectros IR+UV y UV, pero normalizados a la amplitud de pico del ion $^{28}\mathrm{SiF^+}$. Mientras las especies isotópicas del espectro UV tienen la abundancia natural, en el espectro IR+UV (curva naranja) dicha abundancia se ve reducida drásticamente.

El ion que tomamos como referencia es el $\mathrm{SiF^+}$, cuya masa es de 47 uma, y sobre el cual hacemos el análisis siguiente. En forma análoga a lo que hicimos con la expresión de I_{47}^{UV}, hacemos eso mismo pero teniendo en cuenta al láser IR y al UV. La expresión para la cantidad de SiF generado es

$$I_{47}^{IR+UV} = \underbrace{\mathrm{Kp}_{\mathrm{SiF_3}}^{\mathrm{SiF^+}} f^{28}[\mathrm{SiF_4}]}_{\mathrm{DMFIR}} + \underbrace{\mathrm{Kp}_{\mathrm{SiF_4}}^{\mathrm{SiF^+}}(1-f^{28})[\mathrm{SiF_4}]}_{\mathrm{UV}} \tag{4.8}$$

donde p es la probabilidad de ionización para $\mathrm{SiF_3}$ y $\mathrm{SiF_4}$, K es una constante instrumental y f^{28} es la probabilidad de disociación. Respecto de esto último es válido hacer una aclaración de cuando se hizo mención a f en 4.6, donde no se indicó que dicha probabilidad es función del isótopo que se irradia $f = \{f^{28}, f^{29}, f^{30}\}$. La ecuación 4.8 la podemos reescribir de la siguiente forma,

$$I_{47}^{IR} = \mathrm{Kp}_{\mathrm{SiF_4}}^{\mathrm{SiF^+}}\{(q-1)f^{28}+1\}[\mathrm{SiF_4}] \tag{4.9}$$

donde hemos definido el cociente entre probabilidad de ionización, $q = \mathrm{p}_{\mathrm{SiF_3}}^{\mathrm{SiF^+}}/\mathrm{p}_{\mathrm{SiF_4}}^{\mathrm{SiF^+}}$.A partir de los espectros de masas analizados, podemos afirmar que $q \gg 1$. Esto fue mencionado

anteriormente, respecto de las respectivas probabilidades de ionización de las especies SiF_3 y SiF_4. Un análisis desde el punto de vista energético se hace en el apéndice D.

Hacemos ahora un cociente entre la cantidad de iones $^{28}SiF^+$ en las situaciones IR y UV para obtener,

$$\alpha_{47} = \frac{I_{47}^{IR+UV}}{I_{47}^{uv}} - 1 = (q-1)f^{28} \tag{4.10}$$

Esta cantidad (α_{47}) es proporcional a la probabilidad de disociación y por tal motivo lo usamos como estimador de f^{28}. Más aún, este estimador es extensible a las otras especies isotópicas y por lo tanto tenemos

$$\alpha_j = \begin{cases} \alpha_{47} = (q-1)f^{28} \\ \alpha_{48} = (q-1)f^{29} \\ \alpha_{49} = (q-1)f^{30} \end{cases} \tag{4.11}$$

Los procesos de separación isotópica tienen dos propiedades características: una es el grado de producción de la especie isotópica de interés. Para nuestro caso α_j actúa como el estimador de producción del proceso de DMFIR-2f. La otra propiedad es el grado de selectividad en la disociación y en tal sentido, definimos el estimador β_k

$$\beta_k = \begin{cases} \beta_{29} = \frac{\alpha_{47}}{\alpha_{48}} = \frac{^{28}f}{^{29}f} \\ \beta_{30} = \frac{\alpha_{47}}{\alpha_{49}} = \frac{^{28}f}{^{30}f} \end{cases} \tag{4.12}$$

Estos estimadores son los que caracterizaremos a lo largo del presente capítulo. En particular parametrizamos los estimadores, α_y y β_k, en función de la fluencia de los láseres (Φ_E, Φ_D) y de la longitud de onda (ν_E, ν_D).

4.3. Sincronización temporal

La presente sección tiene como objetivo mostrar los resultados de la caracterización del dispositivo experimental de la figura 4.1. Particular énfasis ponemos en parametrizar el retardo entre los láseres IR-UV e IR-IR. La dinámica temporal que corresponde al jet molecular se analizó en la sección 3.4.

4.3.1. Retardo láser de ionización

El sistema de análisis de la DMFIR-2f es, en esencia, el espectrómetro de masas TOF. Una vez que se dispara el láser de ionización, se generan iones en el jet molecular y estos son los que viajan a lo largo del TOF. Luego de impactar sobre el detector de iones, se genera la señal eléctrica del espectro de masas. Podemos resumir entonces que el 'trigger' para hacer el análisis de la DMFIR-2f es el instante que aparece el láser UV o de ionización.

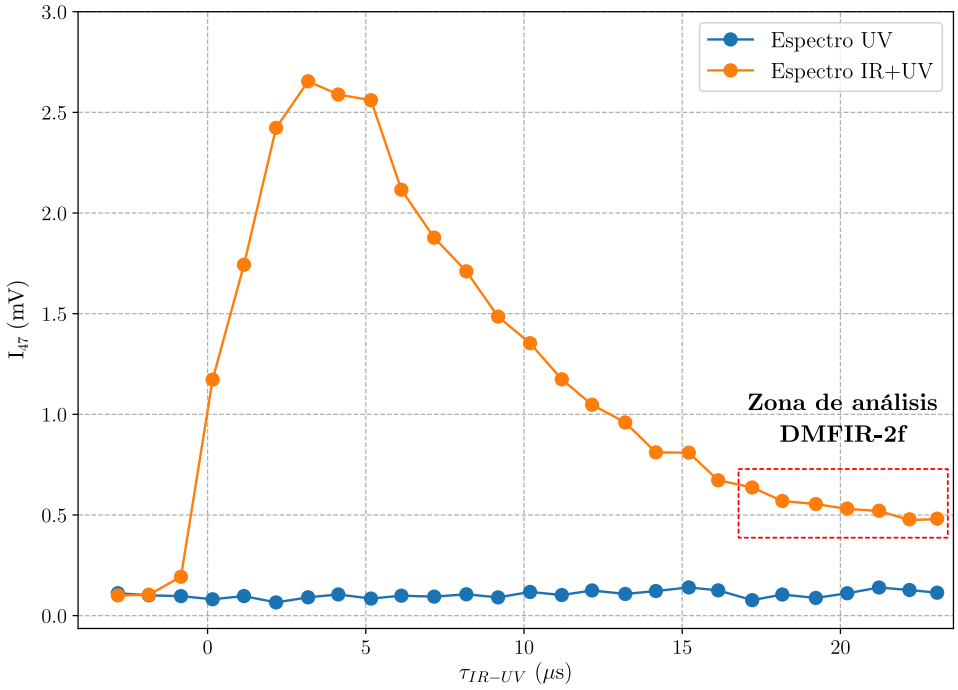

Figura 4.6: Amplitud de $^{28}SiF^{+}$ como función de τ_{UV-IR}. La curva naranaj pertenece a los espectros IR+UV, la curva azul a los espectros UV.

Procedemos entonces a analizar I_{47}, amplitud del ion $^{28}SiF^{+}$, como función del retardo entre el láser UV y los láseres IR. Se realizan entonces mediciones de espectros de masas, para diferentes tiempos de inicio del láser UV mientras que el láser IR se mantiene fijo. Para cada retardo se hacen adquisiciones de 50 espectros, alternando entre UV e IR+UV, y de cada uno se calcula I_{47}. En la figura 4.6 se observa I_{47} como función del retardo para las dos situaciones: IR+UV (curva Naranja) y UV (curva Azul). Cabe aclarar que se define $\tau_{IR-Uv} = \tau_{UV}$ - τ_{IR}, retardos positivos significan que se irradia primero con el láser IR.

Se observa que I_{47} permanece constante para el espectro UV; lo único que puede afectar

en este caso es la velocidad del jet, pero dicha dinámica está en el orden de $\tau \sim$ ms. Para el caso de I_{47}^{IR}, primero se evidencia un aumento para retardos positivos, lo cual es coherente por lo expuesto en la figura 4.4. Luego sigue un decaimiento con un tiempo característico $\tau \simeq 10$ μs.

Como se explicó anteriormente, I_{47}^{IR} tiene una contribución propia del láser UV y otra por la secuencia IR+UV. El 'bias' que se observa en la curva naranja, para τ_{UV-IR} >0, es precisamente el valor I_{47}^{UV}. El decaimiento de la señal I_{47}^{IR} es consecuencia de que la muestra disociada se mueve con la velocidad del jet y por lo tanto la cantidad ionizada es función del retardo con el láser UV. En el caso extremo de un láser de UV muy retrasado, la muestra disociada no aparece y se recupera el valor de 'bias'.

Otra consecuencia de la parametrización en función de τ_{UV-IR}, es que podemos definir una zona de trabajo para los experimentos de DMFIR-2f. Por lo expuesto en la sección 4.2 es necesario contar con $I_j^{IR/UV}$, con j = {47, 48, 49}, para estimar la probabilidad de disociación y la selectividad isotópica. Por lo tanto, el sistema de adquisición tiene que tener el rango suficiente para resolver la amplitud de pico de las especies isotópicas en los espectros UV e IR+UV. Este compromiso en la resolución vertical del osciloscopio supone definir como zona de trabajo a la que se muestra en el recuadro rojo de la figura 4.6, donde $\tau_{UV-IR} \simeq$ **20** μ**s**.

4.3.2. Retardo IR-IR

Uno de los parámetros de control del sistema de DMFIR-2f es el retardo entre los láseres TEA de CO_2. Como se explicó anteriormente, la disociación por preexcitación es un proceso secuencial: primero se realiza una excitación con longitud de onda resonante con ν_3 y luego se irradia con una longitud de onda desintonizada hacia el rojo. Un primer análisis realizado, consiste en caracterizar el estimador α_{47} como función del retardo entre láseres. Dicho retardo lo controlamos con la unidad de retardos BNC-575 a partir de determinar el disparo de los láseres IR, en nuestro caso, se mantiene fijo temporalmente el pulso de excitación y controlamos el retardo del de disociación.

La figura 4.7 muestra los tiempos de aparición de los pulsos láser IR; estos fueron determinados a partir de la señal eléctrica de los photondrags. El escalonado de los tiempos indica que el sistema responde a los valores prefijados con la unidad de retardos. Aunque,

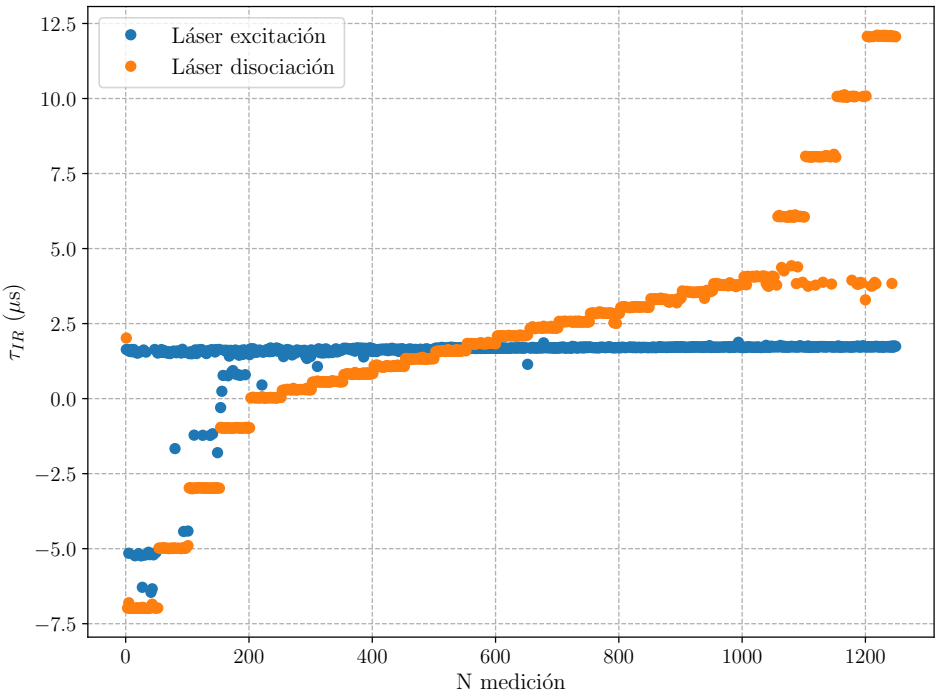

Figura 4.7: Retardos entre láseres de excitación y disociación. Los puntos azules corresponden al tiempo de aparición del pulso de excitación, y los naranjas, al de disociación.

cuando se dispone una separación temporal entre láseres superior a 5 μs tiende a haber un autodisparo entre ellos y la aparición del pulso no responde a lo fijado con la unidad de retardo. No obstante, este rango acotado no supone un problema para la dinámica a estudiar; esto último queda justificado con base en los resultados de la parametrización de α_{47} como función del retardo entre láseres IR.

La siguiente parametrización que hacemos es la del estimador α_{47} como función del retardo. En tal sentido, adoptamos ahora la siguiente definición para la separación temporal entre pulsos IR:

$$\tau_{IR-IR} = \tau_D - \tau_E \tag{4.13}$$

esto significa que en los retardos positivos aparece primero el pulso de excitación. Procedemos ahora a estudiar el estimador α_{47} en función τ_{IR-IR}, que se muestra en la figura 4.8. Para esta experiencia se sintoniza $\nu_E = 1031.5$ cm^{-1} y $\nu_D = 983$ cm^{-1}, la fluencia del láser de excitación $\Phi_e \simeq$100 J/cm^2 mientras que $\Phi_D \simeq$ 120-250 J/cm^2.

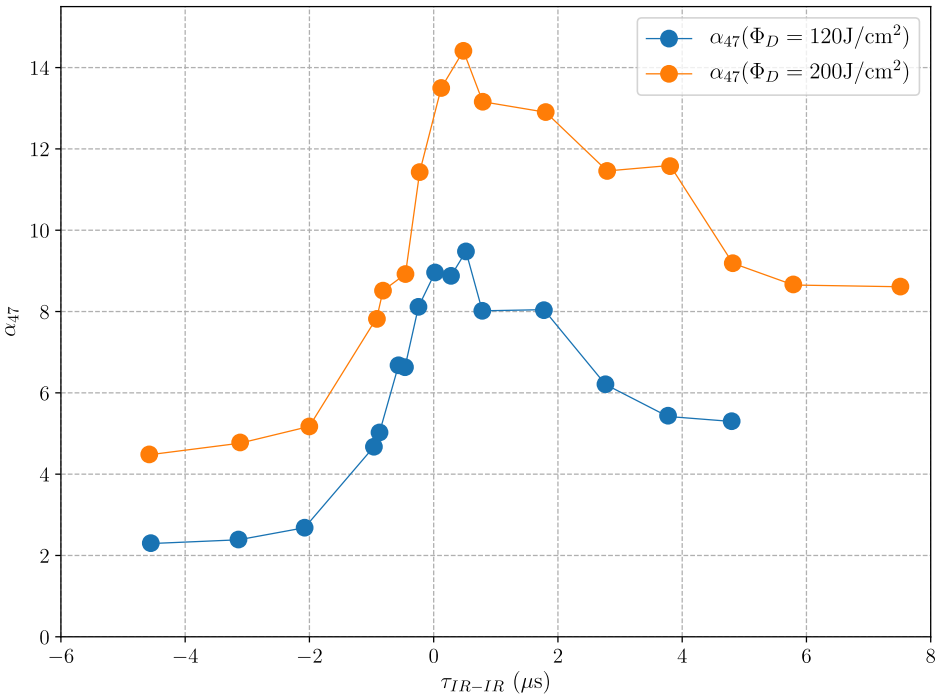

Figura 4.8: Estimador α_{47} en función del retardo entre los láseres de excitación y disociación. La curva azul se realizó con una ($\Phi_D \simeq 120$ J/cm^2) y la naranja con ($\Phi_D \simeq 250$ J/cm^2), en ambos casos $\Phi_e \simeq$100 J/cm^2.

A partir de la figura 4.8 se observa que ambas curvas tienen un comportamiento asimétrico, ya que el crecimiento de la señal es más rápido que el decaimiento. En el primer caso parece primar la yuxtaposición temporal entre los láseres cuyas dispersiones en los tiempos de aparición son $\delta t \simeq 500$ ns.

El decaimiento de α_{47} se analiza en la figura 4.9, donde se realiza una regresión para estimar la tasa de variación; en este caso, se propone que $\alpha_{47} \propto e^{-t/\tau}$. Para dicha minimización encontramos que el tiempo característico es $\tau = (7.8 \pm 1.0)\mu$s. El modelo propuesto de decaimiento está basado en que toda excitación tiene un tiempo característico de coherencia que en principio podemos referir a múltiples efectos: presión, doppler, fluorescencia y tiempo de tránsito.

$$\tau = \tau_{pr} + \tau_{dp} + \tau_{fluo} + \tau_{tr} \tag{4.14}$$

Si consideramos que estamos en presencia de un jet molecular a muy baja presión podemos entonces despreciar el tiempo entre colisiones, que es el que denominamos τ_{pr}.

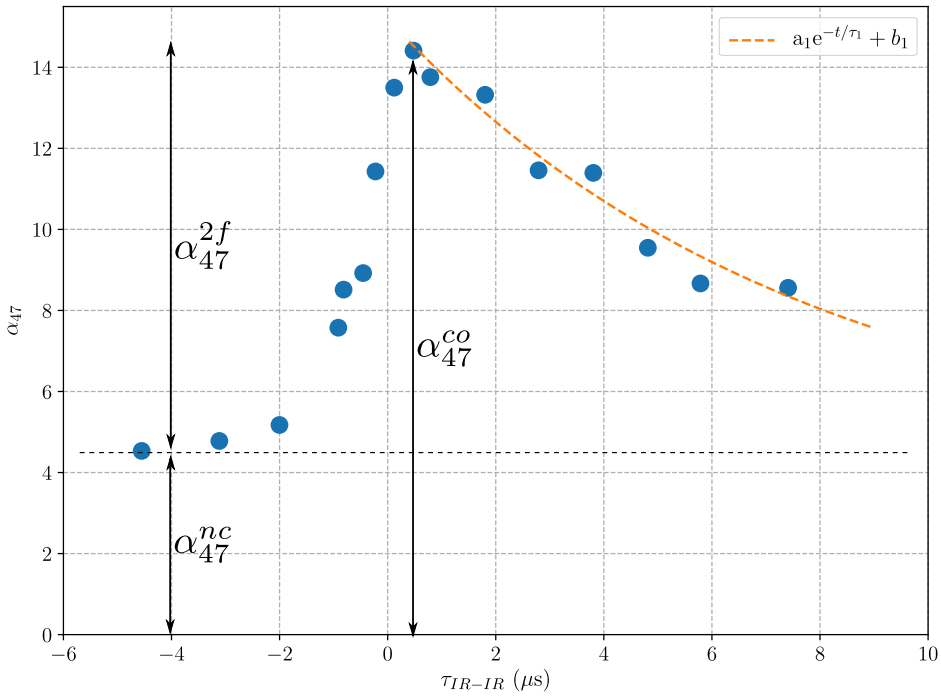

Figura 4.9: Regresión exponencial sobre los valores de α_{47} medidos con un $\Phi_D \simeq 250$ J/cm^2. En naranja se muestra la regresión para el crecimiento, y en amarillo, para el decaimiento.

También podemos despreciar τ_{dp} porque estamos en presencia de un jet con una $T_{eff} <$ 30 K. Respecto de τ_{fluo}, debemos mencionar que, para niveles vibracionales, un valor característico es $\tau \sim 10$ μs, que está en el orden de magnitud del que determinamos en 4.9. Lo mismo ocurre para el tiempo de tránsito del jet molecular. Una estimación se puede hacer a partir de considerar el tamaño del haz de disociación $2\omega_D \simeq 300$ μm y una velocidad $v \simeq 50$ m/s, se obtiene entonces $\tau = 6$ μs. Concluimos que el decaimiento de α_{47} es una convolución entres τ_{tr} y τ_{fluo}.

4.3.3. Cooperativo, no cooperativo y 2f

Otra definición que hacemos es respecto del significado de α_{47}, en base a los resultados de la figura 4.9. Una primera categoría la establecemos entre las situaciones cooperativo y co cooperativo: la primera corresponde a un $\tau_{IR-IR} > 0$ y la segunda a $\tau_{IR-IR} < 0$. Esta definición está basada en que, para los retardos positivos, el primer pulso que aparece es el de excitación, seguido del de disociación; los láseres aquí actúan cooperativamente para

la excitación vibracional. Primero es la irradiación con el láser resonante con el espectro de absorción y luego el láser de disociación con una longitud de onda mayor. No obstante, este estimador también engloba la disociación de cada láser por separado y por lo tanto,

$$\alpha_{47}^{co} \rightsquigarrow \alpha_{47}^{2f} + \alpha_{47}^{B} + \alpha_{47}^{D} \tag{4.15}$$

En la situación no cooperativa el esquema de preexcitación y luego una disociación no existe, por la inversión temporal y de los pulsos. Por lo tanto, α_{47}^{nc} incluye solamente a la disociación de cada láser por separado,

$$\alpha_{47}^{nc} \rightsquigarrow \alpha_{47}^{B} + \alpha_{47}^{D} \tag{4.16}$$

A partir de restar estas ecuaciones es que se obtiene α_{47}^{2f},

$$\alpha_{47}^{2f} = \alpha_{47}^{co} - \alpha_{47}^{nc} \tag{4.17}$$

En forma análoga, el estimador de selectividad, β_{30}, lo determinamos mediante las restas entre los estimadores cooperativos y los no cooperativos.

$$\beta_{30}^{2f} = \frac{\alpha_{47}}{\alpha_{49}} = \frac{\alpha_{47}^{co} - \alpha_{47}^{nc}}{\alpha_{49}^{co} - \alpha_{49}^{nc}} \tag{4.18}$$

Esta discriminación temporal para los estimadores nos sirve para definir el esquema a seguir para las mediciones de DMFIR-2f. Un primer punto a considerar es realizar mediciones alternadas de espectros irradiados con UV y luego IR+UV, para poder normalizar la amplitud de pico del ion SiF^+ y calcular los estimadores α_j con j = 47, 48, 49. Sumado a esto, es necesario hacer las mediciones de IR+UV en los modos cooperativo y no cooperativo, para luego poder obtener α_j^{2f}.

Disponemos entonces los retardos y números de mediciones para cada situación, que se detallan en la tabla 4.1. Además, en la figura 4.10 se muestra τ_{IR-IR} a lo largo de un experimento de DMFIR-2f, dichos retardos se determinaron con la señal eléctrica de los photondrags. A partir de este análisis es que se hace la discriminación entre los distintos espectros (UV, Coop, No Coop) y luego se procede a estudiar la amplitud del ion SiF^+.

Situación	τ_{IR-IR} (μs)	N espectros
UV	–	400
Cooperativo	$\simeq$ 2 μs	200
No cooperativo	$\simeq$ -4 μs	200

Tabla 4.1: Esquema de mediciones y retardos temporales dispuestos para los experimentos de DMFIR-2f.

4.4. Caracterización de la DMFIR 2f

En la siguiente sección se aborda la parametrización de la DMFIR-2f. Una primera sección muestra la dependencia de α_{47} y β_{30}, en términos de la fluencia de los láseres de excitación (Φ_E) y disociación (Φ_D). Estos mismos estimadores luego son evaluados en función de la longitud de onda ν_E y ν_D.

4.4.1. Parametrización en términos de Φ

Caracterización de α_{47}

En la presente sección se hace referencia a la caracterización hecha sobre el estimador α_{47} en términos de la fluencia de Φ_E y Φ_D. Cabe destacar que hacemos referencia a α_{47} a secas, para referirnos al estimador α_{417}^{2f}. A lo largo de estos experimentos el láser de disociación lo sintonizamos en $\nu_D = 983$ cm^{-1}, línea 10R(32) del láser TEA de CO_2. En cada una de las mediciones respetamos el número de muestras del esquema descripto en la tabla 4.1.

Una primera caracterización que hacemos es en función de Φ_E, para dichas medidas establecemos una $\Phi_D = 200$ J/cm^2. En la figura 4.11 se muestran los valores que toma α_{47} como función de Φ_E y para distintas ν_E. También se muestra en la figura la regresión por una ley de potencias hecha para las distintas ν_E.

Como se explicó anteriormente, α_{47} es un estimador proporcional a f^{28} es decir, a la probabilidad de disociación del isótopo $^{28}SiF_4$. Se observa que dicho estimador tiene un crecimiento monótono con Φ_E y un comportamiento tipo ley de potencias, $\alpha_{47} \propto \Phi^b$. El valor promedio del exponente para las ν_E de la figura es $\langle b \rangle = 0.7$. No obstante, existen

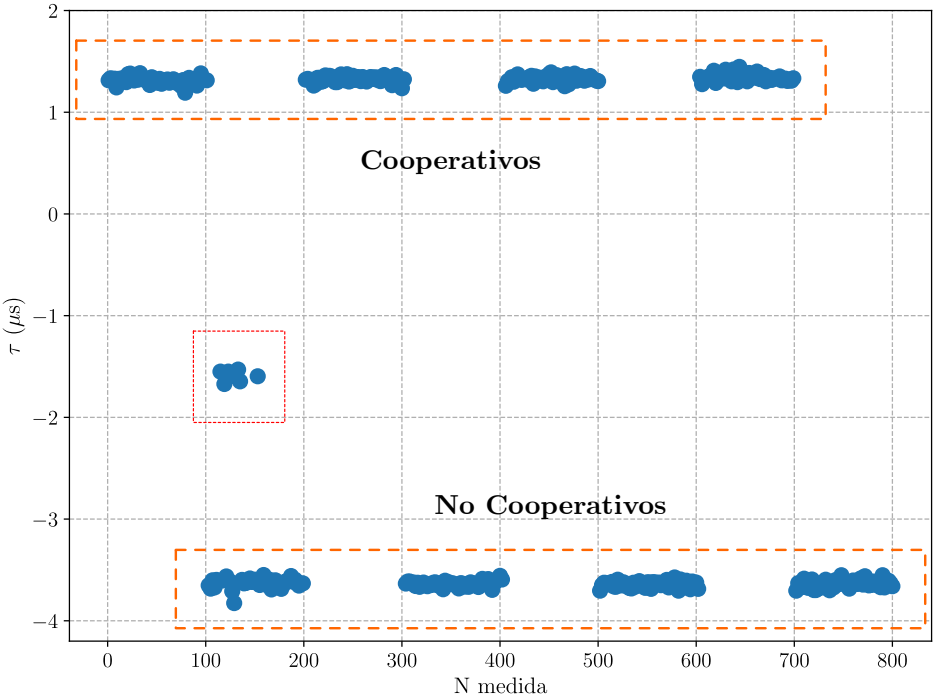

Figura 4.10: Retardo entre los láseres IR en un experimento de DMFIR-2f. Cuando el retardo es positivo, es la situación cooperativa de la DMFIR-2f, si el retardo es negativo es no cooperativo. En el recuadro rojo, los retardos que se descartan.

fluctuaciones en el valor de α_{47} del orden del 30 % para un mismo valor de fluencia del láser; esto dificulta particularmente establecer un comportamiento funcional para el estimador.

Entre las causas que contribuyen a las fluctuaciones destacamos: la fluencia de los láseres y la estadística de detección. Respecto de la fluencia de los láseres existe, por un lado, la del TEA de CO_2, en donde $\delta\Phi/\Phi \simeq 10\,\%$, y la del láser UV cuya variación de energía la estimamos en un $\delta E/E \simeq 20\,\%$. Además, y por las estimaciones de la sección 3.3.1, debemos considerar las fluctuaciones estadísticas de que se trabaja en un régimen de "conteo de iones".

Un último punto a destacar de los resultados de 4.11 es que definimos un esquema para estudiar α_{47} en función de ν_E. Como se puede observar, la fluencia máxima del láser depende de la línea de emisión; en tal sentido, definimos un rango para Φ_E común a cada ν_E. Este rango se muestra en el sombreado gris de la figura y es para fluencias $\Phi_E \sim 50$ J/cm^2.

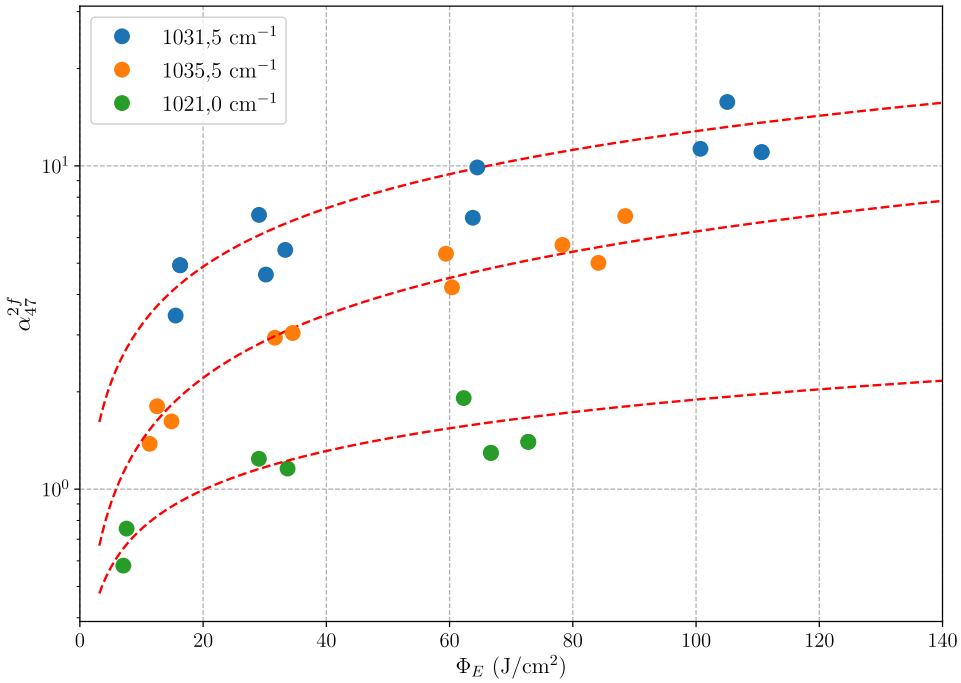

Figura 4.11: Estimador α_{47} como función de Φ_E. El láser de disociación se mantuvo a una fluencia $\Phi \simeq 120$ J/cm^2 y $\nu = 983$ cm^{-1}. En rojo se muestran las regresiones por una ley de potencia.

En forma análoga, procedemos a hacer una caracterización en función de Φ_D. Estas mediciones las realizamos ahora con $\nu_E = 1035{,}5$ cm^{-1} y $\Phi_E = 50$ J/cm^2, el láser de disociación se mantiene en $\nu_D = 983$ cm^{-1}. En la figura 4.12 se observa α_{47} para distintos valores de Φ_D. Junto con los datos experimentales se muestra la regresión por una ley de potencias, con un exponente b = 0,44 ± 0,1. A partir de los exponentes obtenidos para ambos casos, la dependencia de α_{47} con Φ_E presenta un exponente que es casi el doble.

Una observación que surge tanto para Φ_D y Φ_E, es que α_{47} no alcanza una saturación. Esto, por un lado, no nos permite establecer una calibración de α_{47} con la probabilidad de disociación f^{28}; recordemos que son proporcionales[3]. Pero también es ilustrativo de que la Φ de saturación, para el láser de excitación o de disociación, está por encima del rango de valores que se pueden obtener experimentalmente. En tal sentido, la no presencia del ion padre SiF_4^+ es una limitación que también contribuye a la imposibilidad de determinar la

[3] En caso de que hubiera una saturación, el valor límite de α_{47} se corresponde con una probabilidad $f^{28} = 1$

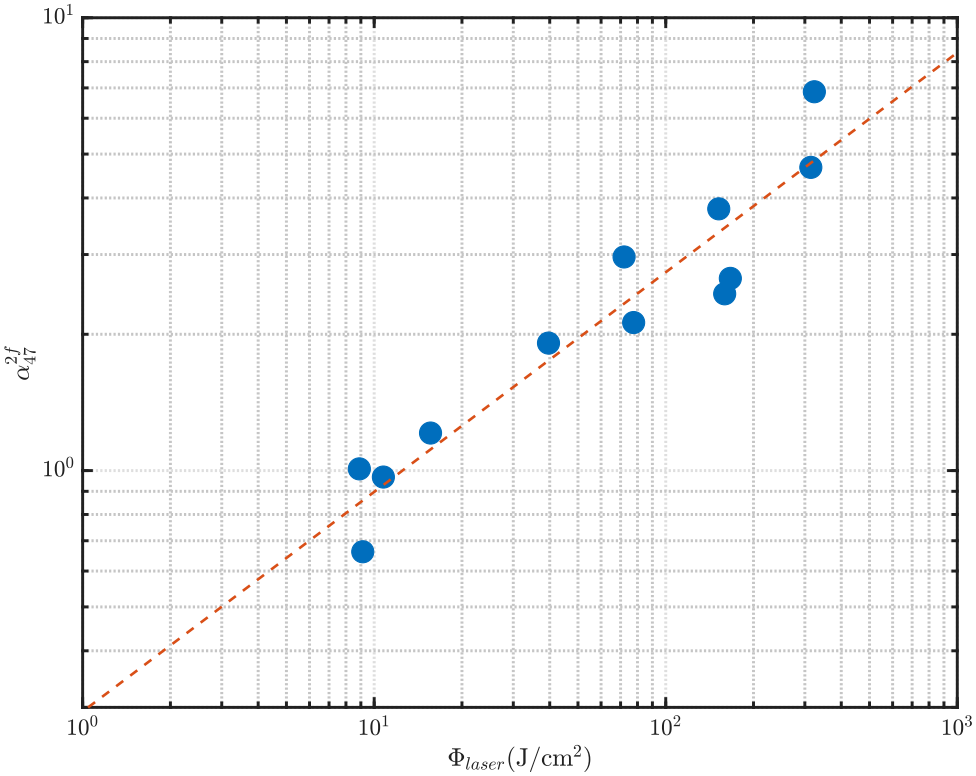

Figura 4.12: Estimador α_{47} en función de Φ_D. El láser de bombeo se sintoniza en $\nu = 1031.5$ cm^{-1} y se mantiene fija $\Phi_E = 50$ J/cm^2. El láser de disociación en $\nu = 983$ cm^{-1}.

cantidad de moléculas disociadas.

Caracterización de β_{30}

Otra de las cantidades de interés de un proceso de separación isotópica, es el grado de selectividad que este alcanza. En el caso de la DMFIR-2f esto significa comparar la probabilidad de disociación de las especies isotópicas. Con base en las definiciones realizadas en la sección 4.2, establecemos dicha comparación con los estimadores β_k.

$$\beta_{29} = \frac{f^{28}}{f^{29}} = \frac{\alpha_{47}}{\alpha_{48}} \qquad \beta_{30} = \frac{f^{28}}{f^{30}} = \frac{\alpha_{47}}{\alpha_{49}} \tag{4.19}$$

Una primera consideración es que elegimos hacer la caracterización únicamente en términos de β_{30}. Este estimador establece una comparación entre la probabilidad de disociación entre las especies isotópicas $^{28}SiF_4$ y $^{30}SiF_4$, $^{28}\nu_3 = 1032$ cm^{-1} y $^{30}\nu_3 = 1015$ cm^{-1}. Dichas especies isotópicas son las que presentan espectros de absorción más separados (

ver *desplazamiento isotópico* en sección 2.1) por lo tanto, es esperable un mayor grado de selectividad respecto de β_{29}. La caracterización que realizamos entonces nos indica el grado de selectividad máximo que es posible obtener con la DMFIR-2f sobre un jet molecular de SiF_4.

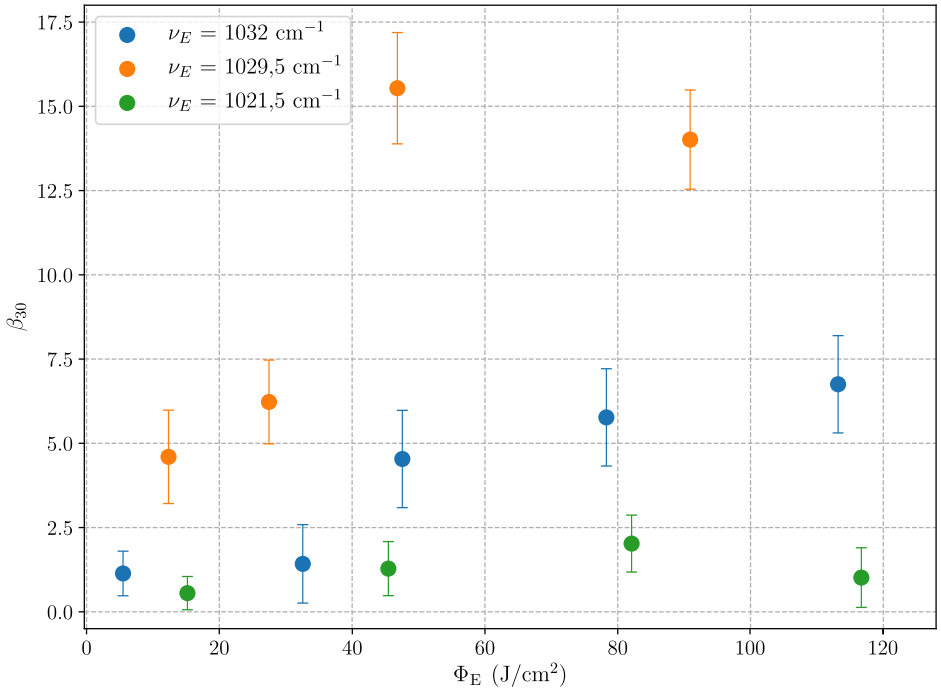

Figura 4.13: Selectividad isotópica β_{30} en función de Φ_E, para distintos valores de ν_E. El láser de disociación se sintoniza en $\nu_D = 983$ cm^{-1} con una $\Phi_D \simeq 180$ J/cm^2.

En la figura 4.13 se observa β_{30} en función de Φ_E y para distintos valores de sintonización de ν_E. Estas mediciones las realizamos con $\nu_D = 983$ cm^{-1} y $\Phi_D \simeq 180$ J/cm^2.

Una primera observación que hacemos a partir de los resultados de la figura 4.13 es el nivel de dispersión que presentan los datos. En la sección anterior se hizo mención a las fluctuaciones (láser IR, láser UV, cantidad de iones) presentes en el estimador α_{47}. Como se detalla en 4.19, β_{30} es el cociente entre α_{47} y α_{49}, y como tal, estas fluctuaciones también influyen en α_{49}. El cociente entre estas cantidades hace que la dispersión de β_{30}, como variable aleatoria, sea mucho mayor que el de los estimadores $\alpha_{47/49}$.

No obstante, es posible establecer un análisis cualitativo de los resultados. Una primera observación está relacionada con el comportamiento como función de Φ_E, para las ν_E en

un entorno de $^{28}\nu_3$ la selectividad isotópica crece con Φ_E. Para el caso de 1029.5 cm^{-1}, β_{30} parece tomar un valor máximo y luego presenta un leve decaimiento. En contraposición, β_{30} prácticamente no varía para las medidas con ν_E =1021.5 cm^{-1}. Para este caso incluso se observa que $\beta_{30} < 1$, lo que implica una mayor disociación de $^{30}SiF_4$.

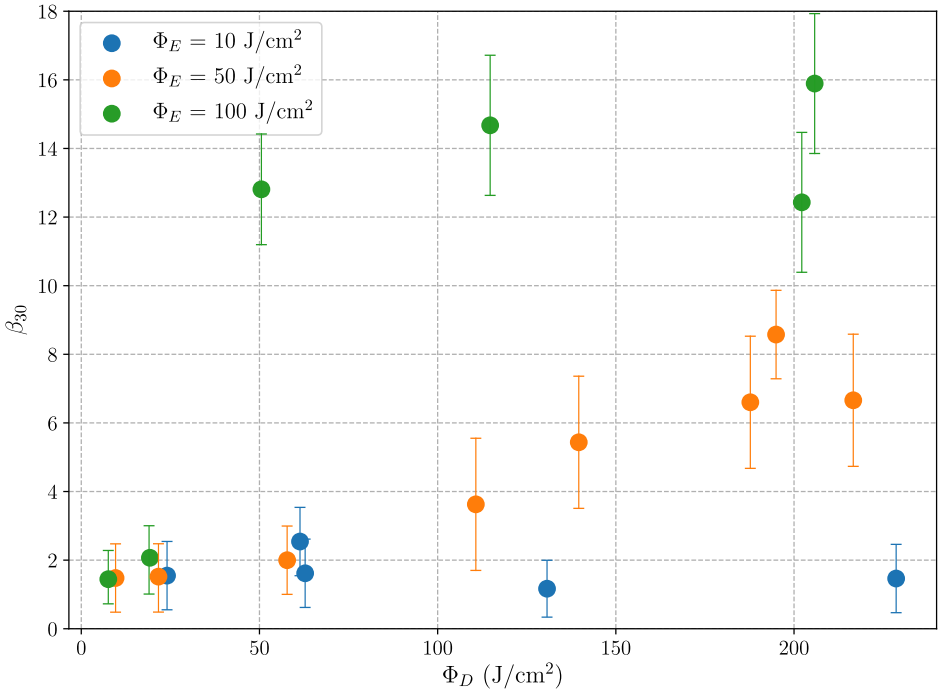

Figura 4.14: Selectividad isotópica como función de Φ_D y para distintos valores de Φ_E. El láser de excitación se sintoniza en ν_E = 1029.5 cm^{-1}, mientras que el láser de disociación, en ν_D = 983 cm^{-1}.

Hacemos ahora un análisis para β_{30} pero en función de Φ_D. Para estas mediciones dispusimos ν_E = 1029.5 cm^{-1} y ν_D = 983 cm^{-1}. Los resultados obtenidos se muestran en 4.14, también para una serie de valores de Φ_E.

A partir de los resultados obtenidos, podemos observar que para el valor de Φ_E = 10 J/cm^2, no hay una variación en el estimador β_{30}. Esto es un indicio de que con dicho valor de Φ_E no se logra el grado de excitación necesario para que las moléculas absorban la radiación del láser de disociación. Este resultado es un indicativo del esquema de excitación secuencial de la DMFIR-2f. Caso contrario es lo que ocurre para los otros dos valores de Φ_D, donde sí se evidencia un crecimiento de β_{30}. En el caso particular de Φ_E = 100 J/cm^2 se aprecia un abrupto crecimiento con Φ_D y luego un aparente estancamiento.

4.4.2. Parametrización en términos de ν

Parametrización en ν_E

Para la caracterización de α_{47} como función de ν de excitación, hacemos una sintonización del láser en diferentes líneas de la banda 9P. También se trabaja a fluencia constante con un valor de $\Phi = 50$ J/cm^2. Dado que la energía de emisión del láser TEA de CO_2 es distinta de acuerdo a línea en que se sintoniza, elegimos una fluencia que sea común a todas. En cuanto al láser de disociación, lo sintonizamos en la línea de emisión 10R(30) y mantenemos la fluencia fija a $\Phi \simeq 180$ J/cm^2.

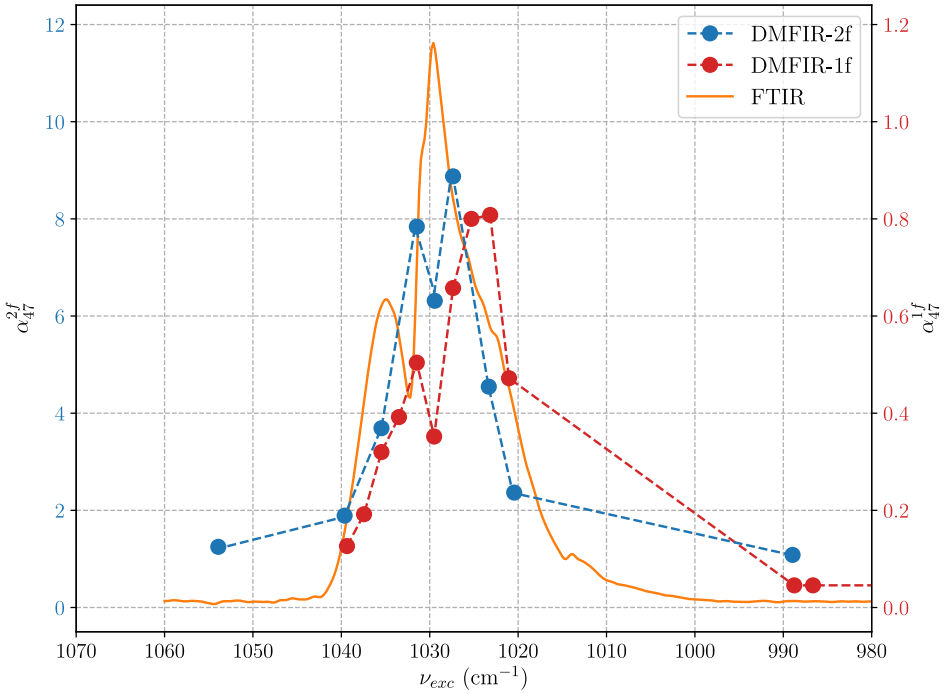

Figura 4.15: Estimador α_{47} en función de ν_E. Los puntos azules y rojos refieren a los experimentos de DMFIR-2f y DMFIR-1f, respectivamente. También se muestra en naranja el espectro de absorción de baja señal del SiF_4.

La figura 4.15 muestra como es el estimador α_{47} como función de ν_E, para la DMFIR-1f [Cod+16b] y la DMFIR-2f. Se observa un notable incremento en el valor de pico de α_{47}, el obtenido con DMFIR-2f es casi un orden de magnitud superior. También es posible apreciar los "corrimientos hacia el rojo" para cada una de estas técnicas, en comparación al espectro de baja señal. En el caso de DMFIR-1 hay un desplazamiento $\delta\nu \simeq 12$ cm^{-1},

mientras que para la DMFIR-2f es $\delta\nu \simeq 4$ cm^{-1}.

A partir de estos resultados podemos corroborar una optimización en la probabilidad de disociación con la DMFIR-2f. Pero también una mejora en la forma de excitación molecular, mediante la irradiación secuencial ($\nu_E + \nu_D$). Esta primera conclusión surge de comparar los desplazamientos hacia el rojo de las dos técnicas. Este desplazamiento surge como consecuencia de la anarmonicidad del potencial molecular; y cuanto mayor es la excitación vibracional, menor es la separación entre niveles vibracionales. Cuando se hace una excitación con dos láseres este efecto se ve reducido; el primer láser excita a la molécula a los primeros niveles vibracionales, y el segundo láser, sintonizado en $\nu_D < \nu_E$, aprovecha la anarmonicidad de separación en niveles.

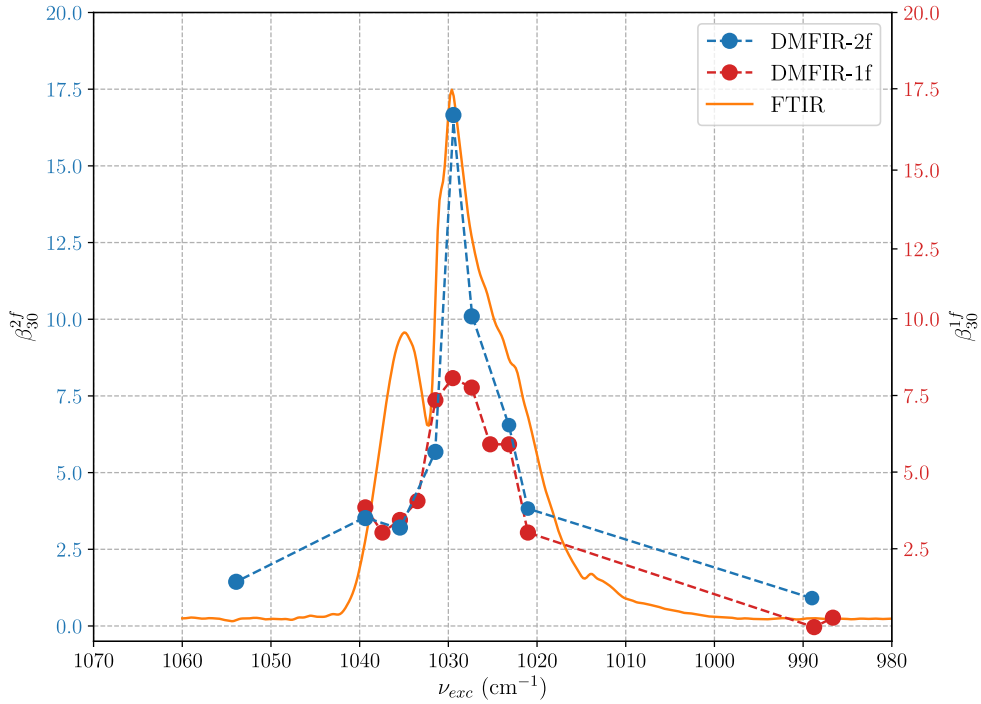

Figura 4.16: Estimador de selectividad β_{30} en función de ν_E. Los puntos azules y rojos corresponden a los resultados de las técnicas DMFIR-2f y DMFIR-1f, respectivamente. En naranja se grafica el espectro de absorción de baja señal del SiF_4.

Este esquema de disociación secuencial también muestra una mejora en la selectividad isotópica del proceso. Como se detalló en la sección 1.6 este es uno de los cuellos de botella de la DMFIR, porque se necesitan intensidades de campo muy altas para lograr la disociación molecular. Para este caso prima el ensanchamiento por potencia, tal que

$\Delta\nu \propto \sqrt{I}$. En la DMFIR-2f no es necesario que un único láser haga esa transición, lo que conlleva utilizar láseres con fluencias más bajas y, por ende, a reducir el ensanchamiento por potencia.

En la figura 4.16 se expone el estimador β_{30} como función de ν_E para la DMFIR-1f y DMFIR-2f. La selectividad isotópica aumenta también para esta última, en un factor 2,5. Esta optimización corrobora el razonamiento antes planteado respecto de la reducción del ensanchamiento por potencia.

Parametrización en ν_D

Hacemos ahora una caracterización de los estimadores de producción, α_{47}^{2f}, y selectividad, β_{30}, en función de ν_D. En forma análoga, a la anterior parametrización, mantenemos fijo el láser de excitación en la línea 9P(36) ($\nu_E = 1032$ cm^{-1}) y con una fluencia $\Phi = 50$ J/cm^2. El láser de disociación se sintoniza a lo largo en distintas líneas de las bandas 9P, 10R y 10P. La fluencia de este láser se mantuvo constante en $\Phi = 70$ J/cm^2.

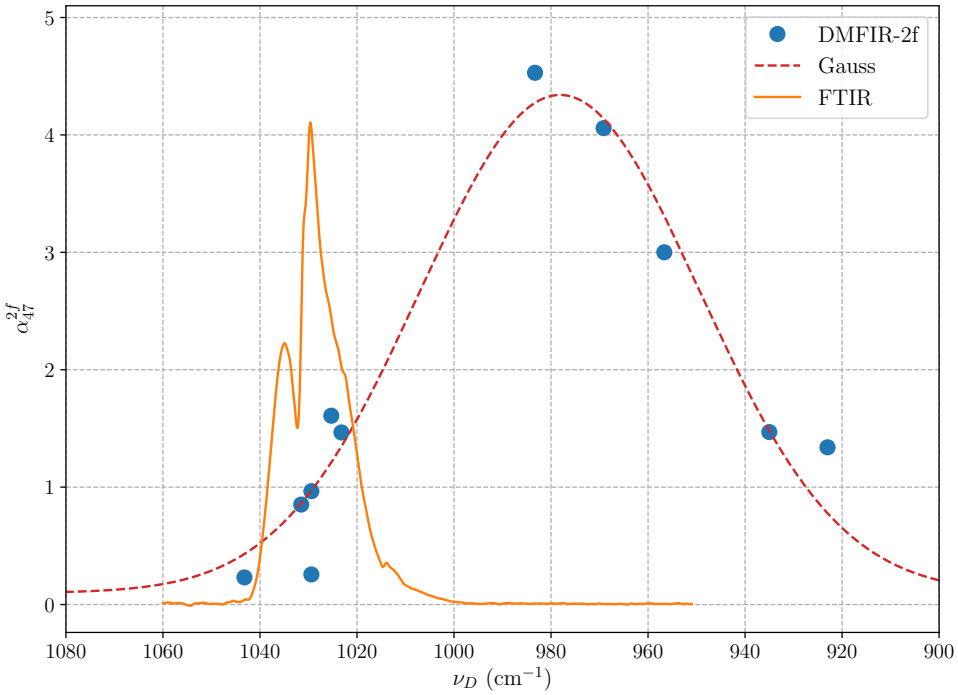

Figura 4.17: Estimador α_{47} en función de ν_D. Los datos experimentales se muestran con círculos azules mientras que la curva roja es la regresión por una función gaussiana.

La dependencia de α_{47}^{2f}, como función de ν_D, se muestra en la figura 4.17 junto con el espectro de baja señal. Además, se muestra la regresión por una función gaussiana, con el fin de estimar la localización del máximo en frecuencia de α_{47}^{2f}. A partir de esta regresión se obtiene que el centro de la campana está en $\nu_0 = 980$ cm^{-1}, lo que implica un desplazamiento $\delta\nu \simeq 50$ cm^{-1} respecto del espectro de baja señal del modo ν_3.

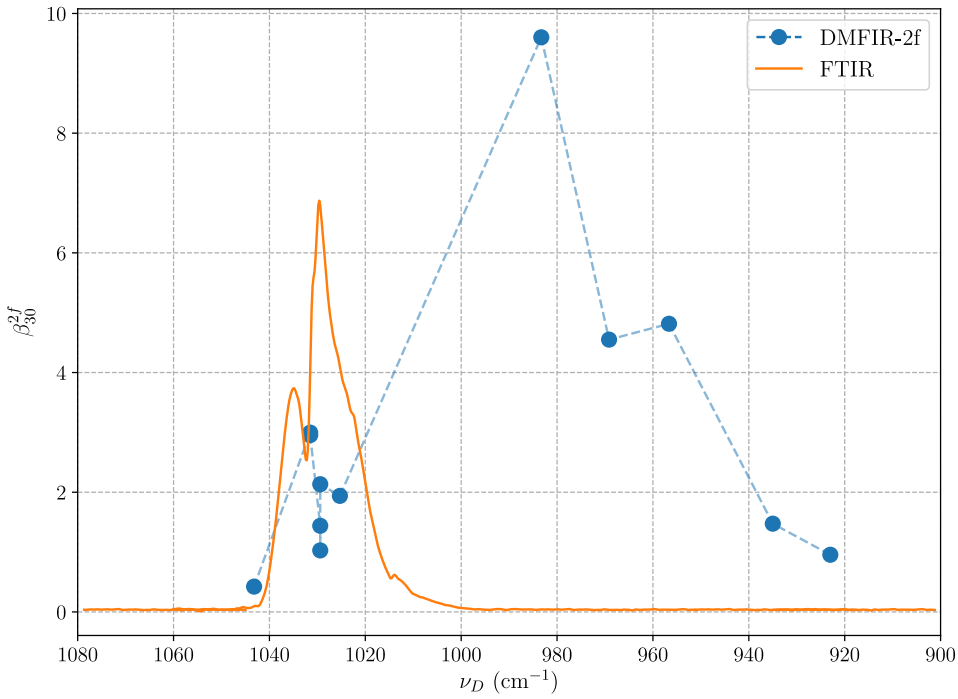

Figura 4.18: Estimador β_{30} en función de ν_D. Los valores medidos de β_{30}, para la DMFIR-2f, se muestran en puntos azules. En naranja se grafica el espectro de baja señal del SiF_4, medido con el FTIR.

La selectividad isotópica también se analiza en términos de ν_D y se muestra en la figura 4.18. En base a los resultados podemos determinar dos resonancias para este estimador. Un primer máximo local en un entorno del espectro de baja señal y el máximo global, que presenta un desplazamiento $\delta\nu \simeq 50$ cm^{-1}. La determinación de este último se realiza en forma análoga a la del estimador α_{47}, donde se propone la regresión por una función gaussiana.

A partir de estos resultados podemos interpretar que la resonancia en torno al espectro de baja señal es análoga a la que se observa en las experiencias de DMFIR-1f. Cuando el láser de disociación está sintonizado en la banda 9P, el esquema de irradiación es como

si se tratase de dos láseres con la misma longitud de onda. Conforme esta premisa, es esperable que el estimador β_{30} tenga un máximo local en esta zona del espectro.

Por otro lado, el máximo de β_{30} en $\nu \simeq 980$ cm^{-1} es sí una respuesta propia del proceso de DMFIR-2f. Por la definición que hicimos del estimador de selectividad,

$$\beta = \frac{f^{28}}{f^{29}} = \frac{\alpha_{47}}{\alpha_{49}} \tag{4.20}$$

donde se tiene que β_{30} es proporcional a α_{47}. Debido a que el comportamiento de estos dos estimadores, como función de ν_D, es similar podemos inferir que el estimador α_{49} no presenta variaciones con ν_D. Esto es otra muestra de la optimización en el grado de selectividad isotópica, con el esquema de irradiación secuencial de la DMFIR-2f.

4.5. Conclusiones parciales y propuestas a futuro

Los experimentos realizados a lo largo del presente capítulo tienen como objetivo la caracterización de la DMFIR-2f en un jet molecular de SiF_4. Debido a que en los espectros de masas no se observa el ion SiF_4^+ (ion padre), optamos por considerar el ion SiF^+ como indicador de la cantidad de muestra inyectada en la cámara de reacciones. Además se definieron, mediante comparación entre espectros UV e IR+UV, los estimadores α_j y β_k para describir la probabilidad de ionización y selectividad isotópica, respectivamente.

A partir de estudiar la dependencia de α_{47} en función del retardo entre láseres IR, se establecen dos situaciones para este estimador: cooperativo y no cooperativo. Es importante remarcar que mediante espectros UV y de dichas situaciones, fue posible descontar las señales que no corresponden al proceso DMFIR-2f. También determinamos que el decaimiento de α_{47} está delimitado por el tiempo de tránsito de las moléculas en el jet.

En cuanto a la evaluación de α_{47} como función de Φ_E y Φ_D, pudimos establecer una dependencia tipo ley de potencias para ambos casos. En tal sentido, se obtuvo un exponente mayor para el caso de Φ_E, $b_E = 0,70$ y $b_D = 0{,}44$. Cabe destacar que estos resultados se obtuvieron con sendos láseres sintonizados en $\nu_E = 1032$ cm^{-1} y $\nu_D = 983$ cm^{-1}.

En lo que respecta a la dependencia de α_{47} con ν_E y ν_D distinguimos dos comportamientos resonantes. En el caso de ν_E, que se muestra en la figura 4.15, el del estimador presenta una resonancia con un leve desplazamiento $\delta\nu \simeq 5$ cm^{-1} respecto del espectro

de baja señal. Esto confirma una optimización en la forma de excitación vibracional de la DMFIR-2f. Los espectros de absorción multifotónicos usualmente muestran desplazamientos hacia el rojo en decenas de cm^{-1}, debido a la anarmonicidad del potencial molecular. Otro punto a descatar es respecto del valor máximo de α_{47}, en la técnica DMFIR-2f, que es un orden de magnitud superior al que se obtiene con DMFIR-1f.

Cuando estudiamos la dependencia de α_{47} en términos de ν_D, observamos ahora una resonancia pero con un máximo en torno a $\nu_D \simeq 980\ \mathrm{cm}^{-1}$. Esto implica un desplazamiento $\delta\nu \simeq 50\ \mathrm{cm}^{-1}$, que constituye una evidencia más de la excitación molecular que se genera con el láser de excitación. Una estimación a orden cero que podemos hacer es que las moléculas preexcitadas son resonantes con $\nu = 980\ \mathrm{cm}^{-1}$. A partir de esto, y de que la anarmonicidad del modo ν_3 es de $5\ \mathrm{cm}^{-1}$, podemos estimar que las moléculas alcanzaron un nivel de excitación vibracional $n = 10$. Esto implica una $E_{vib} \sim 10000\ \mathrm{cm}^{-1}$, un indicio de que las moléculas son preexcitadas al cuasicontinuo vibracional.

La dependencia de β_{30} con la ν de los láseres es muy similar a la que presenta α_{47} empero, podemos resaltar dos consideraciones distintivas. La primera es respecto de la mejora que existe en el estimador β_{30}, aproximadamente 2,5 veces, cuando se compara la DMFIR-2f con la DMFIR-1f. La segunda es que en términos de ν_E, la localización del máximo de β_{30} no coincide con el de α_{47}. En el caso de β_{30}, el máximo se observa en $\nu = 1029.5\ \mathrm{cm}^{-1}$, mientras que para α_{47} está en $1032\ \mathrm{cm}^{-1}$.

CAPÍTULO 5

Simulaciones numéricas de DMFIR y DMFIR-2f en SiF_4

"Intelligence is an accident of evolution, and not necessarily an advantage."

Isaac Asimov

A lo largo del siguiente capítulo se detallan las simulaciones sobre DMFIR en SiF_4, en el mardo de la teoría RRKM de reacciones unimoleculares. Se determina la densidad de estados vibracionales por conteo exacto y a partir de la aproximación de Whitten-Rabinovitch. Luego se exponen simulaciones de DMFIR para un solo láser IR y se estudiar la dependencia con Φ y ν. Por último, se hacen simulaciones preliminares para la DMFIR con dos frecuencias y se analiza la correspondencia con resultados experimentales.

5.1. Mecanismos de excitación y desexcitación

La figura 5.1 es un squema que describe la excitación y desexcitación entre niveles vibracionales. En tal sentido se consideran los procesos de absorción y emisión de fotones IR entre niveles consecutivos; y los procesos no radiativos: colisiones y probabilidad de disociación.

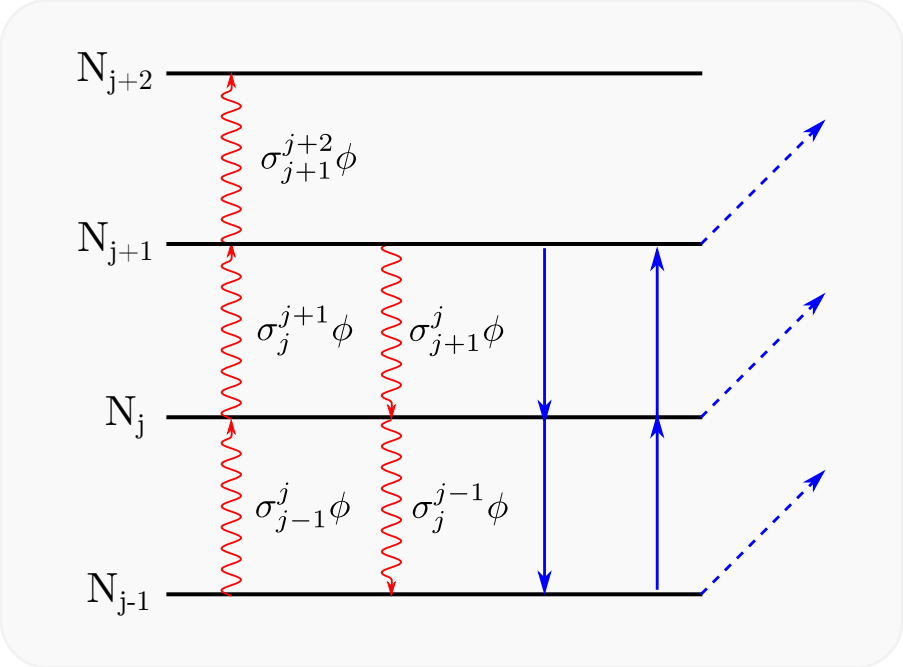

Figura 5.1: Esquema de los procesos involucrados en las transiciones entre las poblaciones de los niveles vibracionales. Las líneas onduladas rojas esquematizan la absorción y emisión estimulada, mientras que las líneas azules, los procesos no radiativos: las continuas representan los decaimientos por colisiones, y la segmentada, la tasa de disociación.

$$\frac{dN_j}{dt} = \frac{I(t)}{h\nu}\left[\sigma_{j-1}N_{j-1} + \frac{g_j}{g_{j+1}}\sigma_j N_{j+1} - \left(\frac{g_{j-1}}{g_j}\sigma_{j-1} + \sigma_j\right)N_j\right] + \sum_l P_{l,j}N_l - k_j^d N_j \quad (5.1)$$

La sección 1.6 es una introducción del modelo propuesto para simular los experimentos de DMFIR. Este modelo, con base en la teoría RRKM de reacciones unimoleculares, consiste en estudiar la dinámica poblacional de niveles vibracionales efectivos. En la ecuación 5.1 se menciona el sistema de ecuaciones diferenciales que rigen la dinámica. A lo largo de las siguientes secciones, haremos un análisis de cada uno de los términos de dicho sistema.

5.1.1. Absorción / Emisión estimulada

En lo que respecta a las transiciones vibracionales por absorción IR, vamos a considerar las que ocurren entre niveles consecutivos. Esto significa que se tienen en cuenta los

procesos de absorción y emisión estimulada. Esta última suposición, de solo considerar transiciones entre niveles contiguos, es válida por las intensidades de pico típicas que tienen los láseres TEA de CO_2. Un desarrollo más completo de esto último se encuentra en los trabajos de Lethokov [NB+83] y Quack [Qua89; Qua02].

Para la sección eficaz de absorción proponemos un modelo de tipo lorentziano, con una desintonización de tipo potencial Morse para cada nivel vibracional

$$\sigma(N_i) = \sigma_0 \frac{1}{1+\delta(i)^2} \qquad \delta(i) = \frac{\nu_l - (\nu_3^j - i\delta\nu)}{\Delta\nu_{pot}} \tag{5.2}$$

donde ν_l refiere a la frecuencia de oscilación del láser y ν_3^j al modo normal de la especie ${}^j SiF_4$. La anarmonicidad de Morse la incluimos en el término $\delta\nu = 5$ cm^{-1}, para describir la desintonización del láser respecto de la separación entre niveles vibracionales. Por último, se incluye el factor $\Delta\nu_{pot}$ para modelar el ensanchamiento por potencia de las transiciones vibracionales [Ber05]

$$\Delta\nu_{pot} = \frac{\mu E}{2\pi h} \tag{5.3}$$

donde E es el campo eléctrico del pulso láser y μ es el dipolo inducido. A partir de las experiencias con FTIR, estimamos el valor $\mu = 0{,}1$ D. Por último, mencionar que para las condiciones típicas de irradiación, $\Delta\nu \sim 10$ cm^{-1}.

5.1.2. Colisiones

Otro de los fenómenos involucrados en el intercambio de energía son las colisiones. En los experimentos de DMFIR realizados sobre el jet molecular, las moléculas se encuentran en un régimen de partícula aislada y por lo tanto, no es esperable que haya colisiones. Entonces, su inclusión en las simulaciones no es relevante. No obstante, hacemos mención a cómo es el tratamiento de las colisiones en una simulación por dos razones. En primer lugar, para otorgarle versatilidad al modelo, y en particular al programa que hace la resolución numérica. En segundo lugar, que el programa desarrollado se puede adaptar a los experimentos de espectroscopía en celda estanca. Dichas experiencias las realizamos con muestras SiF_4 y Ar; en tal sentido, explicamos cómo son las colisiones entre ellos.

Las colisiones entre moléculas o átomos podemos describirlas en términos de dos propiedades: la probabilidad por unidad de tiempo de que ocurra y la energía involucrada en

la colisión. La primera propiedad la podemos resumir en lo que se conoce como frecuencia de colisiones ν_c. Esta es función de la presión de los elementos colisionantes, y de la sección eficaz de colisión entre ellos. En la ecuación 5.4 se resume cómo es el término de colisiones:

$$\nu_c = k_{\mathrm{SiF_4}}^{\mathrm{SiF_4}} \frac{\mathrm{Pr}_{\mathrm{SiF_4}}}{\mathrm{Pr}_{\mathrm{SiF_4}} + \mathrm{Pr}_{Ar}} + k_{\mathrm{Ar}}^{\mathrm{SiF_4}} \frac{\mathrm{Pr}_{\mathrm{Ar}}}{\mathrm{Pr}_{\mathrm{SiF_4}} + \mathrm{Pr}_{\mathrm{Ar}}} \tag{5.4}$$

donde Pr_x hace referencia a la presión del elemento "x" y dentro de la constante k se incluye la sección eficaz de colisión. En un modelo de ecuaciones de balance, el término de colisiones tiene la siguiente expresión.

$$\frac{dN_j}{dt} = \nu_c \sum_l P_{lj} N_l \tag{5.5}$$

Cabe mencionar que dentro del término P_{lj} se incluyó lo que corresponde a la energía media de intercambio en una colisión y de la probabilidad de que ese evento ocurriera. Una aclaración es que el término P_{lj} refiere a las interacciones V-V, donde se contemplan decaimiento y excitaciones por colisiones. Por último, cabe indicar que la energía de intercambio es función de los grados de libertad que tienen los elementos que colisionan. Las colisiones entre SiF_4-SiF_4 son mucho más eficientes que las de SiF_4-Ar; esto es producto de que el Ar es un gas noble y los grados de libertad que presenta son mucho menores a los de una molécula poliatómica.

5.1.3. Disociación simple (k_d)

A partir de la teoría RRKM es que se estima la probabilidad de transición de la molécula para una cierta energía interna. La constante k_d se calcula a partir de tomar un promedio térmico de las distintas constantes de disociación [For72].

$$k_d = \frac{\displaystyle\int_0^\infty k(E)N(E)e^{-E/kT}dE}{\displaystyle\int_0^\infty N(E)e^{-E/kT}dE} \tag{5.6}$$

Además, se observa en la ecuación 5.6 que el denominador es la función de partición Q. Por otro lado, si consideramos la relación experimental entre k_d y la constante de Arrhenious,

$$k_d = A_d e^{-E_d/kT} \tag{5.7}$$

se puede reescribir la ecuación 5.6 utilizando 5.7 para obtener,

$$\int_0^\infty k(E)N(E)e^{-E/kT}dE = QA_d e^{-E_d/kT} \tag{5.8}$$

Se observa en la expresión anterior que el término de la izquierda es la transformada de Laplace de la función $f(E) = k(E)N(E)$. Por lo tanto se puede reescribir la ecuación anterior de la siguiente forma:

$$\mathcal{L}\{f(E)\} = QA_d e^{-E_d/kT} \tag{5.9}$$

Si se calcula la transformada inversa a ambos lados de la ecuación 5.9 se tiene la expresión para la constante de disociación

$$kd = \frac{A_\infty N(E - E_0)}{N(E)} H(E - E_d) \tag{5.10}$$

donde $H(E - E_d)$ es la función de Heaviside.

Finalmente, en nuestro problema es necesario especificar la energía de disociación y la constante de Arrhenius. La primera tiene un valor $E_0 = 54000$ cm^{-1}, que se determina a partir de cálculos ab initio, con el programa Gaussian03. Por otro lado, se utiliza $A_d = 10^5$/s, que es una velocidad típica de los enlaces Si-F [Won91].

5.2. Densidad de estados

En el marco de la teoría RRKM, una de las cantidades intrínsecas de la molécula es la densidad de estados (ρ). Para poder determinar esta cantidad en forma explícita es necesario contar con una expresión del espectro vibracional. Para las simulaciones de la DMFIR, describimos dicho espectro como el de K osciladores armónicos independientes.

$$E(n_1, ..., n_K) = h \sum_{s=1}^{K} \nu_s (m_s + \frac{1}{2}) \tag{5.11}$$

La molécula de SiF_4 tiene simetría tetraédrica y cuenta con nueve modos vibracionales, aunque algunos de ellos tienen degeneración. En la tabla 5.1 se muestran las frecuencias

de oscilación de los modos vibracionales y si son activos IR, como también se menciona en la sección 2.2.

Modo vibracional	Frecuencia (cm^{-1})	Degeneración	Activo IR
Sym. stretching	$\nu_1 = 800$ cm^{-1}	1	No
Deg. deform	$\nu_2 = 268$ cm^{-1}	2	No
Deg. stretching	$\nu_3 = 1032$ cm^{-1}	3	Si
Deg. deform	$\nu_4 = 389$ cm^{-1}	3	Si

Tabla 5.1: Frecuencias de oscilación de los modos vibracionales de SiF_4.

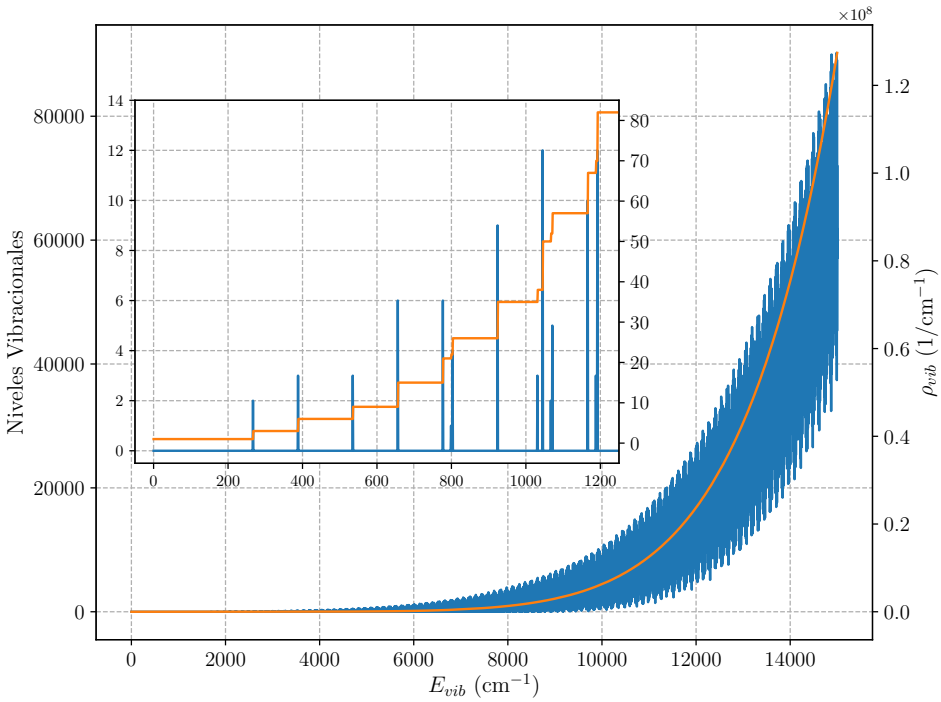

Figura 5.2: Conteo de niveles vibracionales por Beyer-Swinehart. La curva azul corresponde a los estados vibracionales de SiF_4 mientras que la naranja es el acumulado de estados.

Existen algoritmos eficientes para determinar la cantidad de estados para diferentes valores de energía vibracional. Uno de ellos, y el más extendido, es el de Beyer-Swineheart [BS73; Han08] que utilizamos para hacer un conteo de estados hasta $E_{vib} < 15000$ cm^{-1}. Elegimos esta energía límite para el algoritmo BS por razones de tiempo de cómputo

y porque para energías de ese orden no hay diferencias a la aproximación de Whitten-Rabinovich. En la figura 5.2 se muestra el conteo de estados mediante BS.

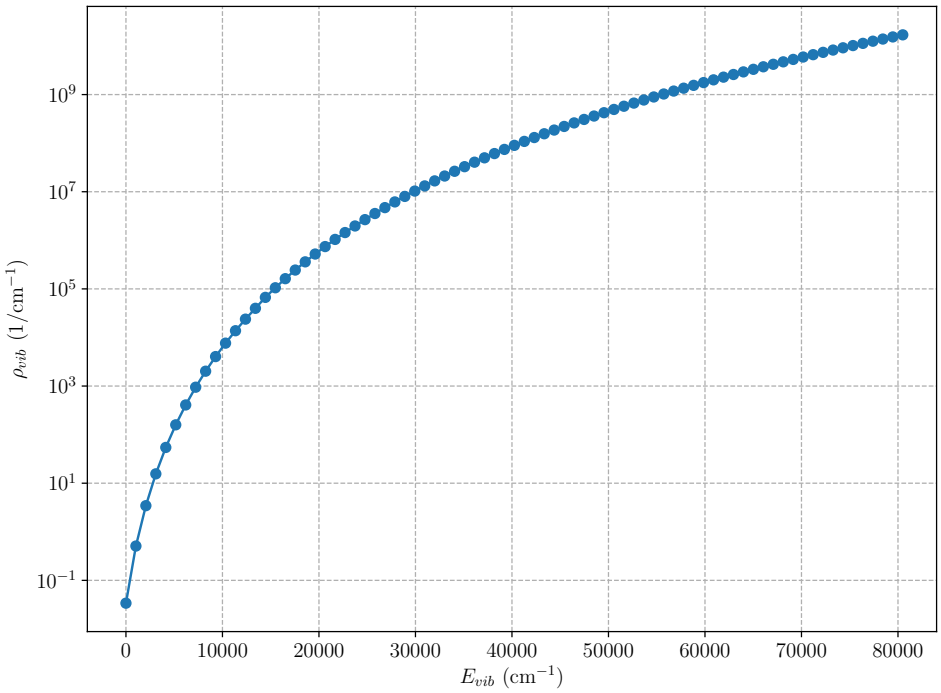

Figura 5.3: Densidad de estados vibracionales para el SiF_4. Para energías $E_{vib} < 15000$ cm^{-1} se realiza un conteo exacto mediante BS, para las energías superiores se utiliza la aproximación de WR.

La cantidad de estados vibracionales aumenta muy rápidamente con el nivel de excitación vibracional. Esto nos permite pasar a la aproximación de Whitten-Rabinovitch (WR), donde se considera que el espectro vibracional es un continuo. El conteo entonces se determina en forma integral y la expresión para el número de estados vibracionales, para una cierta energía E_v, es

$$N(E_v) = \frac{(E_v + aE_z)^{K-1}}{(K-1)! \prod_s h\nu_s} \tag{5.12}$$

donde E_z es la energía de punto cero y K es el número de modos normales de la molécula. La fórmula de WR la aplicamos para calcular la cantidad de niveles vibracionales en energías $E_v > 15000$ cm^{-1}. A partir de contar con el número de niveles energéticos vibracionales, podemos determinar la densidad de estados ρ.

Esta densidad la calculamos para los niveles efectivos, N_i, a partir del cociente

$$\rho_i = \frac{\sum_j N_j(E)}{\Delta\nu_3} \qquad \Delta\nu_3 = 1032 \text{ cm}^{-1} \tag{5.13}$$

donde el numerador hace mención al acumulado de estados vibracionales entre los niveles energéticos considerados. En la figura 5.2 se observa ρ como función de la energía vibracional de la molécula de SiF_4.

5.3. Simulación de ecuaciones de balance

Hacemos ahora mención de cómo es la resolución numérica de las ecuaciones de balance del sistema SiF_4. El modelo propuesto para la DMFIR consiste en estudiar la dinámica de niveles vibracionales efectivos. Para dichos niveles elegimos que estén equiespaciados en $\Delta\nu = 1032$ cm^{-1}, en alusión al modo normal $^{28}\nu_3$ que representa las vibraciones del enlace Si-F.

El lenguaje de programación que utilizamos para realizar las simulaciones es MATLAB y como tal hacemos una representación matricial de la ecuación diferencial. Los niveles vibracionales (N_i) están representados en un *array*,

$$\mathcal{N} := [N_0, \ldots, N_S] \tag{5.14}$$

donde el N_0 representa el fundamental vibracional, energía de punto cero, y N_S corresponde a la máxima excitación vibracional. En nuestro caso, elegimos esta última en $E_{vib} \simeq 90000$ cm^{-1}. Por último, es necesario remarcar que $\mathcal{N}$ es un array normalizado, una alusión a que la molécula tiene una probabilidad de encontrarse en el nivel N_j.

Los términos fotónicos, de colisiones y la tasa de disociación los representamos como matrices. La ecuación numérica a resolver para la DMFIR es entonces,

$$\frac{d\mathcal{N}}{dt} = \left(\underbrace{\phi(t)\mathcal{M}_{fot}}_{\text{Absorción-Emisión}} + \underbrace{\mathcal{M}_{col}}_{\text{Colisiones}} + \underbrace{\mathcal{M}_{dis}}_{\text{Disociación}} \right) \mathcal{N}(t) \tag{5.15}$$

El único término con una dependencia explícita en el tiempo es el que corresponde a las transiciones entre niveles, mediados por absorción o emisión de fotones IR. Esta dependencia es la forma temporal del pulso de irradiación, que elegimos describir como

un pulso gaussiano. Como dispersión temporal, consideramos la de los pulsos del láser TEA de CO_2, $\sigma_t = 100$ ns.

$$\phi(t) = \frac{\phi_0}{\sqrt{2\pi\sigma_t^2}} \exp\left(\frac{-(t-t_0)^2}{2\sigma_t^2}\right) \tag{5.16}$$

donde ϕ_0 es el valor de fluencia (J/cm^2) del pulso gaussiano, que utilizamos como parámetro de control en las simulaciones.

Este planteo es para realizar simulaciones de DMFIR con un solo láser. No obstante, la inclusión de un segundo láser es inmediata y se realiza con el agregado de otra matriz $\mathcal{M}_{fot}$ que haga referencia a dicho láser.

$$\frac{d\mathcal{N}}{dt} = \left(\phi_E(t)\mathcal{M}_{fot}^E + \phi_D(t)\mathcal{M}_{fot}^D + \mathcal{M}_{col} + \mathcal{M}_{dis}\right)\mathcal{N}(t) \tag{5.17}$$

donde la función $\phi_{E/D}$ es la distribución temporal de los láseres de excitación y disociación. En las matrices $\mathcal{M}_{fot}^{E/D}$ se incluye la sección eficaz de absorción para cada láser.

La resolución numérica de las ecuaciones de balance se realiza con el lenguaje de programación Matlab, en particular con el método ode23s. Este método lo elegimos porque permite contemplar, en un mismo sistema de ecuaciones, términos cuyas escalas de tiempo difieran en varios órdenes de magnitud.

Para las condiciones iniciales, suponemos que se tiene una distribución de tipo Boltzmann para los niveles vibracionales. Por último, cabe mencionar los parámetros que utilizamos para las simulaciones. En lo que respecta a los láseres, contamos con la ϕ y la ν, tanto del de excitación como del de disociación. Para los experimentos de DMFIR-2f también se hace un análisis en función del retardo entre ellos. Desde el punto de vista espectral, el parámetro de control es la sección eficaz $\sigma_0(\nu)$; cuyo valor lo determinamos a partir del espectro de baja señal, de las experiencias de espectroscopía FTIR.

5.4. Simulaciones DMFIR

La siguiente sección hace referencia a las simulaciones de DMFIR con una frecuencia, en el marco de la teoría de reacciones unimoleculares. Una primera sección hace mención a como es la población de los niveles vibracionales. Luego se estudian la disociación

molecular y la selectividad isotópica como función de Φ_{IR}. Finalmente, se hace un estudio espectral de la probabilidad de disociación.

5.4.1. Excitación vibracional

A lo largo de la presente sección se estudia la dinámica poblacional de los niveles vibracionales en un proceso de DMFIR con una frecuencia. En tal sentido realizamos una simulación con un pulso láser sintonizado en $\nu = 1032$ cm^{-1} y con una $\Phi = 500$ J/cm^2. Utilizamos una función gaussiana normalizada para hacer la descripción del pulso láser con un $\sigma_t = 100$ ns y centrado en el instante $t_0 = 2$ μs. El intervalo temporal de la simulación es $\Delta t = 6$ μs y con una resolución $\delta t = 100$ ps. Cabe destacar que esta configuración temporal se mantiene a lo largo de todas las simulaciones realizadas.

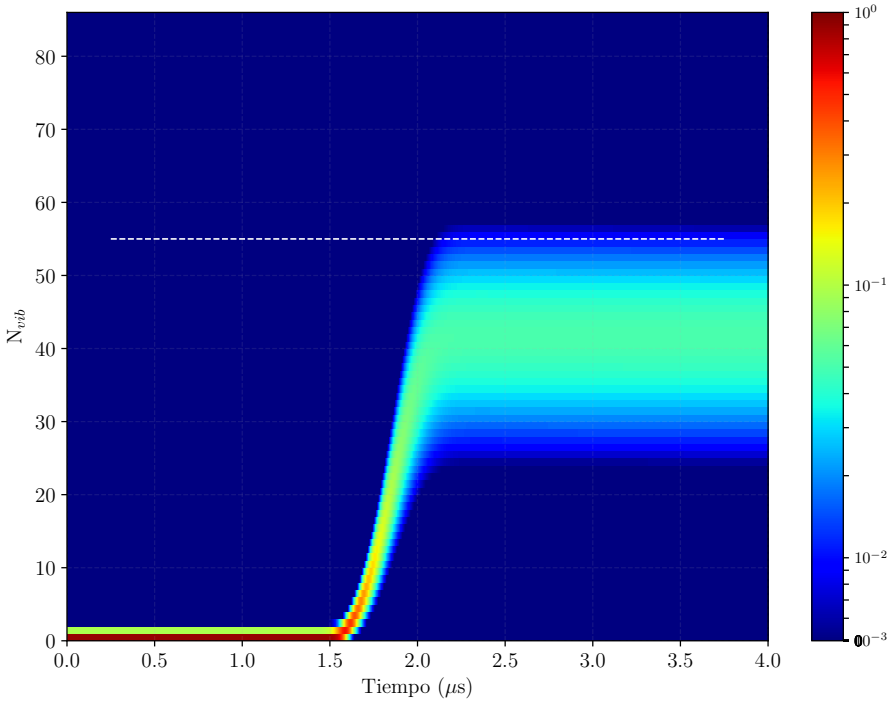

Figura 5.4: Población de niveles vibracionales de SiF_4 en una simulación de DMFIR con un único láser. En línea punteada blanca se muestra el umbral de disociación.

La figura 5.4 muestra como es la distribución de población en función del tiempo, $N(E_v, t)$, para la simulación de DMFIR antes mencionada. Además, se grafica en línea segmentada el nivel vibracional equivalente con el umbral de disociación, $E_d = 57000$ cm^{-1}.

A partir de la simulación se puede apreciar que las variaciones en la población ocurren en el rango $t = 1,5 - 2,0$ μs y que no se observa una desexcitación vibracional producto de considerar un sistema sin colisiones. Por último, cabe mencionar que la fracción de moléculas disociadas en este caso es $f = 0{,}001$.

Otro punto a considerar es respecto de la distribución de poblaciones en los niveles vibracionales. En la figura 5.4 se observa que inicialmente las moléculas se distribuyen en dos niveles vibracionales ($t < 1.5$ μ s), pero esa distribución se hace más dispersa luego de la irradiación ($t > 3{,}0$ μs). Para clarificar eso último hacemos un análisis de la población de cada nivel en distintos instantes de la simulación, como se muestra en la figura 5.5.

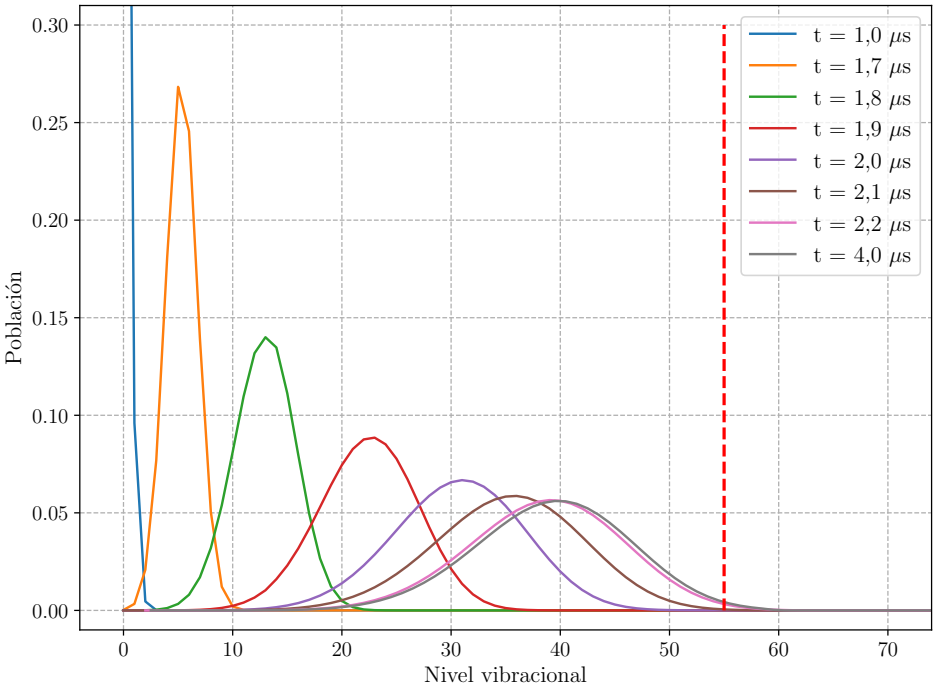

Figura 5.5: Distribución de población entre los niveles vibracionales para distintos tiempos durante la DMFIR. En línea roja punteada se muestra el nivel energético que corresponde al umbral de disociación.

Se observa que para todos los instantes, con la excepción del primero, se tienen distribuciones ($f(N)$ de ahora en más) que presentan una resonancia y una cierta dispersión $\Delta\nu$. Un primer análisis de esta situación lo podemos hacer a partir de considerar la ecuación maestra de la simulación que mencionamos en 5.1. De esta consideramos solo los términos fotónicos y hacemos la aproximación de que $g_{n-1}/g_n \ll 1$, válida sobre todo pa-

ra los primeros niveles vibracionales. Esto simplifica el sistema de ecuaciones, que queda de la siguiente forma,

$$\dot{N}_j = I(t)\left(\sigma_{j-1}N_{j-1} - \sigma_j N_j\right) \tag{5.18}$$

Esta ecuación tiene una solución analítica si consideramos que $I(t)$ es un pulso cuadrado de ancho τ_p y amplitud I_0. Para dicho sistema, la solución es

$$N_n = \frac{\left(\sigma I_0 \tau_p\right)^n}{n!} \exp\left(-\sigma I_0 \tau_p\right) \tag{5.19}$$

cabe destacar que la cantidad $\sigma I_0 \tau_p$ es equivalente al número medio de fotones absorbidos que definimos en el capítulo 2.

$$\sigma I_0 \tau_p = \frac{\sigma \phi_0}{h\nu} = \eta \tag{5.20}$$

Se tiene entonces que la distribución de niveles vibracionales es una poissoniana, cuya esperanza es η. Esta aproximación al sistema de ecuaciones sirve como justificación a los resultados obtenidos con la simulación. Pero también marca un comportamiento de la excitación molecular, ya que la poissoniana es una función que, a medida que aumenta su valor más probable, también se torna más dispersa. En tal sentido, vale recordar que para esta distribución, $\sigma_N = \sqrt{\eta}$. Una última mención respecto de σ_N es que a partir de esta análisis podemos afirmar que

$$\sigma_N \propto \sqrt{I} \propto \Delta\nu_{pot} \tag{5.21}$$

esto último nos marca que esta dispersión en la excitación molecular es proporcional a $\sqrt{I}$ y por ende al ensanchamiento por portencia $\Delta\nu_{pot}$.

Un análisis cuantitativo de esto se puede observar en la figura 5.6, donde se grafica $\Delta\nu$ a lo largo de la simulación. A esta cantidad en particular la denominamos *coherencia*, en analogía a la que se utiliza en óptica para describir haces policromáticos. Dicha coherencia expone también cómo es la absorción de fotones a medida que la molécula se excita. A partir de la figura se puede apreciar que $\Delta\nu$ toma valores de hasta 6000 cm^{-1}, esto significa que la población se encuentra distribuida en aproximadamente seis niveles vibracionales. Por la anarmonicidad del potencial molecular, cada nivel energético es resonante con una frecuencia de láser diferente y aquí se manifiesta la pérdida de resonancia de la molécula.

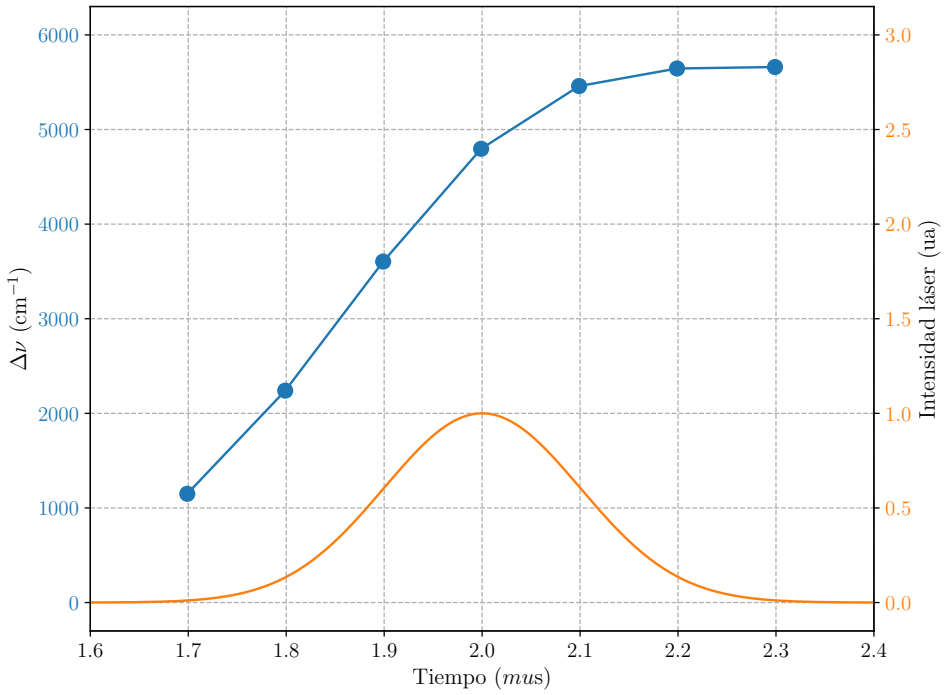

Figura 5.6: Dispersión energética de las poblaciones vibracionales, para distintos instantes de la DMFIR. Como referencia temporal se muestra el pulso láser gaussiano que se utiliza en las simulaciones.

Este resultado lo podemos relacionar con las mediciones realizadas en la sección 4.4.2, donde estudiamos α_{47} en términos de ν_E y ν_D. El primero de los láseres tiene como objetivo excitar los primeros niveles vibracionales, en efecto, se observa que $\alpha_{47}(\nu_E)$ tiene una resonancia entorno al espectro de baja señal y presenta un $\Delta\nu \simeq 10$ cm^{-1}. En contraposición el láser de disociación, se utiliza para excitar las moléculas que se encuentran en el cuasicontinuo. Cuando se analiza $\alpha_{47}(\nu_D)$, vemos que tiene un desplzamiento hacia el rojo de 50 cm^{-1} y además una dispersión $\Delta\nu \simeq 60$ cm^{-1}. Consideramos que esta diferencia en los valores para cada uno de los espectros de α_{47} se debe precisamente a esta disminución de la *coherencia* que hemos definido para la distribución de población.

5.4.2. Disociación en función de Φ

En la siguiente sección se realizan simulaciones para determinar la fracción de moléculas, f^{28}, disociadas como función de Φ. Realizamos entonces simulaciones de DMFIR para distintos valores de Φ, como se muestra en la figura 5.7.

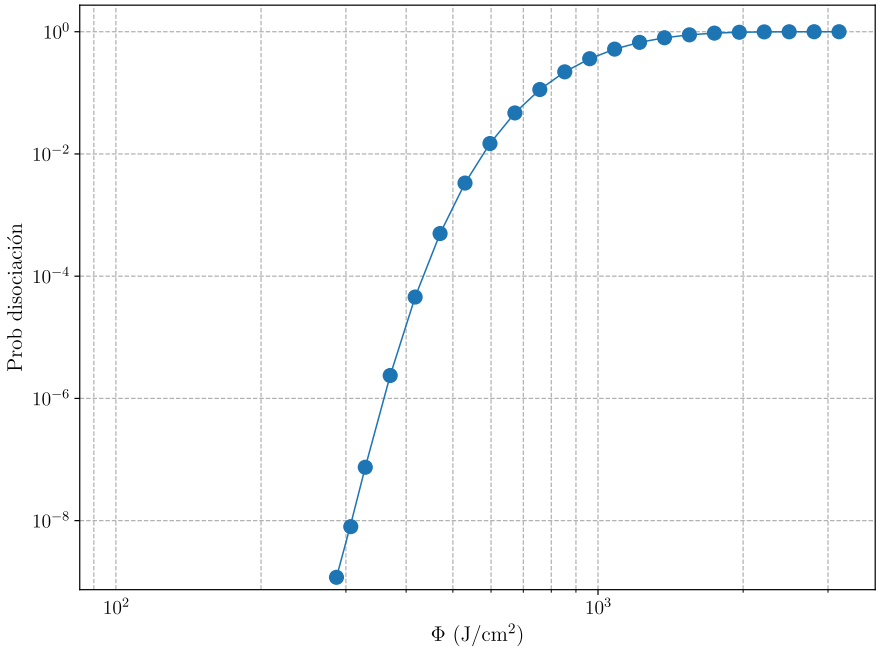

Figura 5.7: Probabilidad de disociación en función de Φ para la especie $^{28}SiF_4$.

El rango de valores dispuestos para Φ, que varía en casi dos órdenes de magnitud, nos permite distinguir dos regiones de comportamiento para f^{28}. Una primera región la podemos definir para 300 J/cm$^2 \lesssim \Phi \lesssim$ 2000 J/cm^2, que presenta una abrupta variación en f^{28} de casi 7 órdenes de magnitud. En la segunda región, $\Phi >$ 2000 J/cm^2, hay una saturación y se alcanza el valor límite $f^{28} = 1$. Por último, cabe remarcar que esta simulación delimita el rango de fluencias que tiene sentido incursionar en las simulaciones, el cual definimos $\Phi >$ 200 J/cm^2.

Con base en este resultado, analizamos ahora f^j para cada una de las especies isotópicas presentes en el $^jSiF_4$, donde $j = 28, 29, 30$. El carácter isotópico de la simulación se encuentra en la expresión que tiene la sección eficaz. Para esta última, proponemos un modelo de tipo lorentziano, con la desintonización propia del potencial de Morse,

$$\sigma(n)^j = \frac{\sigma_0}{1 + \delta(n)^2} \qquad \delta(n) = \frac{\nu_l - (\nu_3^j - n\delta\nu)}{\Delta\nu_{pot}} \tag{5.22}$$

donde n es el nivel vibracional y ν_3^j es la frecuencia de oscilación del enlace Si-F, de la especie isotópica $^jSiF_4$. Además consideramos $\delta\nu = 5$ cm^{-1}, la anarmonicidad del potencial de Morse, y $\Delta\nu_{pot}$ es el ensanchamiento por potencia. Como se mencionó anteriormente,

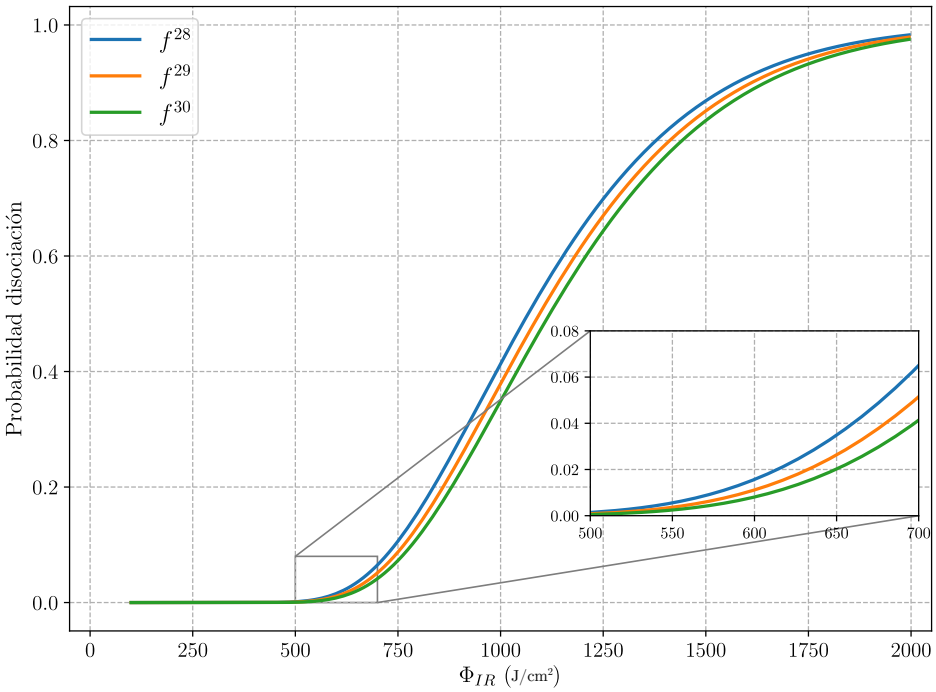

Figura 5.8: Probabilidad de disociación para las distintas especies isotópicas del SiF_4 como función de Φ.

σ_0 es la sección eficaz de baja señal, que estimamos a partir de los espectros FTIR. Para este conjunto de simulaciones se eligió $\nu_L = 1032$ cm^{-1}.

Realizamos entonces simulaciones para determinar f^j como función de Φ. En la figura 5.8 se muestran dichas probabilidades de disociación para las tres especies isotópicas. El comportamiento de f^j es idéntico para todas las especies, pero se encuentran desplazadas en el eje de Φ. Esto marca que para las especies isotópicas desintonizadas, respecto a ν_L, es necesario aumentar el valor de Φ.

Como se mencionó anteriormente, una de las propiedades cruciales en un proceso de separación isotópica es el grado de selectividad que tiene. Para el caso de la DMFIR, esto significa establecer una comparación entre las probabilidades de disociación de los distintos isótopos. Los estimadores que hemos definido son los β_k,

$$\beta_{29} = \frac{f^{28}}{f^{39}} \qquad \beta_{30} = \frac{f^{28}}{f^{30}} \tag{5.23}$$

A partir de que fueron determinadas las probabilidades de disociación para todas las especies isotópicas, podemos graficar los estimadores β_k. Esto último se muestra en la

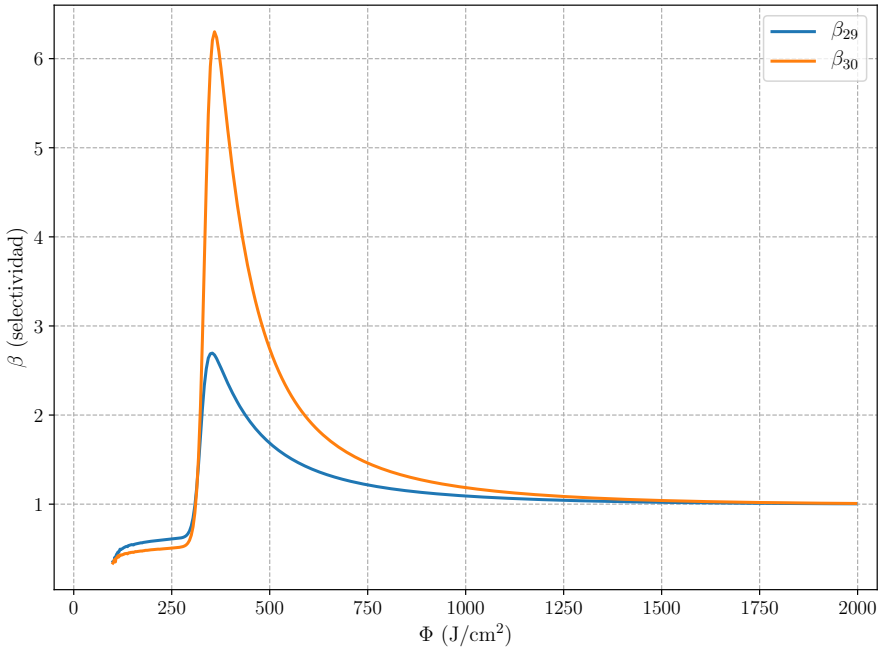

Figura 5.9: Selectividad isotópica en función de Φ. La curva azul refiere a β_{29}; mientras que la naranja, a β_{30}.

figura 5.9. Observamos que ambos estimadores tienen un máximo, $\beta_{29}^{max} \simeq 3$ y $\beta_{30}^{max} \simeq 6$, en torno a $\Phi \simeq 300$ J/cm^2 y que el valor límite para $\Phi_k \to \infty$ es $\beta_k = 1$. Un punto a descatar es que el valor β_{30}^{max} es comparable con los obtenidos en los experimentos de DMFIR-1f, en donde se determinó $\beta_{30} \simeq 7$.

5.4.3. Disociación en función de ν

Nos abocamos en la presente sección a analizar f^{28} en función de la longitud de onda del láser, ν_L, y obtener el comportamiento espectral de dicha cantidad. Como ya se ha mencionado, el valor de σ_0 que utilizamos para las simulaciones es el de los espectros FTIR. En la figura 5.10 se expone σ_0 para el modo ν_3 del SiF_4. Este espectro tiene una resolución $\delta\nu = 1$ cm^{-1}, que es la máxima que se obtiene con el espectrómetro.

Para las simulaciones de DMFIR hacemos un barrido en ν_L que coincida con el rango de mediciones del espectro de baja señal, y establecemos el valor de σ_0 correspondiente. Esto lo hacemos manteniendo fijo el valor de Φ. La figura 5.11 muestra los resultados de una serie de simulaciones para f^{28} como función de ν_L y para distintos valores de Φ.

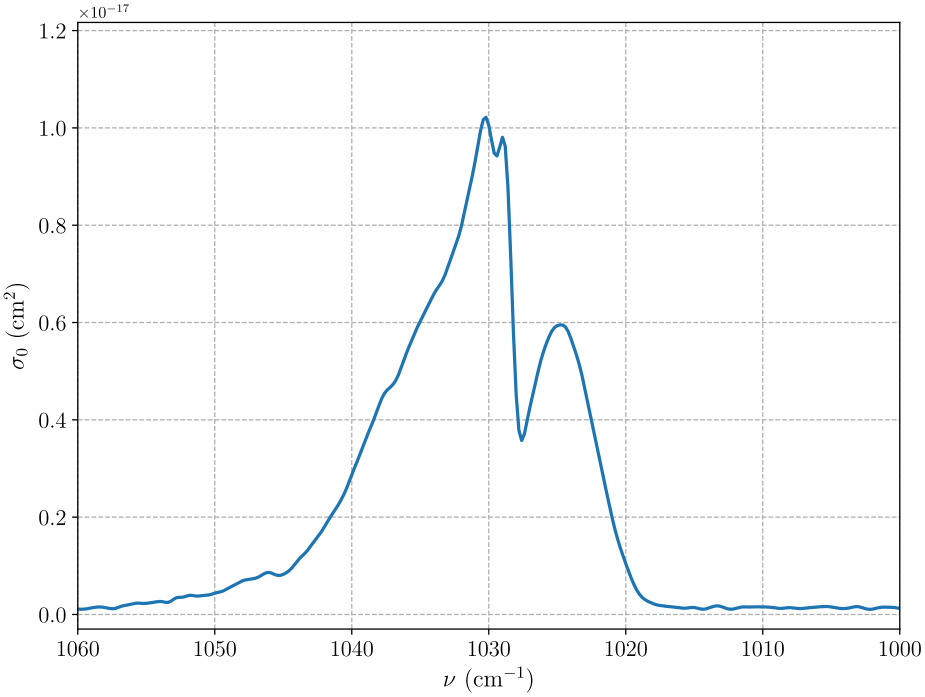

Figura 5.10: Sección eficaz de absorción de baja señal del modo vibracional ν_3. Esta sección se determina a partir de las medidas de absorbancia con espectroscopía FTIR.

Un primer resultado que nos indican estas simulaciones es que el espectro de f^{28} se ensancha a medida que aumenta el valor de Φ. Este resultado es consecuencia de que para valores muy altos de Φ, y para ciertos ν_L, se alcanza una saturación. A partir de determinar el FWHM de las distribuciones, podemos estimar que $\delta\nu(500\ \mathrm{J/cm^2}) \simeq 2$ $\mathrm{cm^{-1}}$ mientras que $\delta\nu(2000\ \mathrm{J/cm^2}) \simeq 20\ \mathrm{cm^{-1}}$.

Tal y como se mencionó anteriormente, una de las limitaciones de la DMFIR es que se necesitan valores de Φ muy altos para lograr la disociación molecular. Pero esto conlleva un ensanchamiento de las líneas de absorción vibrarotacionales, producto del enschamiento por potencia $\delta\nu \propto \Phi^{1/2}$, lo que genera una disminución en el grado de selectividad isotópica.

Un efecto típico de la DMFIR es el desplazamiento hacia el rojo de los espectros, tanto de absorción como de disociación. Esto último lo hemos observado experimentalmente con espectroscopía de transmitancia y optoacústica, secciones 2.2 y 2.3 del capítulo 2, y en las experiencias de DMFIR analizadas con TOF-MS. No obstante, este fenómeno no se

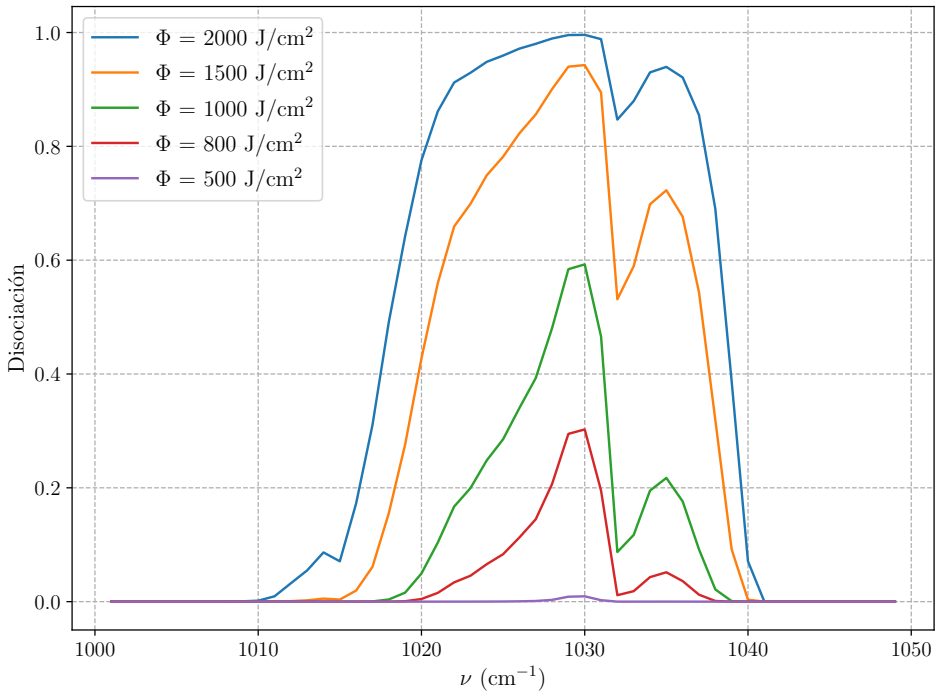

Figura 5.11: Probabilidad de disociación f^{28} como función de ν. Las simulaciones fueron realizadas para la especie isotópica $^{28}SiF_4$ y para distintos valores de Φ.

aprecia en las simulaciones realizadas; en tal sentido, esta es una limitación sobre cuyas razones nos proponemos explorar en el futuro.

5.5. Exploración de la DMFIR-2f

A lo largo de la siguiente sección mostramos los resultados para simulaciones de DMFIR-2f. En forma análoga a lo que se reporta en la sección 5.4.1, evaluamos primero la dinámica poblacional para una condición particular. En la figura 5.12 se expone en falso color la población de los niveles vibracionales para una simulación de DMFIR-2f con $\Phi_E = 100$ J/cm^2, $\Phi_D = 400$ J/cm^2. Los valores de ν se mantienen para todas las simulaciones que siguen, y por eso los mencionamos, $\nu_E = 1032$ cm^{-1} y $\nu_D = 983$ cm^{-1}.

En la simulación se puede apreciar la variación en las poblaciones en los instantes en que aparecen los pulsos IR. Para el láser de excitación $t_0 = 2{,}0$ μs y el de disociación en $t_0 = 3{,}5$ μs. Otro punto a mencionar es que el valor de Φ_E no es suficiente para lograr

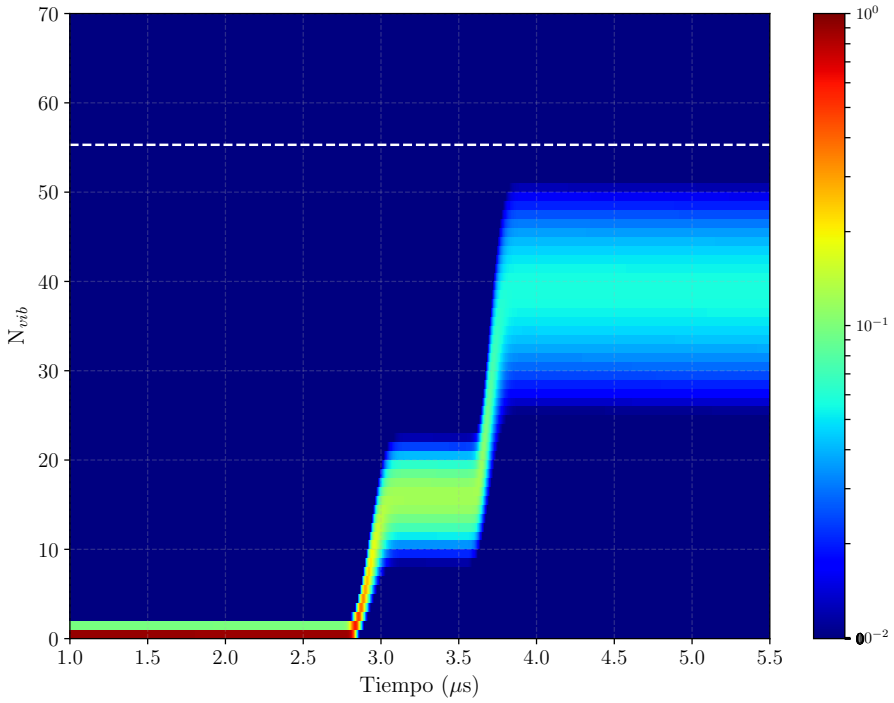

Figura 5.12: Niveles vibracionales en función del tiempo para una simulación de DMFIR-2f. En línea segmentada blanca se muestra el nivel de disociación del enlace Si-F.

una disociación por sí solo, mientras que con el conjunto excitación + disociación se logra una fracción de moléculas disociadas $f^{28} = 0{,}0022$.

Otra observación es relativo a la distribución de las poblaciones vibracionales; con el primero de los láseres se aprecia una dispersión menor que para el segundo. Esto se corresponde con el análisis de la sección 5.4.1 donde hacemos referencia a la pérdida de coherencia de los niveles vibracionales. La excitación final que se consigue con el láser de disociación es más alta y por lo tanto, es esperable que la dispersión en niveles vibracionales sea también mayor.

Estudiamos ahora cómo es f^{28} pero en función del retardo entre los láseres IR, que definimos como $\tau = t^D_{ini} - t^E_{ini}$. El resultado de esta simulación se muestra en la figura 5.13, donde se compara la f^{28} entre DMFIR-2f y la de cada láser por separado. En tal sentido, se observa que hay una mejora en f^{28} para la técnica DMFIR-2f, que es superior a la suma de la DMFIR que generan los láseres de excitación y de disociación por separado. También mencionar que no hay un decaimiento en f^{28}, que se observa experimentalmente,

porque no se consideran términos de relajación en el modelo de ecuaciones de balance. Una mejora a este sistema sería la inclusión de los decaimientos por fluorescencia y también el tiempo de tránsito de SiF_4 en el jet molecular.

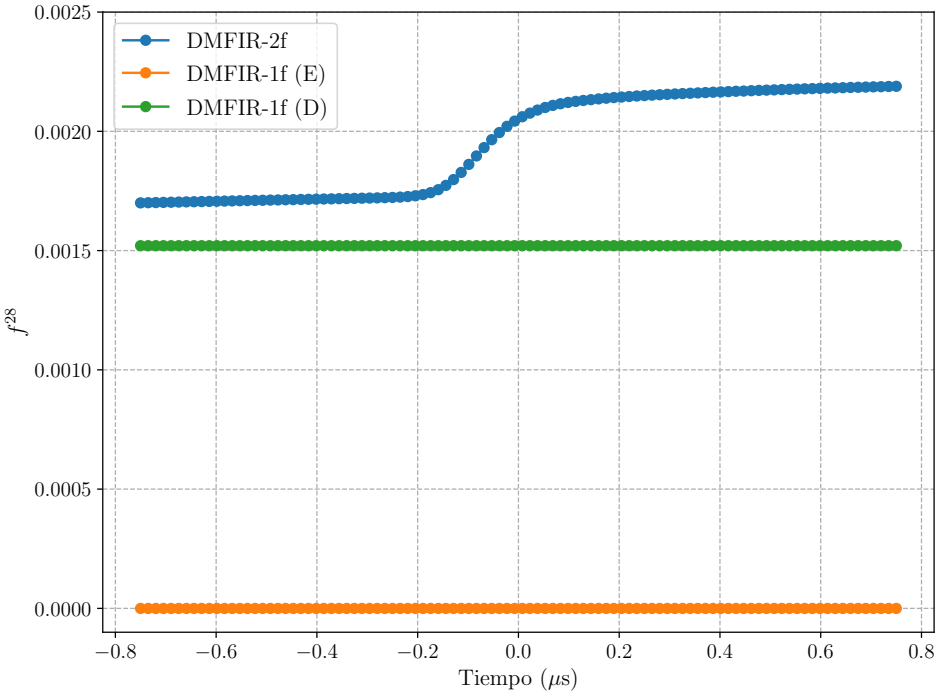

Figura 5.13: Comparación de la probabilidad de disociación f^{28} entre distintas DMFIR. La línea azul refiere a la DMFIR-2f, la naranja, a la DMFIR con el láser de excitación, y la verde, la del láser de disociación.

Un resultado llamativo es el valor de f^{28} que se consigue con el láser de disociación, más si tenemos en cuenta que se trata de un láser muy alejado del espectro vibracional de baja señal. Una posible explicación a esto es que el modelo de sección eficaz propuesto, $\sigma(N_i)$, sobrevalora absorción de los primeros niveles; porque solo considera la desintonización armónica, mediada por una lorentziana.

Finalmente, en la figura 5.14 mostramos los resultados de estudiar f^{28} como función de Φ_E. Para tales simulaciones se dispone una $\Phi_D = 600$ J/cm^2 y se mantienen los valores de ν de los láseres.

La comparación entre ambas técnicas muestra, por un lado, que Φ_E necesaria para la disociación se ve reducida. Podemos incluso afirmar que las curvas son muy similares, a menos del valor de "bias" antes del cual se hizo mención en la figura anterior,

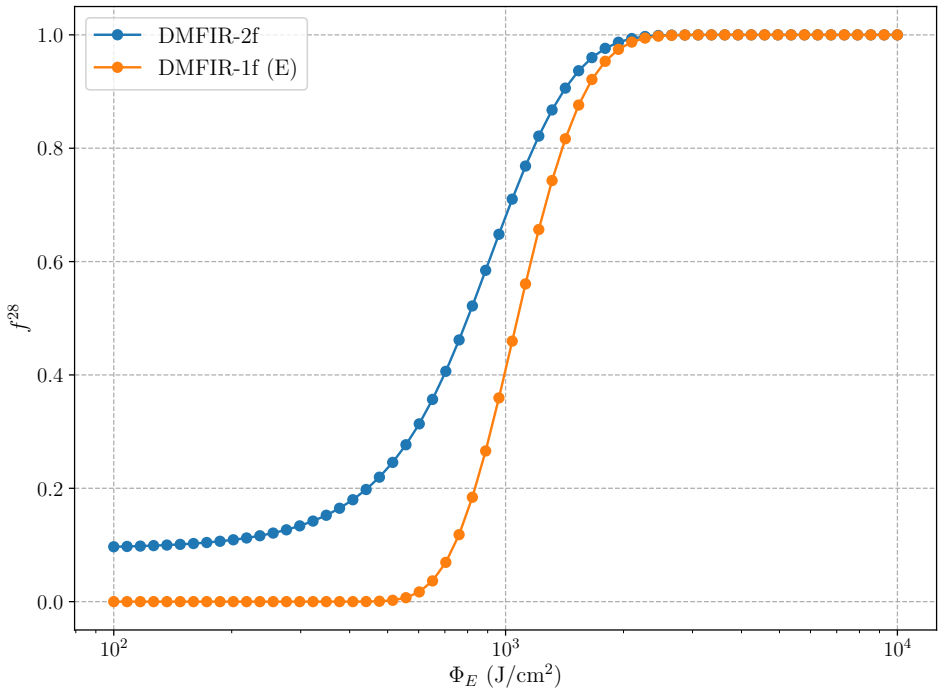

Figura 5.14: Probabilidad de disociación f^{28} como función de Φ_E. En azul, la simulación para DMFIR-2f y en naranja, la simulación para Φ_E.

pero desplazada hacia valores menores de Φ en el caso de DMFIR-2f. Esto también es una corroboración de la mejora en f^{28}, algo que experimentalmente determinamos en las secciones 4.4.1 y 4.4.2. Por último, cabe mencionar que en el límite de $\Phi_E \to \infty$ la probabilidad de disociación tiende a uno. Este resultado otorga consistencia a las simulaciones, porque es razonable suponer que con fluencias cada vez más altas hay una sobreexcitación de la molécula al punto de que tampoco es resonante con el segundo láser.

CAPÍTULO 6

Conclusiones y perspectivas

"Now this is not the end. It is not even the beginning of the end. But it is, perhaps, the end of the beginning"

Winston Churchill

El objetivo de la presente tesis de doctorado fue el desarrollo de un sistema de separación isotópica láser para enriquecimiento de silicio. Esto supone responder, en forma resumida, ¿cómo es la absorción multifotónica IR? y ¿cuáles son las condiciones óptimas para la DMFIR?

Desde un punto de vista experimental, podemos trazar una división entre las técnicas aplicadas para analizar el objeto de estudio. En tal sentido, los enfoques establecidos fueron:

- La aplicación de diversas técnicas de espectroscopía para caracterizar σ_{IR}, o en otras palabras, la absorción multifotónica IR.

- La utilización de un sistema de espectrometría de masas para cuantificar la probabilidad de disociación y el grado de selectividad isotópica de la DMFIR.

Si bien ambas técnicas (espectroscopía y espectrometría de masas) se utilizaron para estudiar un mismo fenómeno físico, la DMFIR, los objetos de análisis son distintos en cada una de ellas. Las técnicas de espectroscopía se basan en el análisis de cantidades macroscópicas como la absorbancia, transmitancia o señal optoacústica. En contraposición, la espectrometría de masas la aplicamos en un sistema que podemos considerar de "molécula aislada". En tal sentido, podemos afirmar que, para esta técnica, el objeto de estudio es una cantidad microscópica. Consideramos que la complementariedad de ambas técnicas es crucial para hacer una descripción profunda de los procesos intrínsecos a la DMFIR, en un sistema multidimensional como la molécula de SiF_4.

Espectroscopía multifotónica IR

Las experiencias de espectroscopía FTIR nos permitieron hacer una descripción del espectro de absorción IR de baja señal del SiF_4. Se determinó la sección eficaz de baja señal del modo ν_3, $\sigma_0 = 1{,}5.10^{-17}$ cm^2, y también el factor de anarmonicidad de Morse. En tal sentido, determinamos un factor experimental $\chi_e = 4{,}5\pm0{,}2$ que se corresponde con el valor teórico $\chi = 4{,}4$.

Dispusimos entonces un sistema experimental, con láseres TEA de CO_2, para realizar espectroscopía de absorbancia con el objetivo estudiar la $\sigma(\Phi)$ en un régmien multifotónico. Esto implicó el desarrollo de un sistema de guiado y enfoque para los láseres IR y la disposición de detectores de energía. Para la adquisición y análisis de datos se desarrollaron scripts en Matlab. Dichas mediciones las hicimos con dos geometrías del láser: colimado y enfocado.

A partir de analizar la transmitancia, en los experimentos de geometría colimada, determinamos la forma funcional $\sigma(\Phi)$. Se propuso una ley de potencias para modelarla, $\sigma(\Phi) = A\Phi^{-b}$, y se obtiene un valor de $b = 0{,}31$. Este valor se estima a partir de caracterizar σ para distintas ν de emisión del láser TEA de CO_2. Por último, es necesario mencionar que en la geometría colimada determinamos una absorción máxima de fotones $\eta_{\max} \simeq 2{,}0$.

Para las experiencias con un haz enfocado fue necesario plantear de un modelo de absorción, basado en la ley de Lambert-Beer, para un haz gaussiano enfocado en el centro de la celda. Este modelo consiste en resolver una ecuación diferencial, que hicimos con un script de Matlab. Observamos que los resultados de esta evaluación numérica, que

no tiene parámetros de ajuste, se adecuan muy bien a las medidas experimentales de transmitancia. A partir de estas simulaciones pudimos estimar una absorción máxima $\eta \simeq 60$ para $\nu = 1027{,}4$ cm^{-1}, línea 9P(30) del láser, con una energía de entrada de 50 mJ.

Otra de las técnicas que implementamos fue la espectroscopía optoacústica, también en una geometría enfocada. El objeto de análisis de esta técnica es la señal optoacústica, S_{OA}, que es proporcional a la absorbancia de la muestra. El estimador que utilizamos para esta cantidad fue la desviación estándar de la señal eléctrica del micrófono.

A partir de estudiar la dependencia de S_{OA} con Φ, determinamos la forma funcional de σ. Dados los resultados de la espectroscopía de absorbancia, se propuso un modelo tipo ley de potencia $\sigma(\Phi) = A\Phi^{-b}$ y se obtuvo un valor de exponente $\langle b \rangle = 0{,}37$. Este valor se corresponde con el que determinamos en las experiencias de geometría colimada. Sobre esta base fue que es que establecimos una correlación entre dichas técnicas, que resulta promisoria para establecer una calibración de tipo instrumental para la S_{OA}. Cabe mencionar también que se hizo un análisis espectral de S_{OA}, para distintas ν de emisión del láser. En dichos experimentos se observó un desplazamiento $\delta\nu \simeq 12$ cm^{-1}, indicio de que se está en un régimen de absorción multifotónico.

Finalmente, se estudió la absorción multifotónica pero con la irradiación de dos láseres: el de excitación y el de disociación. Observamos en ambas técnicas un aumento en la absorción IR, cuando se superponen temporalmente los láseres de excitación ($\nu = 1032$ cm^{-1}) y de disociación ($\nu = 983$ cm^{-1}). Este resultado nos indica que estamos en presencia de un esquema de absorción secuencial. A partir de considerar la desintonización del láser de disociación, $\Delta\nu = 50$ cm^{-1}, y el factor anarmónico de Morse, determinamos un excitación vibracional $N_{\mathrm{vib}} \simeq 9$.

TOF-MS como técnica de análisis

Una segunda parte del trabajo experimental realizado consistió en caracterizar la DM-FIR, en un jet molecular, mediante espectrometría de masas por tiempo de vuelo. A partir de la técnica TOF-MS, caracterizamos la probabilidad de disociación y el grado de selectividad isotópica; propiedades características de todo proceso de separación isotópica. Esto requirió el desarrollo de:

- Arreglo de óptica IR para guiar los láseres de excitación y disociación hacia la cámara de reacciones. En forma análoga, se dispuso de un sistema de guiado para el láser de ionización.

- Sistema de sincronización temporal para inyección de muestra, disparo de los láseres (ambos láseres IR y el láser UV de ionización) y finalmente, la ventana temporal de análisis para los espectros. El control del sistema se realizó mediante scripts de Matlab, de desarrollo propio.

- Programas en lenguaje Matlab para adquirir las señales de los espectros de masas en los experimentos de espectrometría.

- Programas, también en lenguaje Matlab, para el análisis de datos de los espectros de masas para determinar la amplitud de pico de los iones.

En primer lugar se realizó una calibración en masas del sistema TOF-MS a partir de una muestra de aire. Luego se hizo una caracterización del jet molecular y se modelaron los tiempos de arribo de los iones con una distribución de probabilidad de Maxwell-Boltzmann. A partir de esto, se determinó una temperatura efectiva para el jet molecular de T = (36±2) K.

En el marco de las observaciones anteriores, hicimos un estudio de la ionización de la molécula de SiF_4. En los espectros de masas de esta molécula se observaron cuatro iones moleculares característicos, con sus respectivas especies isotópicas: Si^+, SiF^+, SiF_2^+ y SiF_3^+. Cabe mencionar que no se observó el ion padre (SiF_4^+) en el espectro de masas. No obstante, se consideró a la amplitud del ion SiF^+ como estimador de la concentración de SiF_4 en el jet molecular. A partir de estudiar la amplitud de pico de las especies isotópicas de SiF^+, se determinó la abundancia relativa γ_{29} = 5,2±0,1 % y γ_{30} = 3,4±0,1 %.

La parametrización de la DMFIR-2f se hizo a partir de estudiar la dependencia de α_{47} y β_{30}, estimadores de probabilidad de disociación y selectividad isotópica, con (Φ_E, Φ_D) y (ν_E, ν_D). A partir de esta parametrización, obtuvimos la siguiente dependencia para el estimador α_{47},

- $\alpha_{47} \propto \Phi_E^c$ donde c = 0,70

- $\alpha_{47} \propto \Phi_E^c$ donde c = 0,44

En contraposición, el estimador β_{30} presentaba una alta fluctuación y por eso no fue posible establecer una forma funcional.

A partir de la parametrización en términos de la ν observamos una mejora de un orden de magnitud para el estimador α_{47}, cuando se compara DMFIR-1f y DMFIR-2f. También se observó una mejora en la selectividad isotópica, β_{30}, que para la técnica de DMFIR-2f es 2,5 veces mayor.

Otro punto a mencionar es que en el espectro $\alpha_{47}(\nu_D)$ y $\beta_{30}(\nu_D)$ se observó un desplazamiento $\delta\nu \simeq 50$ cm^{-1} respecto del espectro de baja señal. Por otro lado, la dependencia con ν_E mostraba un leve desplazamiento, consistente con el bajo grado de excitación. Esto lo interpretamos como un indicio del esquema de absorción secuencial para absorber la longitud de onda del láser de disociación es necesario que las moléculas se exciten hacia el cuasicontinuo del espectro vibracional.

Modelo de dinámica RRKM

Se planteó un modelo de ecuaciones de balance para describir la dinámica poblacional durante la DMFIR. Este modelo se enmarca en la teoría RRKM de reacciones unimoleculares. Para efectuar la resolución numérica de este sistema de ecuaciones, se desarrollaron los siguientes scripts en lenguaje de programación Matlab: uno para efectuar el conteo exacto de niveles vibracionales y otro para la resolución de las ecuaciones dinámicas utilizando el método ODE23s.

Una primera prueba de este programa consistió en simular experimentos de DMFIR-1f. Los resultados obtenidos de probabilidad de disociación y selectividad isotópica se encuentran en el orden de magnitud de los obtenidos experimentalmente. Estos resultados hacen que el modelo planteado sea promisorio, si consideramos que no se realiza minimización en ningún parámetro.

Por último, se hicieron simulaciones para la DMFIR-2f y se caracterizó la probabilidad de disociación en función del retardo entre láseres y Φ_E. Se observó una mejora en la eficiencia de disociación con la DMFIR-2f pero sin contrastar con resultados experimentales. Una propuesta atractiva para sofisticar el modelo de ecuaciones es incluir la información espectral de los estimadores α_{47} y β_{30}. En tal sentido, una propuesta que podría hacerse es la de establecer un ajuste con los valores experimentales de selectividad isotópica.

Apéndices

APÉNDICE A

Láser TEA de CO_2

A.1. Fluencia de un haz gaussiano

La fluencia de un láser está definida como la energía por unidad de área y la unidad que utilizamos para dicha cantidad es J/cm^2; por otro lado, es una función que toma valores a lo largo de la distribución espacial del haz. A lo largo de toda la tesis hemos trabajado con láseres que son TEM$_{00}$, donde la distribución espacial es gaussiana. Para este caso en particular, reportamos la fluencia correspondiente al valor de pico, la cual se calcula como

$$\Phi = \frac{E}{\pi w^2} \tag{A.1}$$

Para determinar el tamaño del haz, aplicamos la técnica de la cuchilla[1]. En el caso del láser TEM$_{00}$ su distribución es una función gaussiana y la intensidad lumínica [2] se expresa como,

$$I(x, y) = I_0 e^{-\frac{x^2+y^2}{w^2}} \tag{A.2}$$

[1] Esta técnica consiste en obturar el paso del haz con una cuchilla y medir la energía no obturada. A partir de medir esta energía en función del desplazamiento, se determina el tamaño del haz.

[2] La descripción entre intensidad y energía es análoga; ya que son cantidades proporcionales, elegimos la primera por ser más sencilla.

donde I_0 es la intensidad de pico y w es el ancho a mitad de altura [Ver81]. La energía que mide el detector es la integral espacial de lo que no obtura la cuchilla. Asumimos que esta es mucho más grande que el tamaño del haz y que se desplaza a lo largo del eje x.

$$\int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{x} dx\, I(x,y) = \frac{I_0 w^2 \pi}{2}\left(1 + \mathrm{erf}\left(\frac{x - x_0}{w}\right)^2\right) \tag{A.3}$$

En la figura A.1 se determina el tamaño de un haz gaussiano, enfocado, en las cercanías del foco. A partir de la regresión por cuadrados mínimos de la expresión A.3 se determinó

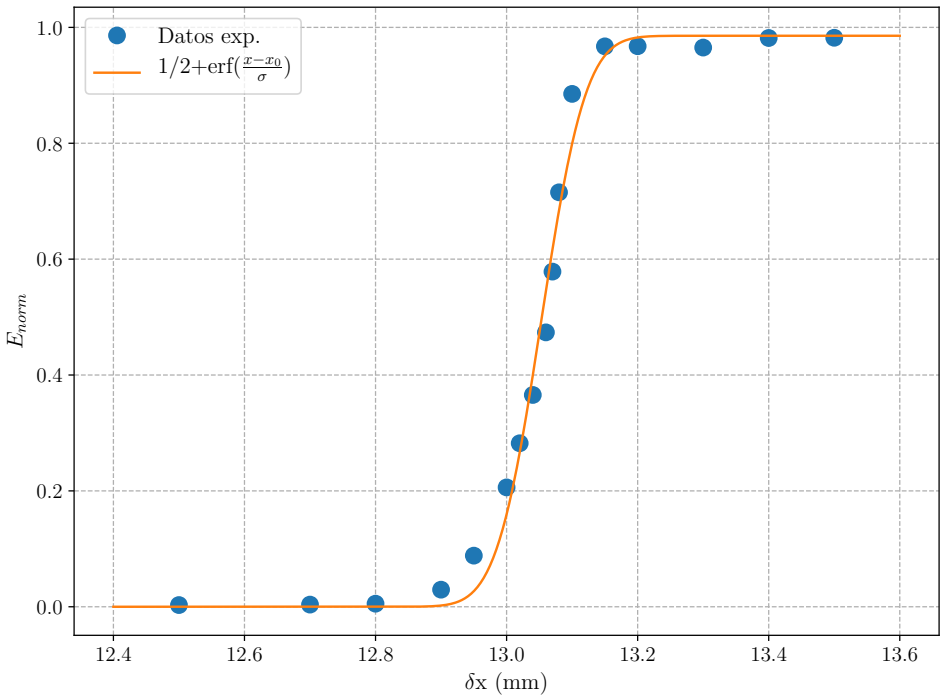

Figura A.1: Intesidad de luz transmitida en función del desplazamiento de la cuchilla. En naranja se muestra la regresión para un haz gaussiano.

que el tamaño del haz era $w = (75\pm2)$ μm.

A.2. Enfoque de láser TEA de CO_2

Otra de las caracterizaciones realizadas es la del enfoque de un haz gaussiano. En los experimentos de espectroscopía en celda estanca, se utiliza una lente de ZnSe con una distancia focal de 12 cm. Analizamos entonces como es el comportamiento del haz a lo largo de la dirección de propagación, de ahora en más z, y determinamos el grado de

enfoque. La determinación del tamaño del haz, en cada una de las posiciones del eje z, se hace con el método de la cuchilla, en forma análoga a lo que se detalla en la sección A.1.

Cuando se enfoca un haz gaussiano tipo TEM_{00} el tamaño del haz está determinado por la siguiente expresión,

$$w(z) = w_0\sqrt{1 + \left(\frac{z - z_0}{z_R}\right)^2} \tag{A.4}$$

donde w_0 es el tamaño en el foco, z_R el rango de Rayleigh y z_0 la posición del foco. En la figura A.2 se muestra el tamaño del haz del láser de excitación TEA de CO_2 para distintas posiciones a lo largo de la dirección propagación. Además se muestra en naranja el ajuste realizado por cuadrados mínimos de la función, se obtienen entonces el tamaño del haz en el foco, $w_0 = (63{,}0 \pm 0{,}5)$ μm, y el rango de Rayleigh, $z_R = (0{,}95 \pm 0{,}02)$ mm de dicho haz. Este mismo procedimiento se realiza para distintas geometrías y también para el láser de disociación. En la tabla A.1 se reportan los valores obtenidos para ambos láseres, a lo largo de las distintas experiencias realizadas.

Láser	Enfoque (celda)		Enfoque (TOF)		Colimado
	w_0 (μm)	z_R (mm)	w_0 (μm)	z_R (mm)	w_0 (mm)
Excitación	63,0 ± 0,5	0,95 ± 0,02	108,0 ± 1,8	3,8 ± 0,2	3,38 ± 0,11
Disociación	75,0 ± 0,6	1,7 ± 0,1	133,0 ± 2,1	5.4 ± 0,3	2,58 ± 0,09

Tabla A.1: Tamaño de los haces IR en distintas geometrías de enfoque.

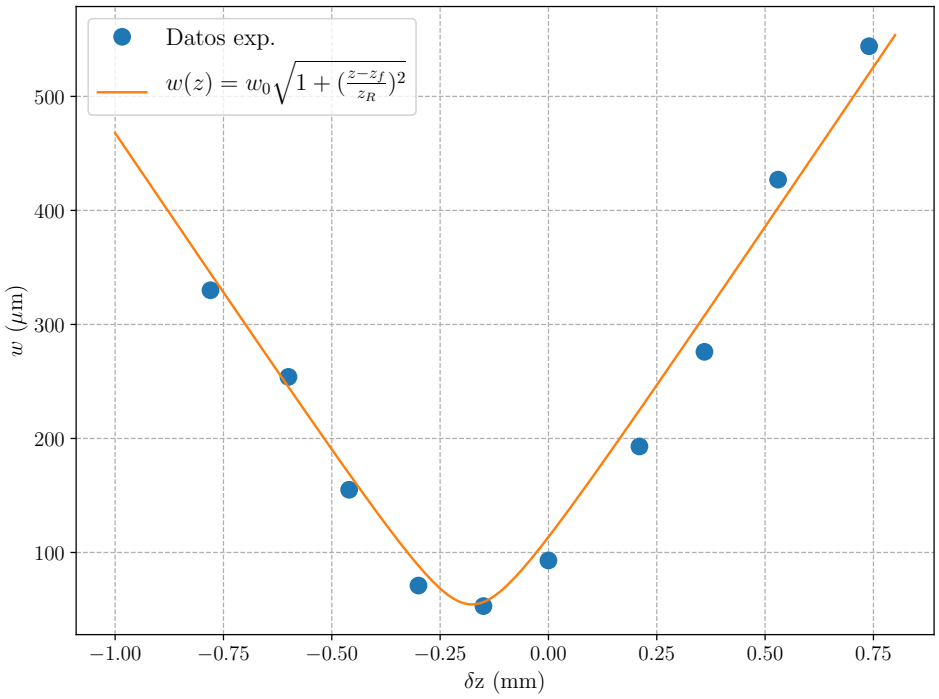

Figura A.2: Tamaño de un haz gaussiano enfocado, en las cercanías de la posición del foco. Los valores experimentales se determinaron mediante el método de la cuchilla, y en naranja se muestra la cáustica obtenida por cuadrados mínimos.

A.3. Espectro emisión láser TEA CO_2

Los láseres TEA de CO_2 tienen su espectro de emisión en el infrarrojo medio, en torno a $\lambda \simeq$ 9-10 μm. El bombeo de este tipo de láseres se realiza mediante una descarga eléctrica de ∼30 kV, que excita a la molécula de CO_2[Wit87]. La transición más común para estos láseres, es la relajación del modo vibracional excitado 00^01 a los niveles 10^00 y 02^20, que son las bandas de emisión de 9 y 10 μm respectivamente.

Además de estas transiciones vibracionales, ocurren las de tipo rotacional, donde $\Delta J = \pm 1$. Estas transiciones dan lugar a las líneas de emisión R y P, que ocurren para las bandas de 9 y 10 μm. La intensidad de emisión, y en última instancia la potencia del láser, está dada por la ganancia de baja señal (α_0) de estas transiciones. En la figura A.3 se muestra α_0 para las distintas bandas de emisión y se recuadra la banda 9P porque se superpone con el espectro de absorción del modo ν_3 del SiF_4.

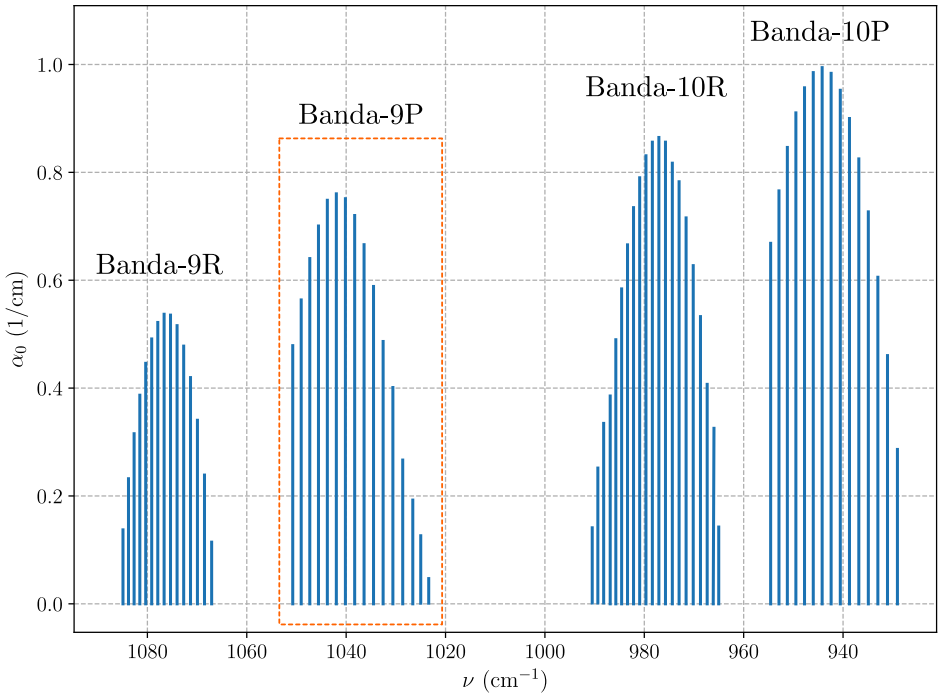

Figura A.3: Ganancia de baja señal del láser TEA de CO_2[Fre95]. Se recuadra en línea punteada naranja la banda de emisión que se superpone con el espectro de absorción del modo ν_3 del SiF_4.

APÉNDICE B

Láser Nd:YAG; descripción general

B.1. Sistema Q-Switch y doblado frecuencia

El láser que hemos utilizado para las experiencias de espectrometría de masas es un Nd:YAG pulsado *Spectra Physics Quanta-Ray Lab 170*. El objetivo de utilizar este tipo de láser es efectuar la ionización de la muestra a analizar con el sistema TOF-UV. En nuestro caso no utilizamos el láser en 1064 nm, sino que hacemos una cuadruplicación de la frecuencia de emisión, mediante cristales KDP, para obtener $\lambda = 266$ nm [1].

Este láser cuenta con un sistema de bombeo del medio activo por lámparas flash, con un espectro de emisión en el infrarrojo cercano. La inversión de población de los iones de Neodimio tiene un lento decaimiento, ya que el tiempo de vida del nivel superior es $\tau \simeq 0{,}23$ ms. Esta dinámica hace que en los láseres de Nd:YAG se aplique la técnica de Q-Switch para generar pulsos láser.

Dicha técnica consiste en activar, por un cierto intervalo de tiempo, la realimentación en la cavidad óptica. Con esta técnica es posible generar pulsos láser de corta duración (típicamente ns) y con intensidades de 10^{10}W/cm^2. El elemento que funciona como interruptor de la cavidad -de ahí su nombre, Q-switch- es un dispositivo electro-óptico; para

[1] A partir de ahora nos referimos a Láser UV, a la radiación de $\lambda = 266$ nm.

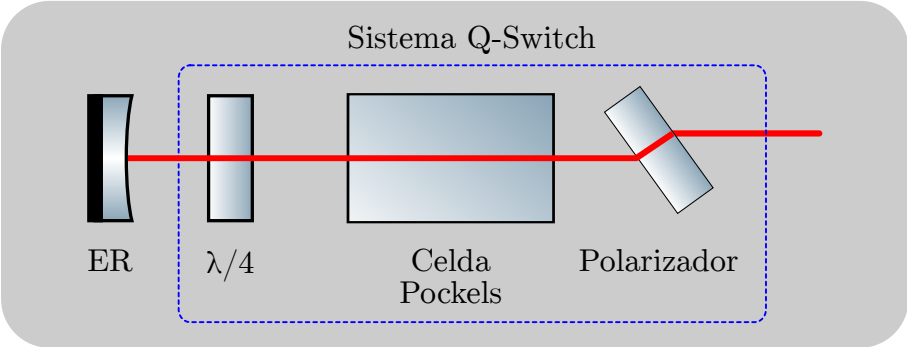

Figura B.1: Esquema del sistema Q-switch para el láser UV. El elemento eletroóptico que activa la cavidad es la celda Pockels. ER: Espejo reflector, $\lambda/4$: lámina de cuarto de onda.

el láser que se utiliza, este es una celda Pockels. La figura B.1 muestra un esquema de cómo son los elementos de la cavidad óptica que corresponden al Q-switch.

El control del disparo del Q-switch nos permite variar la energía final de emisión del láser. El controlador del láser *Spectra Physics Quanta-Ray Lab 170* cuenta con entradas para controlar el disparo de la lámpara, y el Q-switch, con pulsos TTL; al retardo entre dichas señales lo denominamos "retardo de Q-switch" (t_{QS}). Estas señales TTL las generamos con el generador de retardos *BNC Model 500*. La medición de energía se realiza con un medidor *Gentec*, y un atenuador para radiación UV, también *Gentec*. La figura B.2 se muestra la energía del pulso láser en función del retardo de Q-Switch.

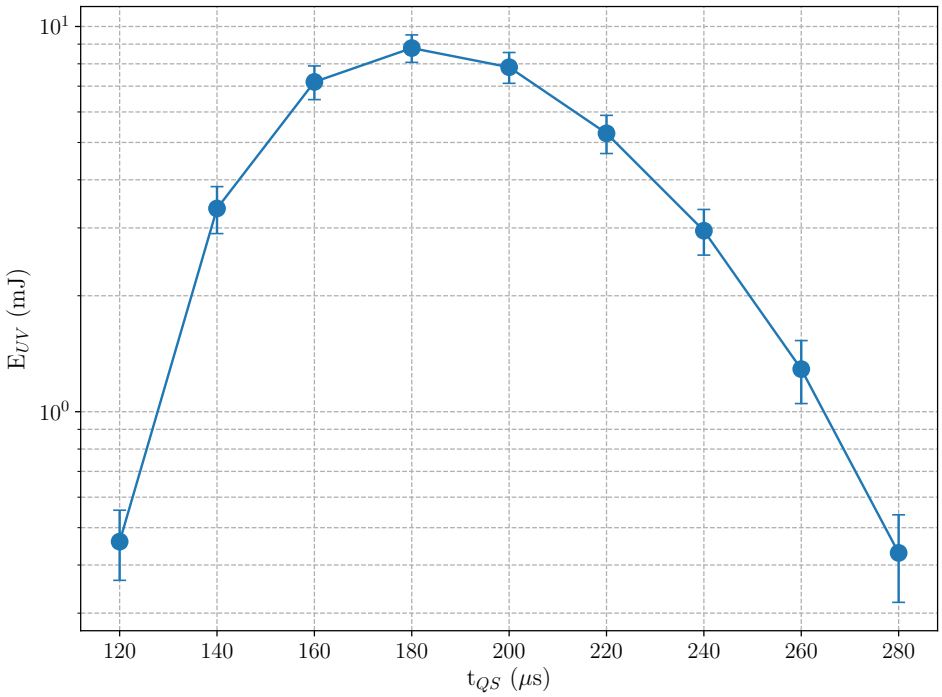

Figura B.2: Energía del pulso láser UV en función del retardo entre lámpara y Q-swtich.

B.2. Análisis temporal de pulso UV

Además de la caracterización en energía, hacemos un análisis del tiempo de aparición y ancho a mitad de altura del pulso UV, relativo al retardo de Q-switch. Esta caracterización nos permite establecer las condiciones ópticas para la sincronización entre los diversos láseres que se utiliza: excitación, disociación y UV. La figura B.3 muestra la señal TTL del retardo de Q-switch y la señal eléctrica en el fotodiodo al ser irradiado. Ambas señales eléctricas son adquiridas con el osciloscopio *Tektronix DPO-7104*. Se puede apreciar el tiempo de aparición del pulso UV está en un entorno de 300 ns.

Para caracterizar este tiempo de aparición hacemos detección del pulso UV en función de distintos retardos de Q-switch; en particular, se hicieron 200 mediciones por cada retardo. La figura B.3 muestra en falso color esta serie de mediciones de pulsos UV, para distintos retardos. El análisis estadístico de las trazas de oscilospio se puede observar en la figura B.4, donde se grafica el tiempo medio de aparición de los pulsos y del ancho a mitad de altura.

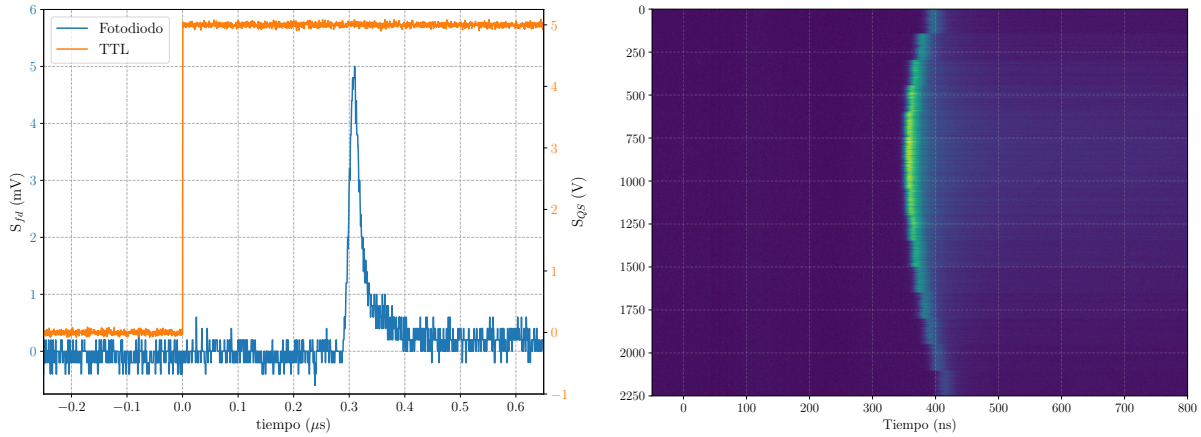

Figura B.3: A la izquierda: Señal de disparo TTL para el retardo de Q-switch (curva naranja) y señal eléctrica en el fotodiodo debido al láser UV (curva azul). A la derecha: Imagen en falso color de la intensidad del pulso láser, para distintos retardos de Q-switch.

Se aprecia que el tiempo de inicio tiene un mínimo, que corresponde a $t_{ini} \simeq 275$ ns, en la condición de máxima energía (retardo $t_{\mathrm{QS}} = 180$ μs). Para retardos menores/mayores a este valor el pulso láser toma, más tiempo en aparecer. Una explicación a este fenómeno está relacionada con la cantidad de inversión de población que realimenta cuando se activa el q-switch: si se lo acciona muy pronto, el bombeo no logró excitar suficiente cantidad de iones de Nd; si se lo acciona muy tarde, el nivel de iones excitados comienza a decaer al nivel de energía fundamental. También destacar que sumado al retardo en la aparición del pulso, hay una mayor inestabilidad en el valor medio del ancho a mitad del altura.

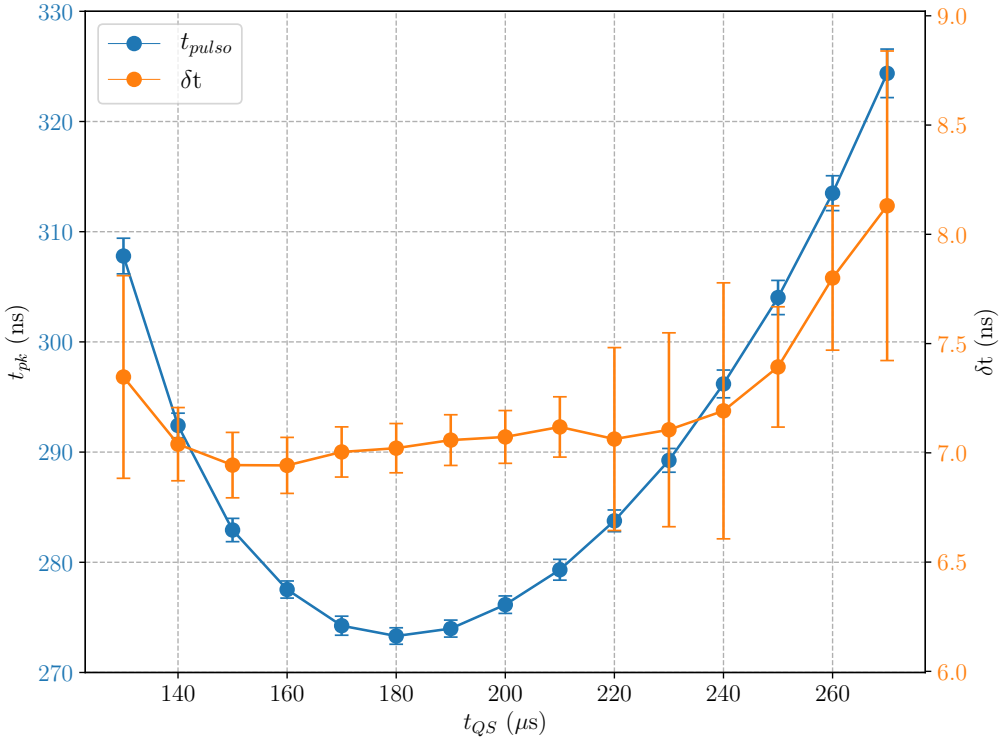

Figura B.4: Inicio del pulso láser y ancho a mitad de altura, en función del retardo q-switch. La curva azul corresponde a los valores medio, de tiempo de aparición del pulso, y la curva naranja, a los valores medios de ancho a mitad de altura. Este promedio se realiza, para cada retardo de q-switch, sobre 200 trazas de pulsos UV.

APÉNDICE C

Sistema detector de iones

C.1. Circuito amplificador: análisis espectral

Una de las caracterizaciones realizadas al sistema TOF es la del circuito amplificador a la salida del multiplicador de iones. Este consiste en dos amplificadores operacionales HFA 1100 dispuestos uno como amplificador inversor y el otro como no inversor. El circuito tiene una ganancia global A = 30 y se esquematiza en la figura C.1.

La forma que adoptamos para caracterizar este circuito consiste en aplicar un pulso cuadrado con un ancho $\delta t = 25$ ns, con la unidad de retardos BNC-500. Tanto la señal de entrada (s_{in}) al circuito como la de salida (s_{out}), se adquieren con el osciloscopio *Tektronix DPO 7104* en una ventana de 50 μs. A partir de tomar N=100 muestras de sendas señales y se computan las transformadas de Fourier mediante el algoritmo fft. De esta forma es posible calcular la transmitancia del circuito; en nuestro caso, lo denominamos ganancia, en el espectro de frecuencias.

$$G(\omega) = \frac{|\mathcal{F}[s_{out}]|}{|\mathcal{F}[s_{in}]|} \tag{C.1}$$

En la figura C.2 se visualizan las señales s_{in} y s_{out} en función del tiempo; también, en el recuadro inferior derecho se grafican las del módulo de sus respectivas transformadas de

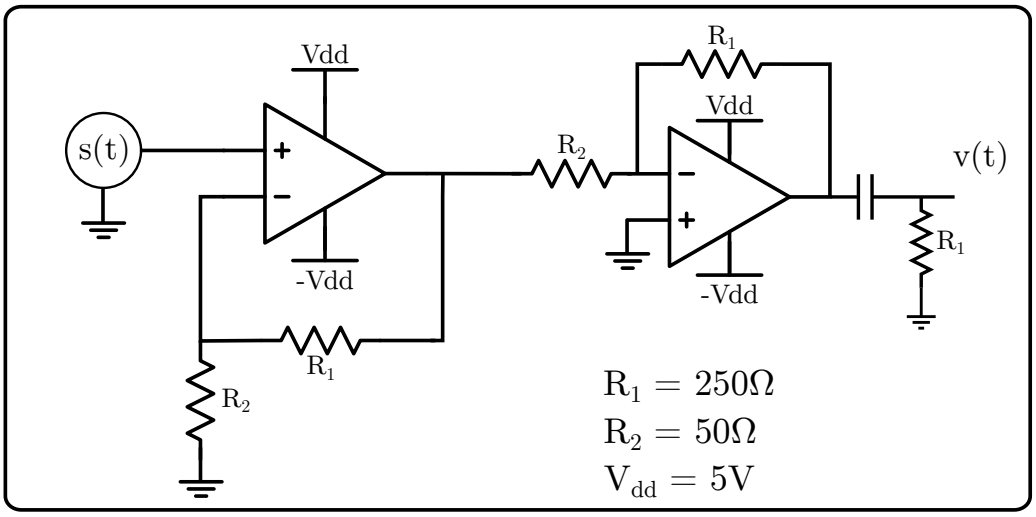

Figura C.1: Circuito preamplificador de la señal eléctrica del multiplicador de iones.

Fourier. Estos espectros individuales se promedian para obtener el cociente de la ecuación C.1 entre transformadas promedio, la ganancia obtenida por este método se muestra en la figura C.3.

La ganancia tiene un valor de 13 dB hasta $f \simeq 200$ MHz, con un leve pico alrededor de 80 MHz. Para frecuencias superiores, se observa un decaimiento hasta aproximadamente -20 dB, aunque el espectro se torna sumamente ruidoso. Por último, se grafica en la misma figura la ganancia reportada por el fabricante, un filtro pasa-bajo de tercer orden con una $f_c = 200$ MHz.

C.2. Multiplicador de iones

Los iones que viajan por el espectrómetro de masas finalmente inciden sobre el detector de iones. En particular, estos iones impactan sobre un cátodo y provocan la emisión de electrones. La eficiencia de emisión depende del material del cátodo y la energía cinética de los iones incidentes. Esta corriente inicial se amplifica con el multiplicador de iones *ETP Electron Multipliers SGE* cuyo principio de funcionamiento es la emisión secundaria de electrones.

El multiplicador de iones consiste en una serie de dínodos -en nuestro caso son doce- con una misma diferencia de potencial entre ellos (δV). Los electrones emitidos por el

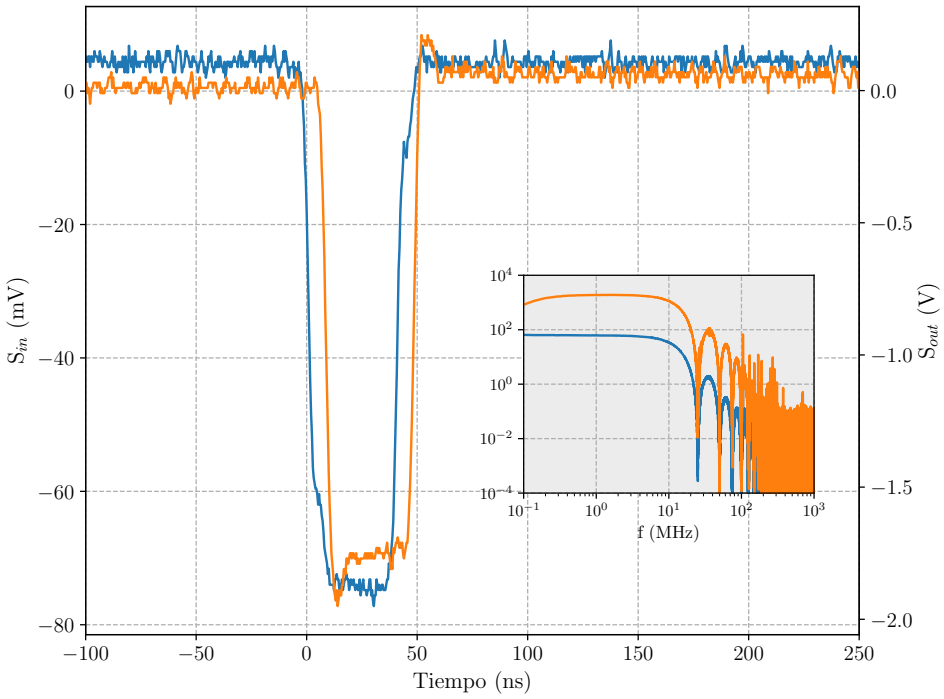

Figura C.2: Caracterización de la ganancia del circuito preamplificador. La señal azul corresponde a la de entrada, y la naranja, a la salida del circuito. Se grafica además la potencia espectral de dichas señales.

cátodo son acelerados, impactan sobre el primer dínodo y se produce la emisión de una mayor cantidad de electrones. Esta ganancia (g) en la cantidad de electrones generados es función del material del dínodo y proporcional a la diferencia de potencial δV [Manb].

El controlador del TOF permite variar δV con un potenciómetro multivuelta, con un total de diez vueltas, lo que permite variar la ganancia del multiplicador. La emisión de electrones se repite en cada uno de los dínodos del multiplicador de iones, que para nuestro caso es un total de 12. Por lo tanto la ganancia total con el multiplicador es,

$$I = I_0(g)^N = I_0 G \tag{C.2}$$

donde I_0 es la corriente inicial y N es el número de dínodos.

La caracterización de la ganancia del multiplicador la hacemos a partir de analizar la amplitud de pico de las especies presente en el aire, para distinto número de vuelta del controlador[1]. Para dicha experiencia se dispone un tiempo de apertura de válvula de 650

[1] Para simplificar denominamos ganancia a dicho número de vueltas.

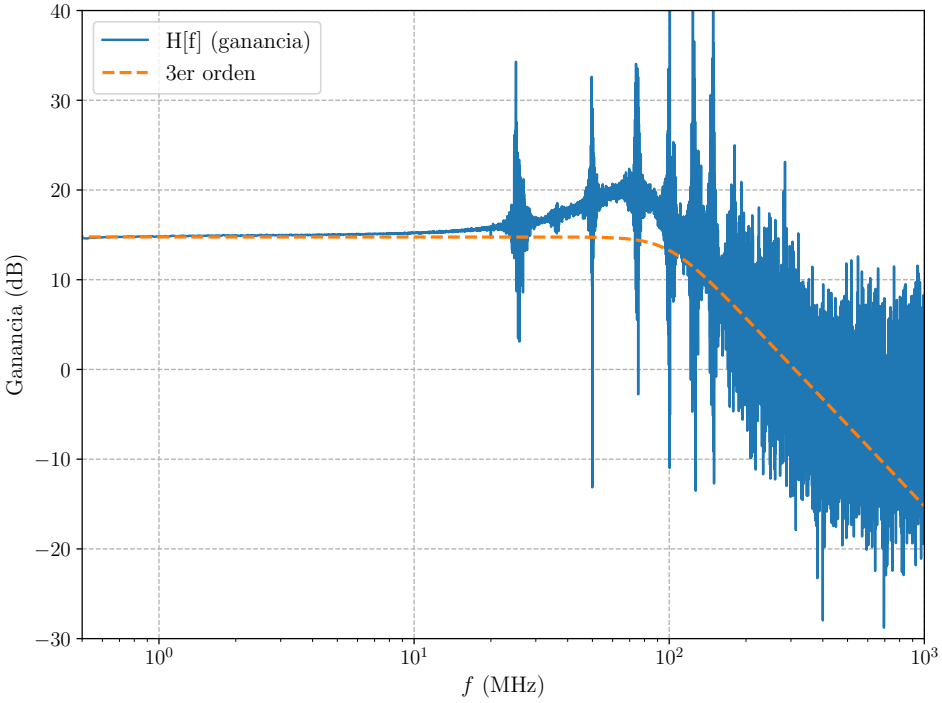

Figura C.3: Respuesta en frecuencia de la ganancia del circuito preamplificador, curva azul. En línea punteada se muestra el filtro de tercer orden propuesto por el fabricante.

μs y una E_{UV} = (3.5±0.3) mJ. En la figura C.4 se muestra amplitud de pico en función de la ganancia del multiplicador. Para cada uno de estos se hace una regresión de cuadrados mínimos por una ley de potencias, $f(x) = Ax^b$.

En la tabla C.1 se detallan los parámetros obtenidos para cada regresión, por ley de potencias, en los distintos iones presentes en el aire. De los dos parámetros detacamos el exponente cuyo valor es b≃12, que se corresponde con la cantidad de dínodos reportados por el fabricante [Manb].

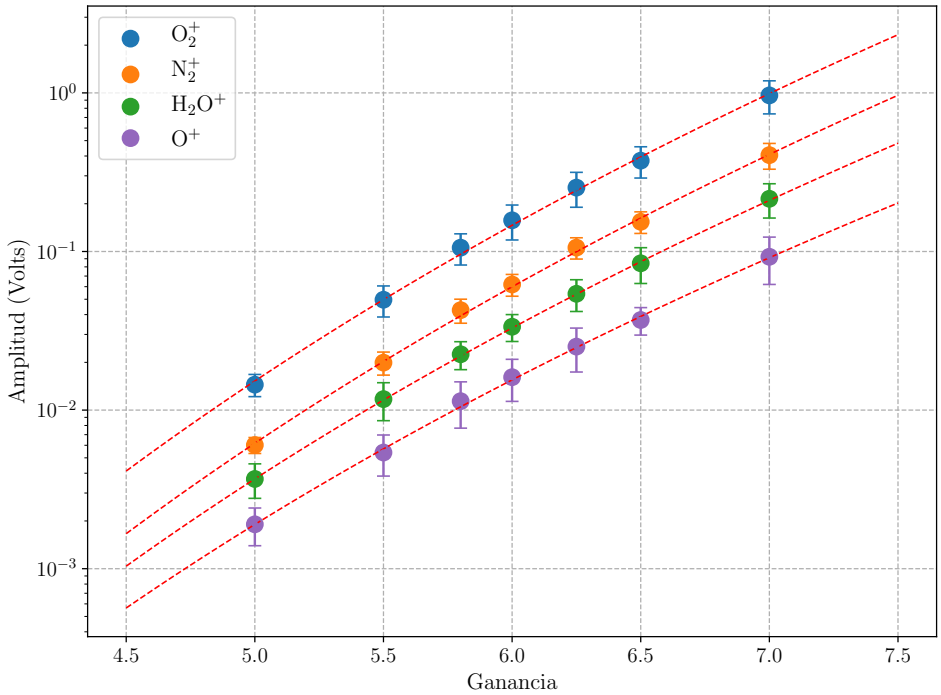

Figura C.4: Amplitud de pico de los iones mayoritarios del aire (O_2, N_2, H_2O) en función de la ganancia del TOF. Además, se grafican las regresiones por una ley de potencias, para cada uno de ellos.

Ion	$\ln(A)$	b
O_2^+	-25,14±1,1	12.40±0.20
N_2^+	-24,95±1,2	12.46±0.25
H_2O^+	-25,14±0,9	12.02±0.25
O^+	-24,79±1,1	11.51±0,4

Tabla C.1: Parámetros obtenidos en la regresión por una ley de potencias, para la caracterización de la ganancia del multiplicador de iones.

APÉNDICE D

Cálculos numéricos de radicales SiF_n

En el presente apéndice se muestran los cálculos de energía de los distintos fragmentos que generados al irradiar el SiF_4 con el láser UV. Estos se realizaron con el programa *Gaussian 09* y las barreras de energía se calcularon a partir del método G4(MP2). Dicho modelo consiste en un conjunto de cálculos *ab initio*, los cuales son combinados para obtener un cálculo de energía de alta precisión. Para determinar la geometría de los reactivos y productos se aplica el formalismo B3LYP de la teoría del funcional de la densidad, junto con la base 6-31G(2df,p). Las energías son calculadas al nivel CCSD(T)/6-31G(d), además se computan los términos de corrección al nivel MP2 incluyendo funciones difusas y de polarización. Dicho método de cálculo es uno de los más precisos, dentro de los *ab initio*, con una incerteza estimada en ± 1 kcal/mol [ZZT09].

Los análisis de cálculo hechos están orientados a explicar los espectros de masas obtenidos con radiación UV y UV+IR. Una primera parte donde estudiamos la inestabilidad del ion SiF_4^+ que, como expusimos en la sección 3.5, no se observa en los espectros UV. Mientras que en la segunda parte nos abocamos a hacer un balance energético del ion SiF^+ a partir de dos productos, SiF_4 y SiF_3.

D.1. Inestabilidad del ión SiF_4^+

En la sección 3.5 se muestran los espectros de masas cuando se irradia el jet molecular de SiF_4, ver figura 3.14. En tales espectros no se observa al ion SiF_4^+, pero sí aparecen las especies radicales ionizadas de tipo SiF_j^+ con $j = 0, 1, 2, 3$. Proponemos entonces determinar, a partir de cálculos *ab initio*, las energías necesarias para estos procesos de ionización y fragmentación. En particular nos enfocamos en la reacción,

$$SiF_4 \rightarrow SiF_3^+ + F \tag{D.1}$$

Dicha reacción puede ocurrir de dos formas, disociación seguida de una ionización o viceversa. La primera reacción a considerar es la descripta en la ecuación D.2 donde planteamos que ocurre una disociación y luego una ionización. Para estos dos procesos se requieren las siguientes energías,

$$\begin{cases} \Delta E(SiF_4 \rightarrow SiF_3 + F) = 163.0440 \frac{\text{kCal}}{\text{mol}} = 7.07\text{eV} \\ \Delta E(SiF_3 \rightarrow SiF_3^+ + e^-) = 212.4015 \frac{\text{kCal}}{\text{mol}} = 9.21\text{eV} \end{cases} \tag{D.2}$$

En el otro caso, donde ocurre primero la ionización, se tiene el siguiente balance energético.

$$\begin{cases} \Delta E(SiF_4 \rightarrow SiF_4^+ + e^-) = 360.0157 \frac{\text{kCal}}{\text{mol}} = 15.61\text{eV} \\ \Delta E(SiF_4^+ \rightarrow SiF_3^+ + F) = 15.4299 \frac{\text{kCal}}{\text{mol}} = 0.67\text{eV} \end{cases} \tag{D.3}$$

Ambas formas de cálculo dan un mismo balance energético, lo cual da consistencia para los cálculos realizados. Como resumen, en la figura D.1 se esquematizan las dos formas de fragmentación e ionización descriptas. En la misma escala se muestran los fotones de 266 nm del láser UV.

Como se observa en la figura anterior, la absorción de 3 fotones no es suficiente para ionizar el SiF_4 mientras que absorber cuatro es más que suficiente energía para realizar ionización y disociación. Si consideramos que la energía necesaria para dicha disociación es $\delta E_{diso} \ll E(266 \text{ nm})$ podemos concluir que el ion SiF_4^+ es una especie más inestable y que por el exceso energético se disocie. Por lo tanto, es esperable que no lo observemos en el espectro de masas.

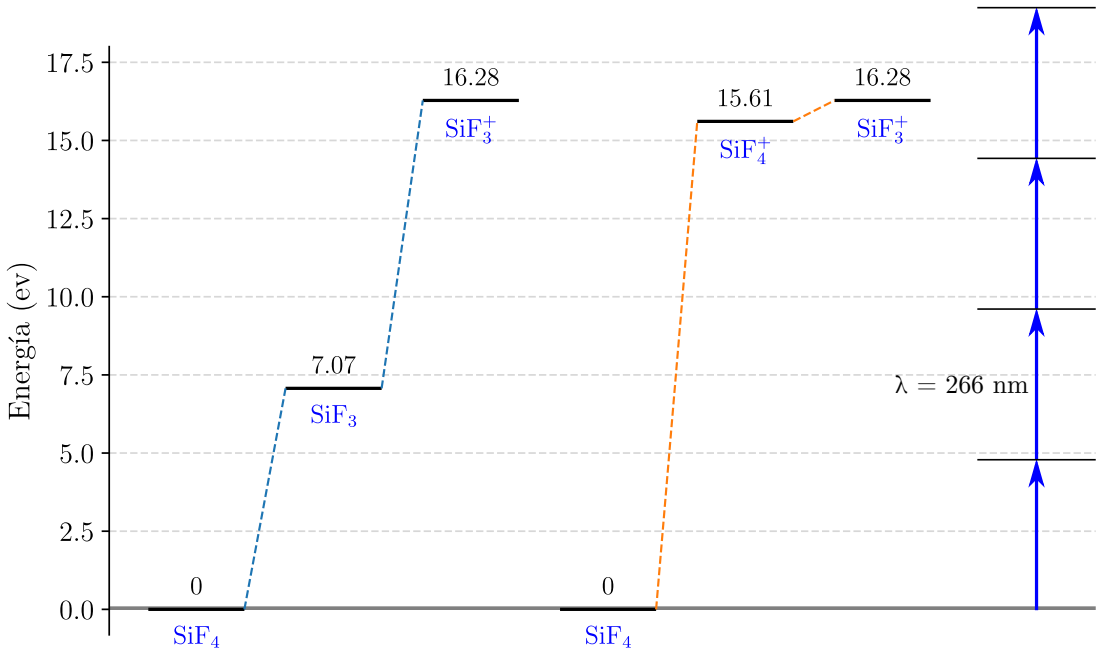

Figura D.1: Energías de las especies involucradas en la fragmentación y ionización de SiF_4. A la derecha se esquematiza la energía de los fotones UV (266 nm).

D.2. Análisis del radical SiF^+

En la sección 4.2 comparamos los espectros de SiF_4 para dos situaciones de irradiación: UV e IR+UV. Los espectros de masas de ambas situaciones presentan los mismos radicales ionizados, de tipo SiF_j^+ con $j = 0, 1, 2, 3$, pero se observa un notable aumento en la intensidad de pico del ion SiF^+ cuando se irradia en la configuración IR+UV. La amplitud de pico la describimos en la sección 4.2 en términos de las probabilidades de ionización y de la constante instrumental.

$$\begin{cases} I_{47}^{UV} & = \mathrm{Kp}_{\mathrm{SiF_4}}^{\mathrm{SiF^+}}[\mathrm{SiF_4}] \\ I_{47}^{IR+UV} & = \mathrm{Kp}_{\mathrm{SiF_3}}^{\mathrm{SiF^+}} f^{28}[\mathrm{SiF_4}] + \mathrm{Kp}_{\mathrm{SiF_4}}^{\mathrm{SiF^+}}(1 - f^{28})[\mathrm{SiF_4}] \end{cases} \tag{D.4}$$

Realizamos entonces simulaciones con el objetivo de determinar las energías necesarias para generar el ion SiF^+, a partir de SiF_4 y de SiF_3. Este último se elige ya que es el producto que se obtiene a partir de la disociación de SiF_4, con el láser TEA de CO_2. En la siguiente ecuación se detallan los resultados obtenidos para cada una de estas reacciones

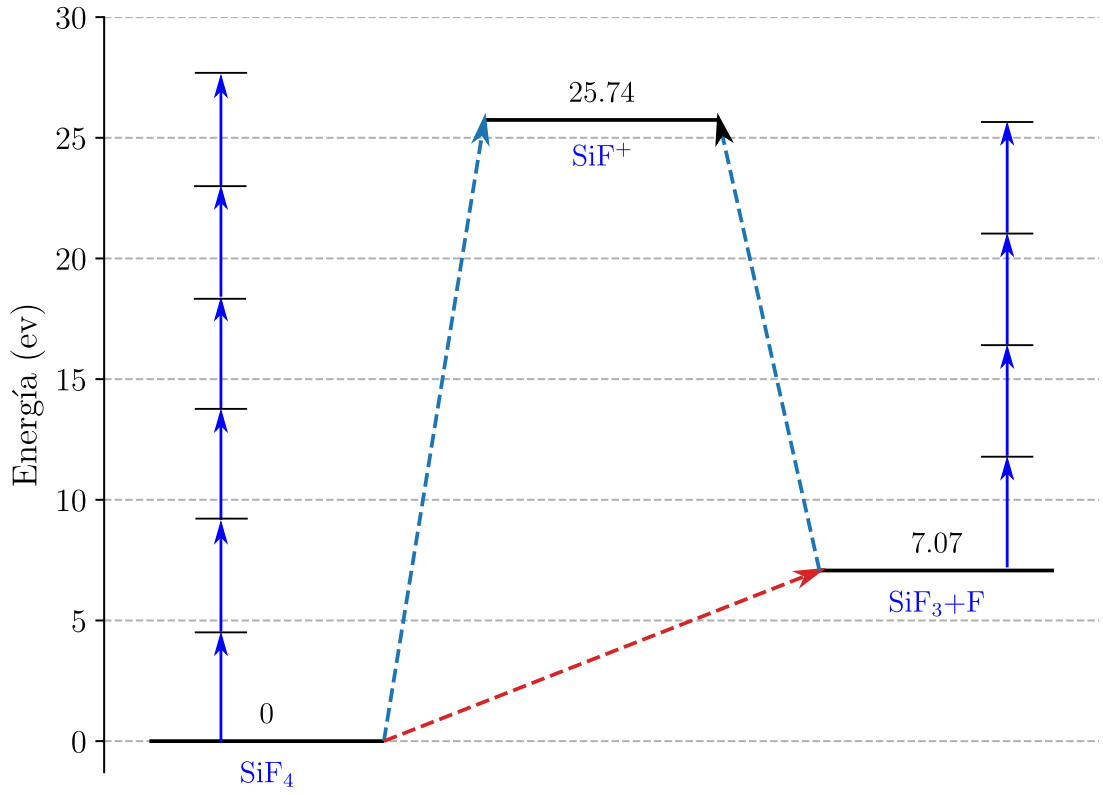

Figura D.2: Esquema de energías necesarias para la producción de SiF^+, a partir de SiF_4 y SiF_3.

y también se las esquematiza en la figura D.2

$$\begin{cases} \Delta E(\mathrm{SiF_4} \rightarrow \mathrm{SiF^+} + 3\mathrm{F} + \mathrm{e^-}) = 25.74\mathrm{eV} = 5.521 \text{ fot. } (266\mathrm{nm}) \\ \Delta E(\mathrm{SiF_3} \rightarrow \mathrm{SiF^+} + 2\mathrm{F} + \mathrm{e^-}) = 18.67\mathrm{eV} = 4.006 \text{ fot. } (266\mathrm{nm}) \end{cases} \tag{D.5}$$

Los resultados nos permiten establecer dos incipientes conclusiones. En primer lugar hemos determinado que el mecanismo para generar el radical SiF^+ requiere la absorción de 6 fotones, a partir de SiF_4 y de 4 cuando se parte de SiF_3. Tal y como se detalló en la sección 3.2 la probabilidad de ionización+fragmentación es proporcional a Φ^n, con n el número de fotones absorbidos. Podemos concluir entonces que el rendimiento en la ionización es menor para el proceso de 6 fotones, lo cual se corresponde con los espectros de masas UV e IR+UV de la sección 4.2.

Desde el punto de vista microscópico podemos suponer que la probabilidad de sendos mecanismos es la integral de las funciones de onda iniciales y finales, mediadas por un

operador cuántico $\hat{O}$.

$$p_{\mathrm{SiF}_n}^{\mathrm{SiF}^+} \sim f(\varepsilon - \varepsilon_{\mathrm{i+f}}) \int \psi(r)_{\mathrm{SiF}_n} \hat{O} \psi(r)_{\mathrm{SiF}^+} \tag{D.6}$$

donde$f(\varepsilon - \varepsilon_{\mathrm{i+f}})$ es una función de distribución con un máximo en $\varepsilon_{\mathrm{i+f}}$, la energía necesaria para ionizar y fragmentar. Esta forma de escribir la probabilidad es para establecer una comparación respecto a la resonancia de los dos mecanismos que estamos estudiando. Los resultados de la D.5 nos muestran que a partir de SiF_3 el número de fotones necesario es un valor muy cercano al entero. Esto nos motiva a pensar que se trata de un proceso mejor sintonizado en la resonancia, respecto al de 6 fotones. Este último razonamiento no es concluyente ya que la probabilidad obviamente es un parámetro puramente molecular y depende también de cómo sea la integral entre las funciones de onda del estado inicial y final de la molécula.

Bibliografía

[ACA11] A N Alcaraz, J Codnia y M L Azcárate. "Optimization of the infrared multiple-photon dissociation of SiF 4 to increase the isotopic selectivity". En: *Journal of Physics: Conference Series* 274.1 (2011), pág. 012091. URL: http://stacks.iop.org/1742-6596/274/i=1/a=012091.

[Alb+16] Sieghard Albert y col. "Synchrotron-Based Highest Resolution Terahertz Spectroscopy of the v24 Band System of 1,2-Dithiine (C4H4S2): A Candidate for Measuring the Parity Violating Energy Difference between Enantiomers of Chiral Molecules". En: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 7.19 (2016). PMID: 27606811, págs. 3847-3853. DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b01674. eprint: https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b01674. URL: https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b01674.

[ALR74] R.V. Ambartzumyan, V.S. Letokhov y E.A. Ryaboc. "Isotopic selective chemical reaction of BCl molecules in a strong infrared laser field". En: *JETP Lett.* 20.9 (1974), págs. 273-274.

[Amm+91] M.V. Ammosov y col. *Cross Sections of Direct Multiphoton Ionization of Atoms*. Ed. por Sir David Bates y Benjamin Bederson. Vol. 29. Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics. Academic Press, 1991, págs. 33 -111. DOI: https://doi.org/10.1016/S1049-250X(08)60138-X.

[And+11] B Andreas y col. "Counting the atoms in a 28 Si crystal for a new kilogram definition". En: *Metrologia* 48.2 (2011), pág. 1.

[Ber05] P.F. Bernath. *Spectra of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 2005. ISBN: 9780195346459. URL: https://books.google.com.ar/books?id=pW3uok6nITMC.

[BH14] Chhavi Bhardwaj y Luke Hanley. "Ion sources for mass spectrometric identification and imaging of molecular species". En: *Nat. Prod. Rep.* 31 (6 2014), págs. 756-767. DOI: 10.1039/C3NP70094A. URL: http://dx.doi.org/10.1039/C3NP70094A.

[Big15] Jacob Bigeleisen. "Quantum Mechanical Foundations of Isotope Chemistry". En: *Isotopes and Chemical Principles*. 2015. Cap. 1, págs. 1-28. DOI: 10.1021/bk-1975-0011.ch001.

[BKR03] O. V. Boyarkin, M. Kowalczyk y T. R. Rizzo. "Collisionally enhanced isotopic selectivity in multiphoton dissociation of vibrationally excited CF3H". En: *The Journal of Chemical Physics* 118.1 (2003), págs. 93-103. DOI: 10.1063/1.1524177. eprint: https://doi.org/10.1063/1.1524177. URL: https://doi.org/10.1063/1.1524177.

[Bos+07] R. Bossart y col. "Isotopically selective collisional vibrational energy transfer in CF3H". En: *The Journal of Chemical Physics* 126.5 (2007), pág. 054302. DOI: 10.1063/1.2433946. eprint: https://doi.org/10.1063/1.2433946. URL: https://doi.org/10.1063/1.2433946.

[BS73] Terry Beyer y D. F. Swinehart. "Algorithm 448: Number of Multiply restricted Partitions". En: *Commun. ACM* 16.6 (jun. de 1973), págs. 379-. ISSN: 0001-0782. DOI: 10.1145/362248.362275. URL: http://doi.acm.org/10.1145/362248.362275.

[Bur+05] A. P. Burtsev y col. "Integral intensities of absorption bands of silicon tetrafluoride in the gas phase and cryogenic solutions: Experiment and calculation". En: *Optics and Spectroscopy* 98.2 (feb. de 2005), págs. 227-234. ISSN: 1562-6911. DOI: 10.1134/1.1870065. URL: https://doi.org/10.1134/1.1870065.

[Can86] Cyrus D. Cantrell, ed. *Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules*. Springer Berlin Heidelberg, 1986. DOI: 10.1007/978-3-642-82292-6. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-642-82292-6.

[Cha79] J Chamberlain. *The Principles of Interferometric Spectroscopy*. Wiley, 1979.

[Cod+05] J. Codnia y col. "Pulsed photoacoustic detection of isotopic mixtures of chloroform". En: *Journal de Physique IV (Proceedings)* 125 (jun. de 2005), págs. 35-37. ISSN: 1155-4339. DOI: 10.1051/jp4:2005125009. URL: http://www.edpsciences.org/10.1051/jp4:2005125009.

[Cod+16a] J. Codnia y col. "Silicon Isotopes Enrichment". En: *Proceedings of the 13th Workshop on Separation Phenomena in Liquids and Gases* (2016).

[Cod+16b] J. Codnia y col. "Silicon Isotopes Enrichment". En: *Proceedings del 13TH Workshop on Separation Phenomena in Liquids and Gases. SPLG 2015* (2016).

[Cop+02] Tyler B. Coplen y col. "Isotope-abundance variations of selected elements (IUPAC Technical Report)". En: *Pure and Applied Chemistry* 74.10 (ene. de 2002), págs. 1987-2017. DOI: 10.1351/pac200274101987. URL: https://doi.org/10.1351/pac200274101987.

[DB86] J.C. Diels y S. Besnainou. "Multiphoton coherent excitation of molecules". En: *The Journal of Chemical Physics* 85.11 (1986), págs. 6347-6355. DOI: 10.1063/1.451465. eprint: https://doi.org/10.1063/1.451465. URL: https://doi.org/10.1063/1.451465.

[Dem04] W. Demtroder. *Laser Spectroscopy - Basic Concepts and Instrumentation*. 2004.

[FCA05] V. M. Freytes, J. Codnia y M. L. Azcárate. "Chloroform Infrared Multiphoton Dissociation in the Presence of O2 and NO2". En: *Photochemistry and Photobiology* 81 (2005), págs. 81 -81 -4. DOI: 10.1562/2004-12-07-RA-396.1. URL: https://doi.org/10.1562/2004-12-07-RA-396.1.

[FCA11] V. M. Freytes, J. Codnia y M. L. Azcarate. "Intracavity system design for IR multiphoton dissociation". En: *Applied Physics B* 103.3 (jun. de 2011), págs. 687-693. ISSN: 1432-0649. DOI: 10.1007/s00340-011-4442-2. URL: https://doi.org/10.1007/s00340-011-4442-2.

[For72] W. Forst. "Unimolecular rate theory test in thermal reactions". En: *The Journal of Physical Chemistry* 76.3 (feb. de 1972), págs. 342-348. ISSN: 0022-3654. DOI: 10.1021/j100647a012. URL: https://doi.org/10.1021/j100647a012.

[Fre95] Charles Freed. *Tunable Lasers Handbook —— CO2 Isotope Lasers and Their Applications in Tunable Laser Spectroscopy*. 1995. ISBN: 9780122226953. DOI: 10.1016/B978-012222695-3/50005-2. URL: http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.1016/B978-012222695-3/50005-2.

[Gra+01] David Y. Graham y col. "Simplified 13C-urea breath test for detection of helicobacter pylori infection". En: *American Journal Of Gastroenterology* 96 (jun. de 2001). Original Contribution, 1741 EP -. URL: http://dx.doi.org/10.1111/j.1572-0241.2001.03867.x.

[GS91] M. W. Grossman y T. A. Shepp. "Plasma isotope separation methods". En: *IEEE Transactions on Plasma Science* 19.6 (dic. de 1991), págs. 1114-1122. ISSN: 0093-3813. DOI: 10.1109/27.125034.

[GV03] Gary L. Glish y Richard W. Vachet. "The basics of mass spectrometry in the twenty-first century". En: *Nature Reviews Drug Discovery* 2 (feb. de 2003). Review Article, 140 EP -. URL: https://doi.org/10.1038/nrd1011.

[Han08] K. Hansen. "Comparison of algorithms for the calculation of molecular vibrational level densities". En: *The Journal of Chemical Physics* 128.19 (2008), pág. 194103. DOI: 10.1063/1.2920483. eprint: ttps://doi.org/10.1063/1.2920483. URL: https://doi.org/10.1063/1.2920483.

[HH79] G. Herzberg y K.P. Huber. *Molecular Spectra and Molecular Structure: Constants of diatomic molecules*. Molecular Spectra and Molecular Structure. Van Nostrand Reinhold, 1979. URL: https://books.google.com.ar/books?id=EAEvAQAAIAAJ.

[HOY11] M. Hashimoto, H. Ohba y A. Yokoyama. "Oxygen isotope separation utilizing two-frequency infrared multiphoton dissociation of 2,3-dihydropyran". En: *Applied Physics B* 104.4 (jul. de 2011), pág. 969. ISSN: 1432-0649. DOI: 10.1007/s00340-011-4630-0. URL: https://doi.org/10.1007/s00340-011-4630-0.

[HS15] Ingolf V. Hertel y Claus-Peter Schulz. *Atoms, molecules and optical physics 1 Atoms and spectroscopy.* Germany: Springer, 2015. ISBN: 978-3-642-54321-0. URL: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-54322-7.

[HTR81] D P Hodgkinson, A J Taylor y A G Robiette. "Multiphoton excitation of vibration-rotation states in the nu3 mode of SF6". En: *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* 14.11 (1981), págs. 1803-1814. DOI: 10.1088/0022-3700/14/11/016. URL: https://doi.org/10.1088%2F0022-3700%2F14%2F11%2F016.

[Ki+99] Ken-ichiro Takyu y col. "Growth and Characterization of the Isotopically Enriched 28 Si Bulk Single Crystal". En: *Japanese Journal of Applied Physics* 38.12B (1999), pág. L1493.

[KMR92] A.A. Kosterev, A.L. Malinovsky y E.A. Ryabov. "Vibrational relaxation of CH stretching modes in methane and its halogenated derivatives". En: *Chemical Physics Letters* 199.3 (1992), págs. 349 -354. ISSN: 0009-2614. DOI: https://doi.org/10.1016/0009-2614(92)80130-4. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261492801304.

[KP00] John C. Keske y Brooks H. Pate. "Decoding the Dynamical Information Embedded in Highly Mixed Quantum States". En: *Annual Review of Physical Chemistry* 51.1 (2000). PMID: 11031285, págs. 323-353. DOI: 10.1146/annurev.physchem.51.1.323. eprint: https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.51.1.323. URL: https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.51.1.323.

[Kre+05] M. Krems y col. "Channel electron multiplier and channelplate efficiencies for detecting positive ions". En: *Review of Scientific Instruments* 76.9 (2005),

pág. 093305. DOI: 10.1063/1.2052052. eprint: https://doi.org/10.1063/1.2052052. URL: https://doi.org/10.1063/1.2052052.

[LB74] D. M. Livingston y Jean M. Bennett. "The Master of Light, A Biography of Albert A. Michelson". En: *Physics Today* 27.9 (sep. de 1974), págs. 54-57. DOI: 10.1063/1.3128869.

[Let+79] V. S. Letokhov y col. "Laser isotope separation". En: *Nature* 277 (feb. de 1979). Original Contribution, 605 EP -. URL: http://dx.doi.org/10.1038/277605a0.

[Lev08] Ira Levine. *Physical Chemistry, 6th edition.* 6.ª ed. McGraw-Hill Science/Engineering/Math, 2008. Cap. 21. ISBN: 0072538627,9780072538625.

[LM05] P. J. Linstrom y W. G. Mallard, eds. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69.* Gaithersburg MD, 20899: National Institute of Standards y Technology, jun. de 2005. URL: http://webbook.nist.gov.

[Mak15] G N Makarov. "Low energy methods of molecular laser isotope separation". En: *Physics-Uspekhi* 58.7 (2015), pág. 670. URL: http://stacks.iop.org/1063-7869/58/i=7/a=670.

[Mam01] B.A. Mamyrin. "Time-of-flight mass spectrometry (concepts, achievements, and prospects)". En: *International Journal of Mass Spectrometry* 206.3 (2001), págs. 251 -266. DOI: https://doi.org/10.1016/S1387-3806(00)00392-4.

[Mana] *575 Series Pulse Generator Operating Manual.* Berkeley Nucleonics Corp. San Rafael, CA 94901, USA, 2013. URL: https://www.berkeleynucleonics.com/sites/default/files/575_manual_11-15-18.pdf.

[Manb] *Electron Multipliers. General Technical Information.* ETP electron multipliers. 8 Martha Street, Clyde NSW 2142 Australia, 2015. URL: http://www.etp-ms.com/technology.

[MQ11] F Merkt y M Quack. *Molecular Quantum Mechanics and Molecular Spectra, Molecular Symmetry, and Interaction of Matter with Radiation "Handbook of High-Resolution Spectroscopy ", Molecular Quantum Mechanics and Molecu-*

lar Spectra, Molecular Symmetry, and Interaction of Matter. Vol. 1. 1. 2011, págs. 118-120. ISBN: 9780470749593. DOI: 10.1002/9780470749593.hrs001.

[MR14] Bruce Mazur Thomas R.and Klappauf y Mark G. Raizen. "Demonstration of magnetically activated and guided isotope separation". En: *Nature Physics* 10 (jun. de 2014). Article, 601 EP -. URL: https://doi.org/10.1038/nphys3013.

[MS90] P. L. Meyer y M. W. Sigrist. "Atmospheric pollution monitoring using CO2-laser photoacoustic spectroscopy and other techniques". En: *Review of Scientific Instruments* 61.7 (1990), págs. 1779-1807. DOI: 10.1063/1.1141097. eprint: https://doi.org/10.1063/1.1141097. URL: https://doi.org/10.1063/1.1141097.

[NB+83] V N Bagratashvili y col. "Multiple-Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry. I". En: *Laser. Chem.* 1 (ene. de 1983). DOI: 10.1155/LC.1.211.

[Pla+12] Jarryd J. Pla y col. "A single-atom electron spin qubit in silicon". En: *Nature* 489 (sep. de 2012), 541 EP -. URL: http://dx.doi.org/10.1038/nature11449.

[Pol11] Nick C. Polfer. "Infrared multiple photon dissociation spectroscopy of trapped ions". En: *Chem. Soc. Rev.* 40 (5 2011), págs. 2211-2221. DOI: 10.1039/C0CS00171F. URL: http://dx.doi.org/10.1039/C0CS00171F.

[PRB06] M.N. Polianski, T.R. Rizzo y O.V. Boyarkin. "Efficient, highly selective laser isotope separation of carbon-13". En: *Applied Physics B* 83.2 (mar. de 2006), pág. 311. ISSN: 1432-0649. DOI: 10.1007/s00340-006-2176-3. URL: https://doi.org/10.1007/s00340-006-2176-3.

[Qua02] Martin Quack. "Multiphoton Excitation". En: *Encyclopedia of Computational Chemistry*. American Cancer Society, 2002. ISBN: 9780470845011. DOI: 10.1002/0470845015.cta003. eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/0470845015.cta003. URL: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/0470845015.cta003.

[Qua89] Martin Quack. "Infrared laser chemistry and the dynamics of molecular multiphoton excitation". En: *Infrared Physics* 29.2 (1989), págs. 441 -466. ISSN: 0020-0891. DOI: https://doi.org/10.1016/0020-0891(89)90087-0.

[RS96] Philippe Repond y Markus W. Sigrist. "Photoacoustic spectroscopy on trace gases with continuously tunable CO2 laser". En: *Appl. Opt.* 35.21 (jul. de 1996), págs. 4065-4085. DOI: 10.1364/AO.35.004065. URL: http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-35-21-4065.

[SD16] Brian M. Cullum Sudhir Dahal. "Characterization of multiphoton photoacoustic spectroscopy for subsurface brain tissue diagnosis and imaging". En: *Journal of Biomedical Optics* 21 (2016), págs. 21 -21 -10. DOI: 10.1117/1.JBO.21.4.047001. URL: https://doi.org/10.1117/1.JBO.21.4.047001.

[Smi11] Brian Smith. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Second Edition*. CRC Press, mar. de 2011. DOI: 10.1201/b10777.

[SPB09] N. E. Schofield, D. M. Paganin y A. I. Bishop. "Absolute density-profile tomography of molecular beams using multiphoton ionization". En: *Review of Scientific Instruments* 80.12 (2009), pág. 123105. DOI: 10.1063/1.3264079. eprint: https://doi.org/10.1063/1.3264079. URL: https://doi.org/10.1063/1.3264079.

[TS95] A. Thöny y M.W. Sigrist. "New developments in CO2-laser photoacoustic monitoring of trace gases". En: *Infrared Physics and Technology* 36.2 (1995), págs. 585 -615. ISSN: 1350-4495. DOI: https://doi.org/10.1016/1350-4495(94)00046-N. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/135044959400046N.

[Ver81] Joseph T. Verdeyen. *Laser electronics / Joseph T. Verdeyen*. English. Prentice-Hall Englewood Cliffs, N.J, 1981, xvi, 444 p. : ISBN: 0135237386.

[Wit87] W.J. Witteman. *The CO2 laser*. Springer series in optical sciences. Springer-Verlag, 1987. ISBN: 9783540176572. URL: https://books.google.com.ar/books?id=hPt7AAAAIAAJ.

[Won91] Yang Soo Won. "Kinetic studies on pyrolytic and oxidative decomposition of chlorocarbons in a tubular flow reactor". type. New Jersey Institute of Technology, 1991.

[ZZT09] Jingjing Zheng, Yan Zhao y Donald G. Truhlar. "The DBH24/08 Database and Its Use to Assess Electronic Structure Model Chemistries for Chemical Reaction Barrier Heights". En: *Journal of Chemical Theory and Computation* 5.4 (abr. de 2009), págs. 808-821. ISSN: 1549-9618. DOI: 10.1021/ct800568m. URL: https://doi.org/10.1021/ct800568m.