

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear



**PROCESOS COLISIONALES DE MOLÉCULAS EXCITADAS
ELECTRÓNICAMENTE**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Carolina Cerezo Bueno

Bajo la dirección de la doctora

Margarita Martín Muñoz

Madrid, 2004

ISBN: 84-669-2551-1

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA ATÓMICA, MOLECULAR Y NUCLEAR

Procesos colisionales de moléculas excitadas electrónicamente

Memoria de Tesis Doctoral
presentada por
Carolina Cerezo Bueno

Directora: Dra. Margarita Martín Muñoz

Departamento de Química Láser
Instituto de Física Química *Rocasolano*
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

2004

A M^a Concepción Cerezo Mejía.

Agradecimientos

Quiero expresar mi reconocimiento y agradecimiento a todas las personas que de una forma u otra han hecho posible la realización de esta Tesis Doctoral.

En primer lugar y muy especialmente a la Dra. Margarita Martín por su exquisita dedicación a lo largo de los años que he trabajado con ella. Su consideración conmigo, así como su paciencia, han sido factores decisivos para la conclusión de este trabajo.

Agradezco también de forma especial la colaboración tanto del Prof. Javier Ruiz como del Dr. Ricardo Torres. Sus inestimables contribuciones han permitido obtener algunos de los resultados expuestos en esta Memoria.

Asimismo, la puesta a punto de los programas de cálculo y la resolución de ciertas dificultades informáticas habría resultado mucho más difícil sin la ayuda de D. Ignacio Coterón y D. Javier Barbas, respectivamente.

Igualmente, agradezco la cooperación del Departamento de Matemática Aplicada y Estadística de la Universidad Politécnica de Madrid, en el cual impartí docencia desde abril de 1999, que ha puesto a mi disposición los medios técnicos necesarios para la elaboración de esta Memoria.

Finalmente, quiero expresar mi más sincera gratitud a mi familia, sin cuya compañía, comprensión y constante apoyo habría sido imposible finalizar este trabajo.

Índice general

1.	INTRODUCCIÓN	17
2.	DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES	35
2.1	INTRODUCCIÓN	36
2.2	SÍNTESIS DE CETENA Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	36
2.3	SISTEMA DE EXCITACIÓN	38
2.3.1	Láser de ArF	38
2.3.2	Mezcla gaseosa; sistemas de purificación.	39
2.3.3	Sistema de focalización	40
2.4	CÉLULA DE FOTÓLISIS	41
2.5	SISTEMA DE DETECCIÓN	43
2.5.1	Medidas con resolución espectral.....	43
2.5.2	Medidas de tiempos de vida	44
2.6	DIGITALIZACIÓN DE LA SEÑAL Y SISTEMA DE CONTROL	45
2.7	REGISTRO Y TRATAMIENTO DE LOS DATOS	46
2.7.1	Medidas con resolución espectral.....	46
2.7.2	Medidas de tiempos de vida	47
3.	TRANSFERENCIA DE ENERGÍA ROTACIONAL EN EL RADICAL CD(A²Δ, v=0) POR COLISIONES CON AR	49
3.1	INTRODUCCIÓN	50
3.2	RESULTADOS	52
3.2.1	Emisión con resolución temporal de niveles rotacionales aislados espectralmente..	52
3.2.2	Evolución temporal del espectro de emisión de CD(A ² Δ, v=0) en presencia de Ar.	55
3.2.3	Evolución temporal de las poblaciones rotacionales obtenidas a partir del espectro de emisión de CD(A ² Δ, v=0, N) en presencia de Ar.....	58
3.3	ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS	59
3.3.1	Modelo cinético	59

3.3.2	Resultados de la integración	64
3.3.2.1	Emisión con resolución temporal	64
3.3.2.2	Evolución temporal de las poblaciones	68
3.3.3	Discusión del modelo cinético	69
3.3.4	Discusión final	74
4.	FUNDAMENTOS DEL MÉTODO EXPERIMENTAL Y DEL ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS	77
4.1	INTRODUCCIÓN	78
4.2	PRODUCCIÓN DEL RADICAL EXCITADO Y DETECCIÓN DE LA FLUORESCENCIA	80
4.3	CONDICIONES DE APLICACIÓN DEL MÉTODO DE STERN-VOLMER	81
4.3.1	Efectos de la relajación rotacional inducida por el desactivador	81
4.3.2	Determinación de las constantes de desactivación colisional	85
5.	DESACTIVACIÓN COLISIONAL DE LOS RADICALES CD Y CH	87
5.1	INTRODUCCIÓN	88
5.2	RESULTADOS	89
5.2.1	Desactivación colisional de CD por Xe	89
5.2.1.1	Desactivación colisional con resolución rotacional de CD(A ² Δ, v=0) por Xe	89
5.2.1.2	Desactivación colisional sin resolución rotacional de CD(A ² Δ, v=0) por Xe	91
5.2.1.3	Desactivación colisional sin resolución rotacional de CD(A ² Δ, v=2) por Xe	92
5.2.1.4	Desactivación colisional sin resolución rotacional de CD(B ² Σ ⁻ , v=0) por Xe	93
5.2.1.5	Desactivación colisional de CD(B ² Σ ⁻ , v=1) por Xe	94
5.2.2	Desactivación colisional con resolución rotacional de CH(A ² Δ, v=0) por Xe	95
5.2.3	Desactivación colisional con resolución rotacional de CD(A ² Δ, v=0) por CO	96
5.2.4	Desactivación colisional con resolución rotacional de CH (A ² Δ, v=0) por CO	98
5.2.5	Desactivación colisional con resolución rotacional de CH(A ² Δ, v=0) por H ₂	100
5.3	SECCIONES EFICACES EXPERIMENTALES	103
5.3.1	Secciones eficaces experimentales con resolución rotacional	103
5.3.2	Secciones eficaces promediadas	108
5.4	ANÁLISIS DE LOS ERRORES EN LA DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES	109

6.	ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS. MECANISMOS DE DESACTIVACIÓN DEL RADICAL CH(A²Δ)	115
6.1	INTRODUCCIÓN	116
6.2	MODELO MULTIPOLAR	117
6.2.1	Potencial multipolar.....	117
6.2.2	Dependencia de la sección eficaz con la rotación.....	120
6.2.3	Resultados de la integración.....	121
6.2.3.1	Influencia de la orientación en la sección eficaz.....	122
6.2.3.2	Sistema CH+CO.....	125
6.2.3.3	Sistema CH+Xe.....	131
6.2.3.4	Sistema CH+H ₂	135
6.3	MODELO DE LENNARD-JONES MODIFICADO	141
6.3.1	Potencial de Lennard Jones.....	141
6.3.2	Resultados de la integración.....	142
6.3.2.1	Sistema CH+CO.....	143
6.3.2.2	Sistema CH+Xe.....	146
6.3.2.3	Sistema CH+H ₂	148
6.4	ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS	149
6.4.1	Comparación de los resultados experimentales con los modelos.....	149
6.4.1.2	Probabilidad de la desactivación.....	151
6.4.1.3	Influencia de la rotación.....	155
6.4.1.4	Efectos isotópicos.....	157
6.4.2	Conclusiones.....	158
7.	CONCLUSIONES	161
	APÉNDICE A: CÁLCULO DE LA SECCIÓN EFICAZ	165
A.1	Dinámica de la colisión.....	166
A.2	Formación del complejo de colisión.....	168
A.3	Cálculo de la sección eficaz de formación del complejo.....	170
	APÉNDICE B: PROGRAMA DE CÁLCULO	173
B.1	Descripción del programa.....	174
B.2	Parámetros del cálculo.....	177
	REFERENCIAS	179

PUBLICACIONES..... 189

Índice de figuras

<i>Figura 2.1 Esquema del dispositivo experimental.</i>	38
<i>Figura 2.2 Sistema de focalización. L1, L2, L3 y L4: Lentes, E: Espejo dieléctrico, D: Diafragma. ...</i>	40
<i>Figura 2.3 Célula de fotólisis.</i>	42
<i>Figura 2.4 Esquema de los sistemas de control, registro y digitalización de los datos. En línea discontinua se indica el cambio que hay que efectuar en las conexiones cuando se quieren obtener medidas en tiempo real (ver 2.5.2). Los números indican las distintas funciones que realiza la unidad MRAII y que se especifican en la sección 2.6.</i>	46
<i>Figura 3.1 Trazas típicas de decaimiento de la fluorescencia producida por la desactivación colisional de los niveles con número rotacional $N=2$ y 14 del radical $CD(A^2\Delta, v=0)$ en presencia de 15 Torr de Ar.</i>	53
<i>Figura 3.2 Espectro de emisión de $CD(A^2\Delta, v=0, N')$ obtenido en la fotólisis de 0.1 Torr de cetena-d_2 en presencia de 15 Torr de Ar. La resolución espectral es 0.048 nm. a) espectro experimental integrado en el intervalo entre 0 a 50 ns después del pulso láser. b) Espectro simulado calculado con las poblaciones de la Figura 3.9. (*) Rama Q de la transición $v'-v''=2-2$.</i>	56
<i>Figura 3.3 Espectro de emisión de $CD(A^2\Delta, v=0, N')$ obtenido en la fotólisis de 0.1 Torr de cetena-d_2 en presencia de 15 Torr de Ar. La resolución espectral es 0.048 nm. a) espectro experimental integrado en el intervalo entre 500 a 1000 ns después del pulso láser. b) Espectro simulado calculado con las poblaciones de la Figura 3.9.</i>	57
<i>Figura 3.4 Distribución de población rotacional inicial para el modelo cinético.</i>	62
<i>Figura 3.5 Constantes de relajación rotacional calculadas en $CD(A^2\Delta, v=0)$ con Ar para las transiciones con $\Delta N=\pm 1$ y ± 2 ($\Delta N=N_i - N_j$). En el eje de abscisas se representa el número rotacional del nivel inicial.</i>	63
<i>Figura 3.6 Decaimiento de la fluorescencia recogida experimentalmente en la desactivación colisional de los niveles con número rotacional $N=2, 6, 8, 11, 14$ y 20 del radical $CD(A^2\Delta, v=0)$ en presencia de 15 Torr de Ar. La línea continua que se ajusta a cada traza se ha obtenido aplicando el modelo cinético que se describe en 4.3 y las constantes rotacionales calculadas con los parámetros de la Tabla 3.2. Tanto las trazas experimentales como las calculadas se han normalizado al área.</i>	64
<i>Figura 3.7 Decaimiento de la fluorescencia recogida experimentalmente en la desactivación colisional de los niveles con número rotacional $N=5, 10$ y 18 del radical $CD(A^2\Delta, v=0)$ en presencia de 10 Torr de Ar. La línea continua que se ajusta a cada traza se ha obtenido aplicando el modelo cinético que se describe en 4.3 y las constantes rotacionales calculadas con los parámetros de la Tabla 3.2. Tanto las trazas experimentales como las calculadas se han normalizado al área. ..</i>	65
<i>Figura 3.8 Constantes efectivas de decaimiento medidas a partir de la fluorescencia emitida desde varios niveles rotacionales de $CD(A^2\Delta, v=0)$; (●) En presencia de 15 T de Ar; (○) En presencia de 10 T de Ar. La línea con trazo discontinuo une las constantes calculadas mediante el modelo</i>	

	<i>cinético. En línea continua, la constante efectiva de decaimiento en ausencia de Ar tomada como dato de entrada en el modelo cinético (incluye el decaimiento radiativo de $CD(A^2\Delta, v=0)$ y la constante de desactivación electrónica por colisión con 0.1 Torr de cetena-d_2).</i>	<i>67</i>
<i>Figura 3.9 Representación Boltzmann de las distribuciones de población rotacional calculadas a partir del espectro experimental. En trazo continuo, el resultado de los cálculos cinéticos que se describen en 3.3.1 con las constantes rotacionales calculadas mediante la Expresión 3.3 y los parámetros a y b dados en la Tabla 3.2. En la parte inferior: población calculada integrando la señal entre 0 y 50 ns después del pulso láser. En la parte superior: población calculada integrando la señal entre 500 y 1000 ns después del pulso láser.</i>		<i>69</i>
<i>Figura 3.10 Representación de $1 + \alpha - \beta \frac{P_{N+1}(0)}{P_N(0)} - \gamma \frac{P_N(0)}{P_{N-1}(0)}$ frente al número rotacional N para el valor optimizado de b dado en la Tabla 3.2.</i>		<i>73</i>
<i>Figura 3.11 Representación de $1 + \alpha - \beta \frac{P_{N+1}(0)}{P_N(0)} - \gamma \frac{P_N(0)}{P_{N-1}(0)}$ frente al número rotacional N para valores del parámetro b que difieren en $\pm 30\%$ y $\pm 50\%$ del valor optimizado.</i>		<i>74</i>
<i>Figura 4.1 Diagrama de procesos de transferencia de energía del CD.</i>		<i>79</i>
<i>Figura 4.2 Desactivación colisional de $CH(A^2\Delta, v=0, N)$ en presencia de 10 Torr de Ar por Xe y H_2. Trazas típicas de decaimiento, representación semilogarítmica y residuos. Izquierda: Emisión desde el nivel $N=6$ con 0.4 Torr de Xe. Derecha: Emisión desde el nivel $N=17$ con 0.71 Torr de H_2.</i>		<i>85</i>
<i>Figura 5.1 Constantes efectivas de desaparición de los niveles rotacionales $N= 4, 11$ y 20 del radical $CD(A^2\Delta, v=0)$ frente a la presión de Xe, obtenidas a partir del análisis del decaimiento de la fluorescencia</i>		<i>90</i>
<i>Figura 5.2 Constantes efectivas de desaparición del nivel rotacional $N=6$ del radical $CH(A^2\Delta, v=0)$ frente a la presión de Xe, obtenidas a partir del análisis del decaimiento de la fluorescencia. ..</i>		<i>95</i>
<i>Figura 5.3 Constantes efectivas de desaparición del nivel rotacional $N= 7$ del radical $CD(A^2\Delta, v=0)$ frente a la presión de CO, obtenidas a partir del análisis del decaimiento de la fluorescencia. .</i>		<i>97</i>
<i>Figura 5.4 Constantes efectivas de desaparición de los niveles rotacionales $N= 6, 12$ y 17 del radical $CH(A^2\Delta, v=0)$ frente a la presión de CO, obtenidas a partir del análisis del decaimiento de la fluorescencia.</i>		<i>99</i>
<i>Figura 5.5 Constantes efectivas de desaparición de los niveles rotacionales $N=6, 12$ y 17 del radical $CH(A^2\Delta, v=0)$ frente a la presión de H_2, obtenidas a partir del análisis del decaimiento de la fluorescencia.</i>		<i>101</i>
<i>Figura 5.6 Secciones eficaces para la desactivación colisional de CD (arriba) y CH (abajo) en el estado electrónico $A^2\Delta$ por CO En el eje X inferior se representa la energía rotacional del radical, en el eje X superior se indica el número rotacional.</i>		<i>104</i>
<i>Figura 5.7 Secciones eficaces para la desactivación colisional de CD (arriba) y CH (abajo) en el estado electrónico $A^2\Delta$ por Xe En el eje X inferior se representa la energía rotacional del radical, en el eje X superior se indica el número rotacional.</i>		<i>105</i>

- Figura 5.8 Secciones eficaces para la desactivación colisional de CD (arriba) y CH (abajo) en el estado electrónico $A^2\Delta$ por H_2 . En el eje X inferior se representa la energía rotacional del radical, en el eje X superior se indica el número rotacional. Las secciones eficaces de desactivación de CD por H_2 se han tomado de [Ma97].* 106
- Figura 5.9 (a) y (b): Representación semilogarítmica de las trazas de emisión desde el nivel rotacional $N=4$, obtenidas en la fotólisis de 0.1 Torr de cetena- d_2 , 15 Torr de Ar y CO. Las líneas de puntos son las trazas experimentales obtenidas a presiones 0 y 1 Torr de CO. (Las líneas continuas son el resultado de los cálculos con el modelo cinético descrito en el Capítulo 4) para presiones de CO de 0, 0.5, 1 y 1.5 Torr. Algunas de las trazas experimentales y calculadas se han superpuesto para facilitar la comparación. (c) y (d): Gráficos Stern-Volmer calculados (línea continua) y experimentales (puntos) representando las constantes efectivas de decaimiento obtenidas a partir del análisis de las trazas temporales, algunas de ellas representadas en (a) y (b). (●): constantes efectivas de decaimiento obtenidas a partir de los cálculos con el modelo cinético cuando sólo se incluye la transferencia de energía rotacional por colisión con Ar y CO.*..... 112
- Figura 5.10 (a) y (b): Representación semilogarítmica de las trazas de emisión desde el nivel rotacional $N=12$, obtenidas en la fotólisis de 0.1 Torr de cetena- d_2 , 15 Torr de Ar y CO. Las líneas de puntos son las trazas experimentales obtenidas a presiones 0 y 1 Torr de CO. (Las líneas continuas son el resultado de los cálculos con el modelo cinético descrito en el Capítulo 4) para presiones de CO de 0, 0.5, 1 y 1.5 Torr. A las presiones de 0 y 1.5 Torr las trazas experimentales y calculadas se han superpuesto en b para facilitar la comparación. (c) y (d): Gráficos Stern-Volmer calculados (línea continua) y experimentales (puntos) representando las constantes efectivas de decaimiento medidos a partir del análisis de las trazas temporales, algunas de ellas representadas en (a) y (b). (●): constantes efectivas de decaimiento obtenidas a partir de los cálculos con el modelo cinético cuando sólo se incluye la transferencia de energía rotacional por colisión con Ar y CO.* 113
- Figura 6.1 Parámetros geométricos utilizados para definir la orientación de las dos moléculas colisionantes. La posición de las moléculas relativa al eje z, que une los centros de masa de las dos moléculas, está indicada por las líneas de puntos. La distancia entre los centros de masa es r. θ_1 y θ_2 representan los ángulos respectivos que forman las dos moléculas con el eje z, mientras que ξ es el ángulo de distorsión.* 120
- Figura 6.2 Esquema de la orientación relativa de las moléculas cuando se aproximan linealmente o en forma de T.* 123
- Figura 6.3 Esquema de la orientación relativa de las moléculas CH y CO en una colisión lineal y en T.* 124
- Figura 6.4 Modelo de fuerzas multipolares. Representación radial de la sección eficaz de formación del complejo como función de la orientación relativa entre el radical $CH(A^2\Delta)$ y la molécula desactivadora CO. Los ángulos que indican la orientación son los de la Figura 6.1. Los parámetros utilizados en el cálculo se resumen en la Tabla 6.3.* 126
- Figura 6.5 Región de largo alcance del potencial efectivo para el sistema $CH(A^2\Delta) + CO$ en orientación lineal con energías de colisión de 500, 1500 y 3000K ($1K=1.380662 \times 10^{-16}$ ergios).*

- La línea horizontal representa la energía de la colisión. Cada curva representa el potencial para un valor del parámetro de impacto b ; cuanto mayor es éste, la barrera de potencial es más alta. El parámetro de impacto está expresado en Å. 128*
- Figura 6.6 Región de largo alcance del potencial efectivo para el sistema $CH(A^2\Delta) + CO$ orientado en forma de T para energías de colisión de 500, 1500 y 3000K ($1K=1.380662 \times 10^{-16}$ ergios). La línea horizontal representa la energía de la colisión. Cada curva representa el potencial para un valor del parámetro de impacto b ; cuanto mayor es éste, la barrera de potencial es más alta. El parámetro de impacto está expresado en Å. 129*
- Figura 6.7 Modelo de fuerzas multipolares. Representación radial de la sección eficaz de formación del complejo como función de la orientación relativa entre el radical $CH(A^2\Delta)$ y la molécula desactivadora Xe. Los ángulos que indican la orientación son los de la Figura 6.1. Los parámetros utilizados en el cálculo se resumen en la Tabla 6.3. 133*
- Figura 6.8 Modelo de fuerzas multipolares incluyendo una energía de activación, E_a , de 6 KJ/mol. Representación radial de la sección eficaz de formación del complejo como función de la orientación relativa entre el radical $CH(A^2\Delta)$ y la molécula desactivadora H_2 . Los ángulos que indican la orientación son los de la Figura 6.1. Los parámetros utilizados en el cálculo se resumen en la Tabla 6.3. 140*
- Figura 6.9 Potencial efectivo de interacción en unidades reducidas del sistema $CH+CO$ considerando el potencial de Lennard-Jones modificado. ϵ y σ se han tomado de [Jo85]. 144*
- Figura 6.10 Potencial efectivo de interacción en unidades reducidas del sistema $CH+Xe$ considerando el potencial de Lennard-Jones modificado. ϵ y σ se han tomado de [Jo85]. 146*
- Figura 6.11 Potencial efectivo de interacción en unidades reducidas del sistema $CH+H_2$ considerando el potencial de Lennard-Jones modificado. ϵ y σ se han tomado de [Jo85]. 148*
- Figura 6.12 Sección eficaz experimental de desactivación electrónica de $CH(A^2\Delta)$ por distintos colisionantes frente a la sección eficaz de formación del complejo de colisión calculada mediante el modelo multipolar. Resultados para CO, H_2 y Xe en este trabajo; para hidrocarburos y alcoholes de [Ch98]; para NH_3 de [He95a]. 154*
- Figura 6.13 Sección eficaz experimental de desactivación electrónica de CH y CD en el estado electrónico $A^2\Delta$ por colisiones con CO, Xe y H_2 frente a la sección eficaz de formación del complejo de colisión calculada mediante el modelo de Lennard-Jones. La sección eficaz experimental de desactivación de CD por H_2 se ha tomado de [Ma97]. La recta es un ajuste por mínimos cuadrados, constreñido a pasar por el origen y que incluye sólo los resultados relativos al CD. 155*

Índice de tablas

<i>Tabla 2.1 Concentraciones gaseosas (expresadas en milibares) utilizadas en el llenado del láser de excímero utilizado en el laboratorio.</i>	39
<i>Tabla 3.1 Tiempo de vida efectivo de varios niveles rotacionales de $CD(A^2\Delta, v=0)$ en presencia de 10 y 15 Torr de Ar obtenidos mediante el ajuste de la traza experimental a una exponencial. El error estimado es de $\pm 10\%$.</i>	54
<i>Tabla 3.2 Parámetros utilizados en el modelo cinético ^a.</i>	63
<i>Tabla 3.3 Tiempos de vida efectivos de varios niveles rotacionales de $CD(A^2\Delta, v=0)$ en presencia de 15 de Ar obtenidos mediante el ajuste a una exponencial de la traza calculada a partir del modelo cinético.</i>	66
<i>Tabla 5.1 Constantes de desactivación colisional de $CD(A^2\Delta, v=0, N)$ por Xe en presencia de 10 Torr de Ar.</i>	91
<i>Tabla 5.2 Constantes de desactivación colisional de $CD(A^2\Delta, v=0, \text{rama } Q)$ por Xe en presencia de 10 Torr de Ar.</i>	92
<i>Tabla 5.3 Constantes de desactivación colisional de $CD(A^2\Delta, v=2, \text{rama } Q)$ por Xe en presencia de 10 Torr de Ar.</i>	93
<i>Tabla 5.4 Constantes de desactivación colisional de $CD(B^2\Sigma, v=0, \text{rama } R)$ por Xe en presencia de 10 Torr de Ar.</i>	93
<i>Tabla 5.5 Constantes de desactivación colisional de $CD(B^2\Sigma, v=1)$ por Xe en presencia de 10 Torr de Ar.</i>	94
<i>Tabla 5.6 Constantes de desactivación colisional de $CH(A^2\Delta, v=0)$ por Xe en presencia de 10 Torr de Ar.</i>	96
<i>Tabla 5.7 Constantes de desactivación colisional de $CD(A^2\Delta)$ por CO en presencia de 15 Torr de Ar.</i>	98
<i>Tabla 5.8 Constantes de desactivación colisional de $CH(A^2\Delta)$ por CO en presencia de Ar.</i>	100
<i>Tabla 5.9 Constantes de desactivación colisional de $CH(A^2\Delta)$ por H_2 en presencia de 10 Torr de Ar.</i>	101
<i>Tabla 5.10 Constantes de desactivación colisional de $CD(A^2\Delta)$ por H_2 en presencia de 10 Torr de Ar.</i>	102
<i>Tabla 5.11 Masas reducidas (en u.a.m).</i>	103
<i>Tabla 5.12 Secciones eficaces experimentales promediadas</i>	109
<i>Tabla 5.13 Datos de entrada para el modelo cinético: constantes de relajación rotacional</i>	114
<i>Tabla 5.14 Datos de entrada para el modelo cinético (τ_{rk}, k_N experimental) y resultados del análisis de Stern Volmer sobre las trazas calculadas.</i>	114
<i>Tabla 6.1 Expresiones específicas de las fuerzas multipolares</i>	119
<i>Tabla 6.2 Electronegatividad de algunos elementos (escala de Pauling).</i>	124
<i>Tabla 6.3 Parámetros utilizados en el cálculo del potencial multipolar de largo alcance.</i>	127

<i>Tabla 6.4 Resultados experimentales y calculados mediante el modelo multipolar para los sistemas CH/D+CO.....</i>	<i>127</i>
<i>Tabla 6.5 Contribuciones de los términos multipolares al potencial efectivo dependiente de la orientación en el sistema CH(A²Δ)+CO. Todos los términos en unidades de 10⁻¹⁵ ergios.</i>	<i>130</i>
<i>Tabla 6.6 Contribuciones al potencial de interacción promediado espacialmente del sistema CH(A²Δ)+CO. Todos los términos en unidades de 10⁻¹⁵ ergios.</i>	<i>131</i>
<i>Tabla 6.7 Resultados experimentales y calculados mediante el modelo multipolar para los sistemas CH/D+Xe.....</i>	<i>132</i>
<i>Tabla 6.8 Contribuciones de los términos multipolares al potencial efectivo en el sistema CH(A²Δ)+Xe. Todos los términos en unidades de 10⁻¹⁵ ergios.</i>	<i>134</i>
<i>Tabla 6.9 Contribuciones al potencial de interacción promediado espacialmente del sistema CH(A²Δ)+Xe. Todos los términos en unidades de 10⁻¹⁵ ergios.</i>	<i>134</i>
<i>Tabla 6.10 Resultados experimentales y calculados mediante el modelo para los sistemas CH/D+H₂.</i>	<i>138</i>
<i>Tabla 6.11 Contribuciones de los términos multipolares al potencial efectivo en el sistema CH(A²Δ)+H₂. Todos los términos en unidades de 10⁻¹⁵ ergios.</i>	<i>138</i>
<i>Tabla 6.12 Contribuciones al potencial de interacción promediado espacialmente del sistema CH(A²Δ)+H₂. Todos los términos en unidades de 10⁻¹⁵ ergios.</i>	<i>139</i>
<i>Tabla 6.13 Parámetros utilizados en el cálculo de la sección eficaz de formación del complejo utilizando el potencial de Lennard-Jones modificado con los términos multipolares.....</i>	<i>144</i>
<i>Tabla 6.14 Contribuciones de los distintos términos del potencial de interacción de Lennard-Jones modificado del sistema CH(A²Δ)+CO. Todos los términos en unidades de 10⁻¹⁸ ergios</i>	<i>145</i>
<i>Tabla 6.15 Sección eficaz de formación del complejo de colisión de CH+CO calculada según el modelo de Lennard-Jones modificado.</i>	<i>145</i>
<i>Tabla 6.16 Contribuciones de los distintos términos del potencial de interacción de Lennard-Jones modificado del sistema CH(A²Δ)+Xe. Todos los términos en unidades de 10⁻¹⁸ ergios.</i>	<i>147</i>
<i>Tabla 6.17 Sección eficaz de formación del complejo de colisión de CH+Xe calculada según el modelo de Lennard-Jones modificado.</i>	<i>147</i>
<i>Tabla 6.18 Contribuciones de los distintos términos del potencial de interacción de Lennard-Jones modificado del sistema CH(A²Δ)+H₂ en unidades de 10⁻¹⁸ ergios.</i>	<i>149</i>
<i>Tabla 6.19 Sección eficaz de formación del complejo de colisión de CH+H₂ calculada según el modelo de Lennard-Jones modificado.</i>	<i>149</i>
<i>Tabla 6.20 Resumen de resultados: secciones eficaces experimentales promediadas y secciones eficaces calculadas, en Å².....</i>	<i>150</i>
<i>Tabla 6.21 Comparación del cambio calculado producido en la sección eficaz de desactivación electrónica del CH(A) debido a la rotación con el cambio encontrado experimentalmente.</i>	<i>156</i>
<i>Tabla 6.22 Comparación del cambio calculado producido en la sección eficaz de desactivación electrónica del CD(A) debido a la rotación con el cambio encontrado experimentalmente.</i>	<i>157</i>

1. Introducción

INTRODUCCIÓN

El estudio de las colisiones moleculares se sitúa en el contexto más amplio de la Dinámica Molecular cuyo objetivo es el estudio de los mecanismos elementales que rigen el cambio tanto físico como químico.

La comprensión del comportamiento dinámico de un sistema a nivel molecular es la clave para la interpretación de procesos más complejos. Las colisiones intermoleculares son el mecanismo microscópico que subyace bajo todos los fenómenos de cambio relacionados con gases y líquidos [Le74]. Cuanto mayor sea el conocimiento sobre estos mecanismos elementales mayor capacidad tendremos para actuar sobre una gran variedad de entornos ambientales (química de la atmósfera y de la ionosfera, combustión, contaminación del aire, etc).

Los procesos de transferencia de energía implicados en las colisiones moleculares, además de ser fundamentales para entender la reactividad química, permiten explicar muchas de las propiedades de transporte y relajación en fluidos en estados fuera del equilibrio [Di87]. El equilibrio en la fase gaseosa se caracteriza por una fracción constante de moléculas para cada nivel de energía. Varios procesos pueden conducir a una distribución de población transitoria fuera del equilibrio, por ejemplo, un rápido calentamiento. Alternativamente, una población preferente de estados excitados puede ser generada por activación física (por ejemplo, absorción de luz) o por reacción química. Después de la perturbación transitoria el gas se “relaja” volviendo a la distribución de equilibrio. Este proceso de relajación se puede seguir en términos de los cambios de la población de los distintos niveles. Tales cambios son manifestaciones de procesos de transferencia de energía inducidos por colisiones [Le74].

El desarrollo de métodos de preparación y detección de estados cuánticos moleculares sumamente específicos y selectivos tales como la fluorescencia inducida por láser (LIF), la resonancia doble, y las técnicas de haces moleculares, ha hecho posible obtener un gran conjunto de datos de procesos inelásticos en moléculas diatómicas y pequeñas moléculas poliatómicas [St91].

En la técnica LIF se monitoriza (a través de la fluorescencia emitida) la población de los estados electrónicos y rovibracionales excitados producidos por la absorción de radiación láser y se observa la relajación inducida por colisiones moleculares (reactivas y no reactivas). Los métodos de resonancia doble proporcionan información sobre las velocidades de transferencia de energía por colisiones poblando ciertos estados internos específicos y detectando (mediante absorción resonante) cambios en la población de otros estados acoplados *via* colisiones moleculares. Con las técnicas de haces moleculares cruzados se realizan medidas de las distribuciones angulares y de velocidad de los productos de colisión, que proporcionan información detallada de las fuerzas intermoleculares y de la dinámica intermolecular [Le74].

Por razones de interés tanto teórico como práctico, los estados electrónicos excitados de los hidruros diatómicos han sido objeto de muchos estudios por medios diversos durante un largo periodo de tiempo. Por una parte, intervienen en situaciones prácticas tan importantes como la combustión, procesos de interés astrofísico o la ablación de polímeros y materiales orgánicos. Por otra parte, resultan muy adecuadas para estudiar los factores que controlan la velocidad de los procesos de transferencia de energía por colisiones ya que, al ser especies relativamente simples, se pueden realizar cálculos mecano-cuánticos detallados de las superficies de potencial (al menos con pequeños compañeros de colisión). Además, el amplio espaciado de sus niveles energéticos permite con frecuencia realizar experimentos sobre estados altamente específicos.

La excitación con láseres permite seleccionar inicialmente niveles cuánticos individuales vibracionales y rotacionales, o bien obtener distribuciones razonablemente bien definidas. Los procesos de desactivación electrónica y transferencia de energía vibracional compiten con la transferencia de energía rotacional para varios estados excitados de los radicales diatómicos OH, NH y CH; es decir, ocurren en escalas de tiempo similares. Esto hace posible el estudio de la influencia del movimiento rotacional sobre la dinámica de la colisión. Esta situación contrasta radicalmente con la observada en los estados fundamentales, donde la termalización rotacional y traslacional tienen lugar típicamente unas cien veces más rápidamente que la transferencia de energía vibracional dificultando tal estudio [Cr89].

La dependencia rotacional de las colisiones de un hidruro diatómico se hizo patente por primera vez al estudiar la transferencia de energía vibracional en el estado $A^2\Sigma^+$ de los radicales OH y OD ([Le75], [Le78]). Para colisionantes sencillos como H_2 , D_2 , y N_2 , se obtuvieron secciones eficaces de transferencia de energía vibracional relativamente grandes ($10\text{--}25 \text{ \AA}^2$), suavemente decrecientes al aumentar el número cuántico rotacional y débilmente sensibles a la sustitución isotópica. Este fenómeno fue atribuido a la formación de un “complejo de colisión” transitorio gobernado dinámicamente por fuerzas atractivas isótropas.

Experimentos posteriores ([Bu88], [Co88]) permitieron examinar con detalle la influencia del nivel rotacional sobre la transferencia de energía vibracional (VET) del estado A del radical OH (y otros radicales), confirmando el decrecimiento de las constantes de velocidad al aumentar el número rotacional N para todos los colisionantes analizados, salvo para los altamente polares H_2O y NH_3 .

El primer trabajo en el que se pudo discernir sin ambigüedad la dependencia rotacional de la desactivación electrónica fue realizado por McDermind y Laudenslager en 1982 [Mc82]. La desactivación electrónica de $OH(A^2\Sigma^+)$ con N_2 mostraba la misma dependencia rotacional que la transferencia de energía vibracional. Esta tendencia, aunque de forma menos marcada fue observada también en colisiones con O_2 . Además, las secciones eficaces medidas eran de tamaño similar a las obtenidas en los experimentos sobre transferencia de energía vibracional mencionados arriba. Este hecho sugería que la desactivación electrónica por colisiones podría estar regida, también, por fuerzas atractivas anisótropas. Crosley y Copeland ([Co84]) y Copeland et al. ([Co85]) realizaron estudios más extensos de estos efectos. Los resultados mostraron de nuevo grandes secciones eficaces para la mayoría de los colisionantes, un casi universal decrecimiento de la sección eficaz de desactivación al aumentar el número cuántico rotacional N, e idéntico comportamiento bajo sustitución isotópica.

La primera investigación directa sobre la dependencia rotacional de la desactivación electrónica en un hidruro diferente del OH fue llevada a cabo en 1985 por Hofzumahaus y Stuhl sobre el estado $A^3\Pi_i$ del radical NH. La sección eficaz de desactivación por H_2 y NH_3 , en presencia de N_2 , resultó ser un 50% más grande para el

nivel N más bajo [Ho85]. La dependencia rotacional de la desactivación del estado A del NH fue estudiada posteriormente por Kenner y colaboradores [Ke89] y por Garland y Crosley [Ga89] confirmando los resultados obtenidos por Hofzumahaus y Stuhl. La mayoría de los colisionantes considerados mostraron dependencia rotacional y secciones eficaces en el rango 25–100 Å². Garland y Crosley observaron un comportamiento similar en la especie protonada H₂O y la deuterada D₂O.

La dependencia rotacional de la desactivación de electrónica del CH ha resultado ser más compleja. Las primeras medidas realizadas en llamas a presión atmosférica ([Ga85], [Re88]) habían mostrado un decrecimiento de la sección eficaz de desactivación de los estados A²Δ y B²Σ⁻ al aumentar el número cuántico rotacional N, [tomado de Cr89]. Sin embargo, se ha encontrado que la velocidad de desactivación de CH(A²Δ) y CD(A²Δ) con colisionantes como ceteno ([Lu94], [Al96]), hidrógeno [Ma97] y acetona [Co94] aumentan con el número cuántico rotacional.

El estudio de la influencia de la velocidad o la temperatura sobre las constantes de velocidad de desactivación electrónica proporciona también una importante evidencia respecto de la naturaleza de las fuerzas intermoleculares que intervienen en los procesos colisionales: los procesos colisionales gobernados por fuerzas atractivas tienen secciones eficaces que disminuyen al aumentar la velocidad de aproximación; esto es debido, básicamente, a que en una colisión entre una especie excitada A* y un desactivador Q, el complejo de colisión intermedio A*-Q puede disociarse más rápidamente en las especies de partida A* y Q cuanto mayor sea la temperatura sin que pueda permanecer capturado el tiempo suficiente para que tengan lugar los procesos que hacen desaparecer la especie A*. Por el contrario, cuando domina una barrera de potencial, la sección eficaz aumenta con la velocidad.

Las primeras mediciones de la sección eficaz de desactivación electrónica del radical OH(A) a temperaturas elevadas (del orden de 1100 K) mostraron que para muchos desactivadores las secciones eficaces eran inferiores a las obtenidas a temperatura ambiente [Fa83]. El decrecimiento de la sección eficaz de desactivación de OH(A) al aumentar la temperatura se ha observado también a temperaturas en el rango 200–300 K ([Co86], [Ba97], [Ba99]). Por encima de 1000 K se aprecia una débil influencia de la temperatura sobre la sección eficaz ([Fa83], [Pa94]).

Las constantes de velocidad de desactivación de NH(A) muestran, en general, ningún cambio o un pequeño decrecimiento al aumentar la temperatura en el rango entre 240 y 415 K [Ke91] y en el rango 300–1000 K [He95] Resultados similares se han obtenido para el estado $A^3\Pi_i$ del radical PH en el rango 300–415 K [Ke91] y 300–800 K [He95b]

La desactivación colisional del CH(A) se ha estudiado a temperatura ambiente ([No84], [He88], [Be89], [Ba89], [Ke91], [Ch92], [Lu94],) y a las altas temperaturas características de las llamas de combustión ([Ga85], [Ga87], [Re88], [Cr88], [Cr89], [He91]). La influencia de la temperatura sobre la constante de velocidad presenta importantes diferencias respecto a los hidruros OH, NH y PH.

Se ha encontrado que, salvo excepciones como la desactivación del estado A por colisionantes muy eficientes como amoníaco [He88] y clorometanos [Ch92], las constantes de velocidad de desactivación aumentan con la temperatura en el rango 300–1000 K para un gran número de compañeros de colisión ([He95], [He95b]). En algunos casos se ha observado que la constante de velocidad de desactivación electrónica de CH(A) decrece ligeramente con la temperatura en la región de temperaturas bajas, aumentando con la temperatura en la región de temperaturas altas ([Me96], [Ch98]).

Se han hecho numerosos intentos para caracterizar teóricamente la desactivación electrónica inducida por colisiones que ocurre en moléculas pequeñas. Los modelos propuestos tratan de encontrar una correlación entre la sección eficaz de desactivación y ciertos parámetros moleculares que reproduzca adecuadamente las características observadas experimentalmente: variación con el compañero de colisión o desactivador, con la temperatura, y con los niveles energéticos internos.

La hipótesis de que el proceso de desactivación esté gobernado por fuerzas atractivas de largo alcance, sugerida por los resultados experimentales descritos anteriormente, es el punto de partida común de varios modelos (correlación de Parmenter-Seaver, modelo multipolar, mecanismo de arpón) que a su vez difieren en cómo se determina el potencial de interacción entre los colisionantes. Estos modelos

suponen que la desactivación ocurre si los colisionantes se aproximan suficientemente entre sí por la acción de dichas fuerzas.

La **correlación de Parmenter-Seaver** ([Li79], [Pa79]) es aplicable en aquellos casos en los que existen fuerzas atractivas efectivas entre la molécula excitada A*, y el compañero de colisión Q. El modelo supone la existencia de un “complejo de colisión” intermedio A*-Q en equilibrio con las especies separadas, cuya dinámica está regida por un potencial de tipo Lennard-Jones. Parmenter y colaboradores han deducido una expresión que relaciona la sección eficaz de desactivación, σ_q , con la profundidad del pozo de potencial del par de colisión A*-Q, ε_{A^*Q} (se asume que $\varepsilon_{A^*Q} = \{\varepsilon_{A^*A^*} \cdot \varepsilon_{QQ}\}^{1/2}$ donde $\varepsilon_{A^*A^*}$ y ε_{QQ} representan la profundidad del pozo de potencial de los pares de colisión A*-A* y Q-Q, respectivamente). El modelo establece la relación:

$$\ln \sigma_q = \beta'_A \cdot \beta'_B T^{-1} + \ln C$$

Expresión 1.1

donde $\beta'_i = (\varepsilon_{ii}/k_b)^{1/2}$, k_b es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, y C se supone constante para todos los desactivadores Q para una especie A* dada.

La correlación de Parmenter–Seaver ha funcionado relativamente bien a temperatura ambiente con algunos desactivadores en la desactivación de OH(A) [Fa83] y NH(c) [Ke89] y puede ser útil para predecir la sección eficaz de desactivación por colisión a una temperatura determinada. Sin embargo no predice de forma adecuada la dependencia de la temperatura de la velocidad de desactivación en hidruros diatómicos. En particular predice que la mayor dependencia de la temperatura se obtendrá para los desactivadores más eficientes, lo cual contradice una parte de los resultados experimentales [Ke91].

Algunos experimentos han mostrado que los resultados obtenidos por PH(A) a 296 y 420 K no pueden representarse con valores β_i independientes de la temperatura [Ke89b]. Se ha sugerido que la utilización de parámetros β_i dependientes de la

temperatura podrían mejorar el acuerdo entre los datos experimentales y el modelo de la profundidad del pozo, aunque a costa de perder parte de la sencillez de este modelo [Ke91].

Un mejor acuerdo tanto con la magnitud como con la dependencia de la temperatura de las secciones eficaces de desactivación electrónica de hidruros diatómicos (especialmente del OH(A)) se ha conseguido utilizando la **correlación de fuerzas atractivas multipolares**, sugerida inicialmente en [Tu74] y [Za75]. Este modelo aplica el mecanismo de captura clásica a un “complejo de colisión” en el cual la desactivación ocurre con la misma probabilidad para todas las colisiones cuyo parámetro de impacto permita que las moléculas se aproximen y permanezcan durante un cierto tiempo girando una alrededor de la otra. En este caso la parte de largo alcance del potencial intermolecular se describe mediante la suma de interacciones multipolares atractivas (dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo, dipolo-dipolo inducido y dispersión) y una barrera centrífuga repulsiva.

La sección eficaz de desactivación promedio, $\sigma_q(T)$, dependiente de la temperatura, T, viene dada por:

$$\sigma_q(T) = P \cdot \sigma_{cf}(T)$$

Expresión 1.2

siendo:

$$\sigma_{cf}(T) = (k_b T)^{-2} \int_0^{\infty} \sigma_{cf}(E) E \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE$$

Expresión 1.3

donde $\sigma_{cf}(E)$ es la sección eficaz de formación del complejo de colisión para una cierta energía E, $\sigma_{cf}(T)$ es la sección eficaz promedio de formación del complejo y P es la

probabilidad de que ocurra la desactivación durante el tiempo de vida del complejo. $\sigma_{cf}(E)$ se calcula mediante la definición clásica de la sección eficaz, es decir:

$$\sigma_{cf}(E) = \pi b_0(E)^2$$

Expresión 1.4

donde $b_0(E)$ representa el máximo valor del parámetro de impacto compatible con la formación del complejo de colisión. La introducción de fuerzas atractivas permite que dos moléculas interactúen aunque el parámetro de impacto sea superior a la semisuma de los diámetros moleculares (lo que no ocurre en el modelo de esferas rígidas), de esta manera se obtienen secciones eficaces más grandes.

El procedimiento habitual para determinar P consiste en tratarlo como un parámetro que se determina representando gráficamente la sección eficaz experimental, σ_q , en función de la sección eficaz calculada de formación del complejo, σ_{cf} . Aunque a priori no hay razón para esperar que P tenga el mismo valor independientemente del desactivador considerado, en el caso de algunas moléculas diatómicas parece existir una cierta correlación [Fa83, Co85, Ke91]. Este hecho sugiere que estas moléculas presentan mecanismos de desactivación colisional similares. Otros trabajos han determinado P suponiendo que es independiente de la temperatura y comparando la sección eficaz experimental para un par fijo en un cierto rango de temperaturas con la sección eficaz calculada [He95a, He95b, Ch98].

Cuando el potencial posee un único término atractivo es posible obtener expresiones analíticas para la sección eficaz de formación del complejo. Esta aproximación fue aplicada por Lee y colaboradores a la desactivación de SO_2 , usando un procedimiento simplificado de sumar las secciones eficaces obtenidas analíticamente para cada componente atractiva del potencial tomadas separadamente [Ho82].

Para un potencial con más de un término multipolar es necesario obtener la sección eficaz numéricamente. Fairchild et al. fueron los primeros en aplicar esta aproximación para estudiar la desactivación del $\text{OH}(A)$ [Fa83]. Simplificaron las expresiones de las fuerzas en función de los parámetros moleculares usando sólo el

valor máximo del factor geométrico en cada caso ya que en todos los casos estudiados (con una única excepción) todos los términos presentaban un máximo para la misma orientación relativa. Las secciones eficaces calculadas muestran una buena correlación con los resultados experimentales a 1100 K para ocho de los once desactivadores estudiados sugiriendo una probabilidad de desactivación, P , similar para todos ellos una vez formado el complejo de colisión. Utilizando esta misma aproximación se ha observado que para OH(A) [Co84] y NH(c) [Ke89a] a temperatura ambiente, las moléculas que actúan como desactivadores se pueden dividir en tres grupos: aquellas para las que $P \ll 1$ (los gases inertes, N_2 y moléculas perfluoradas), un gran grupo de moléculas inorgánicas para las cuales $P \approx 0.5$ y un grupo en su mayoría de moléculas orgánicas para las que $P \approx 1.0$.

Kenner et al. [Ke91] han examinado la aplicabilidad del modelo multipolar a CH(A), NH(A), NH(c), PH(A) y OH(A) entre 240 y 420 K teniendo en cuenta la dependencia orientacional completa de los términos multipolares. En la mayoría de los casos estudiados se encontró que la magnitud de la sección eficaz de formación del complejo de colisión era fuertemente dependiente de la orientación relativa del par colisionante. Estos autores sugieren tratar el parámetro de probabilidad de desactivación, P , como una constante para cada par colisionante para poder examinar las predicciones del modelo multipolar respecto a la excitación rotacional y la temperatura.

Para modelar la dependencia rotacional consideran varias formulaciones del potencial atractivo (términos multipolares anclados en la dirección del máximo potencial efectivo para los niveles rotacionales bajos *versus* términos multipolares promediados espacialmente para niveles rotacionales altos). En el caso de los radicales OH(A) y NH(A), los resultados obtenidos comparando las secciones eficaces calculadas con las secciones eficaces de desactivación de niveles rotacionales individuales experimentales indican que la anisotropía del potencial atractivo utilizado describe razonablemente bien la dependencia rotacional (en promedio) de la cinética del proceso de desactivación a temperatura ambiente. Sin embargo, la predicción de la dependencia de la temperatura no resulta muy satisfactoria, especialmente en el caso de PH(A) y de CH(A).

Heinrich y Stuhl [He95a] han calculado las secciones eficaces de formación del complejo de colisión, $\sigma_{cf}(T)$, de CH(A) y NH(A) con NH₃ en el rango de temperatura 100 a 1900 K. Las constantes de velocidad derivadas de los valores de $\sigma_{cf}(T)$ muestran una dependencia muy débil de la temperatura. Las secciones eficaces de desactivación, $\sigma_q(T)$, se representan razonablemente bien mediante los factores de probabilidad P=0.4 y 0.85, para CH(A) y NH(A) respectivamente. En el rango 200 a 1800 K, los resultados para la desactivación de NH(c), NH(A) y PH(A) con H₂ se ajustan bien a los valores P=0.12, 0.1 y 0.1 respectivamente [He95b].

Se ha señalado previamente que, en muchos casos, el proceso de desactivación del CH(A) es consistente con la presencia de una barrera en el potencial. Chen et al. [Ch93] han estudiado la desactivación de CH(A) por alcanos a temperatura ambiente. Estos autores han modificado la suma del potencial centrífugo y los potenciales atractivos multipolares añadiendo una energía de activación E_a como parámetro ajustable, obteniendo un valor constante P=0.7 para todos los alcanos estudiados con energías E_a en el rango desde 2.53 kJ mol⁻¹ para CH₄ a 1.08 kJ mol⁻¹ para n-C₇H₁₆ [He95a]. Un estudio posterior realizado entre 297 y 653 K [Ch98] proporciona probabilidades de desactivación de CH(A) por alcoholes y alcanos en el rango 0.6–0.7 y 0.6–0.8, mientras que la probabilidad de desactivación por O₂ es muy pequeña P=0.05. Heinrich y Stuhl [He95b] han ajustado los datos obtenidos para la desactivación de CH(A) por H₂ en el rango 240–1000K introduciendo una energía de activación de 6 kJ mol⁻¹; la probabilidad P obtenida es 0.14.

Se ha observado que, en algunos casos, la dependencia rotacional de la desactivación del OH(A) tiende a seguir una ley de salto exponencial [Co85]. Un modelo basado en la correlación multipolar que incorpora explícitamente dicha dependencia rotacional reproduce los resultados experimentales para colisiones con O₂ y CO₂ entre 204 y 294 K mejor que el modelo multipolar original [Ba97]. La sección eficaz promedio de desactivación, $\sigma_q(T)$, viene dada por la expresión:

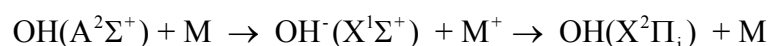
$$\sigma_q(T) = P \cdot \sigma_{cf,0}(T) \sum_N f_B(N, T) \exp[-\alpha \cdot N(N+1)]$$

Expresión 1.5

donde f_B es la distribución de Boltzmann de niveles rotacionales en OH. El parámetro α es específico del compañero de colisión y debe tomarse, en general, como dependiente de la temperatura. La función $\sigma_{cf,0}(T)$ se define como la sección eficaz promedio de formación del complejo de colisión calculada suponiendo que el par está orientado en la dirección del máximo del potencial

Los modelos basados en la formación de un complejo de colisión debido a la acción de un potencial de largo alcance formado por la suma de interacciones atractivas multipolares y por una barrera centrífuga repulsiva presentan dos limitaciones: por un lado, no reflejan el comportamiento de la sección eficaz a temperaturas altas que parece ser independiente de la temperatura; por otro lado, predicen secciones eficaces relativamente grandes para todos los pares colisionantes.

El **mecanismo de “arpón”** desarrollado por Paul [Pa94] para describir la desactivación del OH(A) combina el modelo del complejo de colisión con el mecanismo clásico de transferencia de electrones. Este modelo postula que la desactivación del OH(A) está mediada por la formación de un par iónico:



La intersección a una distancia radial r_c entre las superficies de potencial covalente $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)-\text{M}$ e iónica $\text{OH}^-(\text{X}^1\Sigma^+)-\text{M}^+$ actúa como canal de entrada, mientras que la intersección entre la superficie iónica y la superficie de potencial del par $\text{OH}(\text{X}^1\Sigma^+)-\text{M}$ actúa como canal de salida para la desactivación colisional.

A bajas temperaturas la acción de un complejo de colisión puede dominar sobre el proceso de arpón; siguiendo la teoría clásica de captura dicho complejo de colisión se formará cuando el potencial covalente sea suficientemente atractivo para superar las fuerzas centrípetas que actúan en la colisión. En este caso, la sección eficaz de formación del complejo de colisión decrecerá al aumentar la temperatura; y una vez formado el complejo de colisión, la probabilidad de que se produzca o no la desactivación colisional estará determinada por la accesibilidad energética del canal de

entrada producido por el mecanismo de arpón. A temperaturas altas, la barrera centrípeta puede estar localizada a una distancia menor que r_c , en cuyo caso la sección eficaz vendrá dada por $\sigma_c = \pi r_c^2$, que puede ser constante con la temperatura [Pa94].

Respecto de la desactivación de $\text{OH}(A^2\Sigma^+, v=0)$, este modelo predice una sección eficaz de desactivación relativamente constante por encima de 1000 K y también que muchas especies inducen muy poco o nada el proceso de desactivación. Para una amplia variedad de desactivadores, los resultados del modelo cuando se utiliza un potencial covalente dependiente de la orientación relativa del par colisionante pueden escalarse a los resultados experimentales mediante una constante multiplicativa. Esta constante toma valores en el rango 0.49–1.2 para todos los colisionantes considerados excepto para hidrocarburos de cadena larga que requieren valores próximos a dos.

Para reproducir la desactivación de $\text{OH}(A)$ con H_2O se ha utilizado un modelo basado en el mecanismo del arpón que incorpora, además, un potencial de Lennard-Jones modificado para incluir el efecto de los momentos dipolares [Ba99]. Suponiendo que la probabilidad de desactivación a través del mecanismo del arpón es una función débil de las condiciones iniciales de la colisión, dicha probabilidad se toma como una constante, P_H , para todas las colisiones que alcanzan la distancia que define la intersección de las superficies, r_c , o menor, y cero en caso contrario. Esta aproximación conduce a la siguiente expresión para la sección eficaz promedio de desactivación, $\sigma_q(T)$:

$$\sigma_q(T) = \pi r_c^2 P_H \left(1 - \varphi(r_c)/k_b T\right)$$

Expresión 1.6

donde $\varphi(r_c)$ es el potencial intermolecular de Lennard-Jones evaluado en r_c .

El modelo reproduce la tendencia observada en el rango 211–2300 K con un valor para la probabilidad $P_H=0.67$, mostrando un mejor acuerdo que los modelos descritos anteriormente (correlación de Parmenter- Seaver, multipolar y modelo del arpón).

El objetivo del trabajo de investigación que se describe en esta Memoria ha sido aportar nueva información sobre la desactivación por colisiones del radical metilideno en estados electrónicos excitados. Como se ha indicado antes, la desactivación por colisiones del radical CH parece no seguir las mismas pautas que las observadas en otros hidruros.

El radical CH es extraordinariamente reactivo y desempeña un papel central en una gran variedad de medios con temperaturas muy diferentes: por ejemplo, en las nubes interestelares a temperaturas entre 10 y 100 K, en la combustión de hidrocarburos a temperaturas por encima de 1000 K, y en varias atmósferas planetarias a temperaturas intermedias entre ambos extremos [Br96].

La lista de moléculas observadas en el medio interestelar está dominada por especies que contienen carbono y la mayoría de las moléculas son altamente insaturadas, a pesar de la gran abundancia de hidrógeno en el ambiente. También se han observado algunos iones, aunque la mayoría de las moléculas son eléctricamente neutras. Finalmente, muchas de las especies son radicales libres; esto es, poseen electrones desapareados y, por tanto, es de esperar que muestren una alta reactividad. La mayor concentración y variedad de moléculas se encuentra en nubes interestelares densas, donde la densidad molecular es típicamente del orden de 10^4 moléculas por cm^3 . Esta concentración molecular (mucho menor que el mejor vacío que se puede conseguir en los laboratorios terrestres) es “densa” en comparación con la densidad molecular promedio en el medio interestelar que es del orden de 1 molécula por cm^3 [Sm02].

Hay pocas dudas sobre que la química que forma (y destruye) las moléculas que son observadas en las nubes interestelares densas ocurre en el interior de las propias nubes y, por lo tanto, el estudio de estas reacciones es de gran importancia para mejorar los modelos de síntesis molecular en dichos medios. En particular, el radical CH aparece en las nubes interestelares y atmósferas planetarias como producto de procesos de “media colisión” o fotodisociación [Sa88] y de colisiones moleculares reactivas [Ch97]. La fluorescencia emitida por el radical excitado $\text{CH}(A^2\Delta)$ se ha utilizado como marcador de radicales que podrían intervenir en la síntesis de “cyanopolyynes” en nubes interestelares y que no pueden observarse directamente mediante la técnica LIF, tales como el C_2H [Sm02].

En combustión, representa un papel importante en la emisión de NO_x en los gases de escape de llamas de hidrocarburos ([Mi89], [Sm99]). CH es un precursor de NO en la reacción $\text{CH} + \text{N}_2$ en el mecanismo “prompt” propuesto por Fenimore [Fe71], y destruye NO mediante la reacción $\text{CH} + \text{NO}$ durante el proceso de “re-burning” (este proceso se utiliza para reducir la emisión de NO_x y consiste en la adición de pequeñas cantidades de combustible y oxígeno a la mezcla de hidrocarburos y NO de los gases de escape) [Mo98]. Los óxidos de nitrógeno forman parte del grupo principal de contaminantes primarios cuya monitorización constituye uno de los ejes centrales en los programas de control de contaminación urbana. En llamas parcialmente premezcladas se ha detectado que, en ciertas condiciones óptimas de operación, el llamado “índice de emisión de NO_x ” (EINO_x) presenta un mínimo. Las simulaciones numéricas han mostrado que la localización del radical CH es importante para comprender el comportamiento de dicho índice [Bl99].

La presencia del radical metilideno es relevante también en procesos de deposición fotoquímica de vapores. La deposición química de vapores mediante plasmas de microondas en mezclas gaseosas de hidrógeno y metano es uno de los métodos más extendidos para el crecimiento de láminas delgadas de diamante. CH es una de las principales especies reactivas presentes en dichos plasmas. Algunos trabajos han mostrado que los radicales CH_x son las especies clave para la deposición de diamante, frente a otras especies también presentes que son responsables del crecimiento de otras especies de carbono [La99]. La investigación sobre dichas especies en general, y sobre el metilideno en particular, proporciona información valiosa para mejorar la calidad del diamante.

El radical CH es interesante también desde el punto de vista teórico. Su estudio constituye un reto especial ya que sencillo para realizar cálculos precisos a priori. Uno de los principales desafíos es explicar la inusualmente alta reactividad del CH comparada con la de los otros miembros de la familia CH_x ($x=0, 1, 2, 3$). En consecuencia, la medida de constantes de velocidad precisas para las reacciones de CH con moléculas sencillas o radicales proporciona datos importantes para poner a prueba los modelos de energía y velocidades de reacción [Sa88]. Por otro lado, el radical

metilideno en estados electrónicos excitados se utiliza frecuentemente en técnicas de diagnóstico por lo que el estudio de su cinética resulta esencial.

Para el estudio de la dependencia rotacional de la desactivación electrónica es esencial partir de una distribución rotacional de población bien conocida sobre el estado excitado. Cuando los hidruros en estados electrónicos excitados se generan con un alto grado de excitación interna, como ocurre en los casos que implican absorción multifotónica, la utilización de un gas en exceso que sea poco eficiente como desactivador electrónico y, sin embargo, cause una rápida relajación rotacional permite obtener una distribución inicial en equilibrio térmico [Ke91]. En este caso, para caracterizar adecuadamente el proceso de desactivación electrónica, es necesario estudiar también los procesos de transferencia de energía rotacional inducidos por el gas relajador.

La transferencia de energía rotacional en moléculas diatómicas con gases monoatómicos ha sido objeto de un amplio volumen de trabajo experimental y teórico [Da96]. El estudio de estas interacciones relativamente sencillas es importante porque puede constituir una vía hacia una mejor comprensión de otros procesos químicos más complejos en los que se produce ruptura y formación de enlaces [Mc95].

Los trabajos teóricos han abordado los procesos de transferencia de energía rotacional mediante cálculos basados en la teoría de *scattering*, ya sea con formulaciones clásicas o cuánticas [Ya95]. Otros trabajos se han dirigido a obtener sistematizaciones semiempíricas de los datos experimentales que han conducido a la formulación de leyes de ajuste o de escala [St91] basadas en la cantidad de energía transferida en la colisión o en el cambio del valor de momento angular [Os94]. Esta última aproximación al problema puede proporcionar información acerca de la anisotropía de los potenciales intermoleculares; el modelo se ha desarrollado también para aplicarlo al caso todavía más complejo de la transferencia de energía rotacional en moléculas poliatómicas ([Mc95], [Ab99a], [Ab99b]). Introduciendo parámetros ajustables en este tipo de formulaciones semiempíricas se pueden obtener valores absolutos para las constantes. Utilizando modelos de ajuste basados en la cantidad de energía transferida por colisión, se ha encontrado que la relajación rotacional de diversos hidruros diatómicos como $\text{BH}(A^1\Pi)$ [Ne82], y varios estados excitados de NH

y PH [Ho96] puede representarse adecuadamente mediante una función exponencial. La transferencia de energía rotacional en el radical $\text{CH}(A^2\Delta, v=0)$ por colisión con He [Di87], Ar y N_2 [Co93], también puede representarse mediante leyes de ajuste o escala.

En los estudios sobre la relajación rotacional de los hidruros diatómicos excitados reseñados en la bibliografía, las técnicas experimentales utilizadas para determinar las constantes de relajación rotacional pueden clasificarse en dos grupos. Las técnicas más directas preparan selectivamente un cierto nivel rotacional y analizan las poblaciones del nivel inicialmente preparado y de los niveles que se pueblan como resultado de la colisión ([Di87], [Ho96]). Estas técnicas de excitación y análisis requieren el uso de dos láseres y proporcionan una información directa y detallada. La limitación de las mismas procede del hecho de que la forma más general de preparar un cierto nivel rotacional en un estado electrónico excitado es la excitación selectiva desde el estado fundamental de la molécula; esto limita el rango de niveles rotacionales que pueden excitarse a aquellos que tienen una población apreciable en el estado fundamental, caracterizada generalmente por una distribución de Boltzmann a 300 K. En el segundo grupo de técnicas el estado excitado se produce en procesos que pueblan simultáneamente un amplio número de niveles rotacionales, registrándose el espectro de emisión en presencia de distintas presiones del gas colisionante [Co93]; en este caso, para obtener las constantes de velocidad hay que determinar la distribución de poblaciones que da lugar al correspondiente espectro de emisión y resolver el sistema de ecuaciones diferenciales acopladas que describen la evolución temporal de las poblaciones de cada uno de los niveles rotacionales. Este procedimiento no tiene las limitaciones de los métodos selectivos y permite el estudio de la relajación rotacional en niveles altos.

Este trabajo se ha centrado en el estudio de la influencia de la excitación rotacional sobre la desactivación por colisiones de estados electrónicos excitados del radical metilideno. Para realizar este estudio se han medido las constantes de velocidad de desactivación de dicho radical en presencia de varios desactivadores, utilizando Ar en exceso con el fin de separar la contribución debida a la relajación rotacional. El estudio se ha efectuado tanto sobre la especie protonada C^1H (CH) como sobre la deuterada C^2H (CD) con el fin de poner de manifiesto posibles efectos que clarifiquen el mecanismo de desactivación. A partir de los resultados obtenidos se ha examinado la

posibilidad de la formación de un complejo de colisión bajo la influencia de distintos tipos de potencial de interacción.

La organización de esta Memoria se describe brevemente a continuación:

En el Capítulo 2 se describen los dispositivos experimentales utilizados en este trabajo. En el Capítulo 3 se estudia la transferencia de energía rotacional en el $CD(A^2\Delta)$ en colisiones con Ar y se obtienen las constantes de relajación rotacional. En el Capítulo 4 se describen los fundamentos del método experimental que será utilizado en el Capítulo 5 para la obtención de las constantes de velocidad de desactivación de los radicales CH y CD. Por último, en el Capítulo 6 se ensayan algunos modelos dinámicos del proceso de desactivación, en concreto el modelo multipolar y un modelo basado en un potencial de tipo Lennard-Jones.

2. Dispositivos experimentales

2.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se hace una descripción de los diversos dispositivos utilizados en la realización de los experimentos que se detallarán en los siguientes capítulos de esta Memoria.

En dichos experimentos se generan los radicales CH y CD en estados electrónicos excitados a partir de la fotólisis de cetena o cetena deuterada, respectivamente, y se registra la fluorescencia emitida en presencia de distintos desactivadores.

En primer lugar se describe la preparación de las muestras gaseosas utilizadas y después los dispositivos encargados de producir la fotólisis, y de recoger y analizar la fluorescencia emitida. En la **Figura 2.1** se muestra un diagrama con los principales elementos utilizados y que consisten básicamente en:

- Un sistema de excitación
- Un sistema de detección de la fluorescencia
- Un sistema de control y adquisición de datos

2.2 SÍNTESIS DE CETENA Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

La cetena (CH_2CO) se obtiene mediante la pirólisis de anhídrido acético a 500°C y se ha purificado por destilación fraccionada bulbo a bulbo desde -107°C a -196°C . En los experimentos con cetena deuterada, ésta se obtiene a partir de anhídrido acético deuterado (Cambridge Isotope Laboratories D6, 98%). Los demás gases utilizados en las muestras son: Ar (SEO 99.995%), H_2 (Air Liquide 99.995%), CO (UCAR 99.997%) y Xe (UCAR 99.995%).

Las muestras gaseosas se preparan en una línea de vacío que consta de una bomba rotatoria, una difusora de aceite y una trampa de gases enfriada con nitrógeno líquido. La línea de vacío está construida de vidrio Pyrex y las llaves son de teflón. La línea permite alcanzar un vacío hasta 4×10^{-5} Torr. Las presiones de las muestras se miden con

manómetros capacitivos MKS Baratron 221 con rangos de medida de 0-10, 0-100 y 0-1000 Torr.

Las muestras contienen 0.1 Torr de cetena y 15 (ó 10) Torr de Ar y presiones del gas desactivador en el rango de 0 a 1.5 Torr. Todas las mezclas se preparan varias horas antes de realizar el experimento con el fin de asegurar la homogeneidad de las mismas.

Para cada conjunto de medidas se preparan simultáneamente mezclas gaseosas en 3 ó 4 bulbos de 1 ó 2 litros de capacidad. En cada bulbo se introducen las proporciones de cetena, gas desactivador y Ar, indicadas anteriormente, multiplicadas por un factor, generalmente 3 ó 4.

Para el llenado de los bulbos se sigue el procedimiento indicado a continuación:

1. Primero se llenan simultáneamente todos los bulbos con la correspondiente presión de cetena.
2. A continuación en cada uno de los bulbos se introduce la presión deseada del gas desactivador (distinta en cada bulbo).
3. Finalmente se introduce el Ar.

En todos los conjuntos de medidas se prepara una muestra de referencia formada por una mezcla de cetena y Ar en las proporciones indicadas anteriormente. Con esta muestra se puede controlar que las condiciones de pureza de la cetena se mantienen en los experimentos realizados en diferentes días.

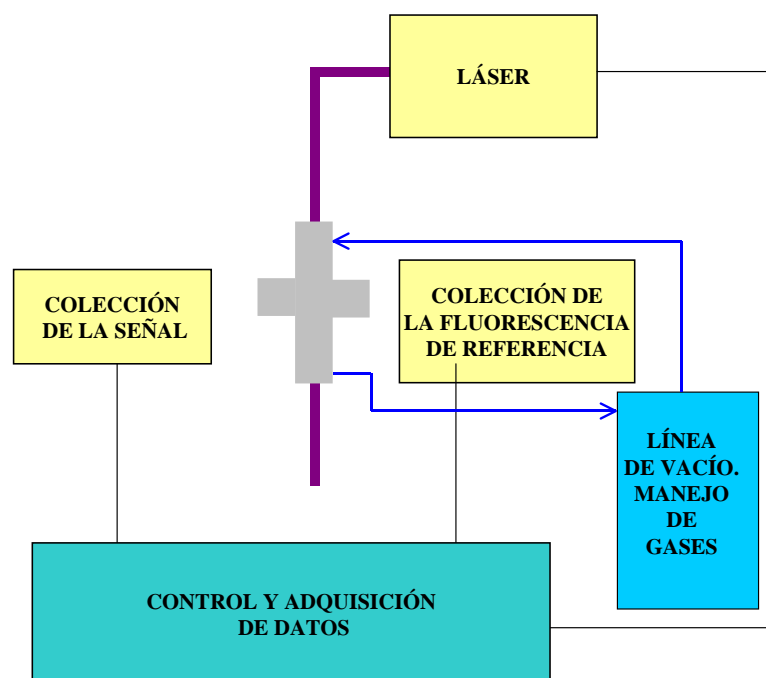


Figura 2.1 Esquema del dispositivo experimental.

2.3 SISTEMA DE EXCITACIÓN

2.3.1 Láser de ArF

El láser utilizado para producir el radical excitado es un láser de excímero comercial MPB Technologies AQX-150 bombeado por descarga eléctrica transversal con preionización, y emite a una longitud de onda de 193 nm con una anchura espectral a media altura de 0.3 nm.

La energía media por pulso cuando se utiliza He como gas buffer es 120 mJ (a 10 Hz). La estabilidad energética del láser es buena, pudiendo disparar repetidamente durante más de treinta mil disparos sin que la energía caiga por debajo del 50% de la energía inicial (obtenida después de llenar el láser). La energía se ha medido con un detector piroeléctrico GENTEC ED-200, con un rango de energía que llega a los 2 J.

Las dimensiones espaciales del haz láser a la salida de la cavidad son aproximadamente 5 mm x 23 mm. La duración del pulso es de 15 ns y su anchura a media altura es de unos 10 ns.

La cámara láser está cerrada en sus extremos por dos ventanas de fluoruro de calcio. El resonador óptico está formado por una ventana acopladora a través de la cual se extrae la radiación láser por la parte delantera que, además, cierra la cámara láser, y por un espejo dieléctrico multicapa montado fuera de la cavidad láser. La descarga eléctrica que bombea el láser MPB está fijada en 27000 V. El disparo puede ser interno o externo y su velocidad de repetición puede alcanzar hasta 50 Hz. En los experimentos descritos en esta Memoria se ha utilizado el disparo externo con una frecuencia de 4Hz.

2.3.2 Mezcla gaseosa; sistemas de purificación.

En la **Tabla 2.1** se describen la composición y presiones parciales de gas que se han utilizado como medio activo en el láser de excímero.

Tabla 2.1 Concentraciones gaseosas (expresadas en milibares) utilizadas en el llenado del láser de excímero utilizado en el laboratorio.

Láser	F ₂	Ar	He	Total
MPB AQX-150 (ArF)	120	200	2255	2575

Junto con el láser se utiliza un sistema de circulación y purificación de gases que permite aumentar la vida útil del medio activo. El sistema de purificación consta de un compresor que hace circular la mezcla gaseosa y de un intercambiador de calor. Los gases de la mezcla se hacen circular por un tubo de cobre arrollado en espiral alrededor de otro por el que fluye nitrógeno líquido. El flujo de nitrógeno es impulsado por una bomba rotatoria. De esta forma, los gases de la mezcla se enfrían y quedan retenidas las impurezas producidas durante las descargas eléctricas en el interior del tubo láser.

Además, el propio láser dispone en el interior de la cavidad de un dispositivo que agita los gases facilitando tanto la homogeneización del medio activo como la renovación de la mezcla láser que es bombardeada por la descarga eléctrica transversal y produce la emisión láser.

2.3.3 Sistema de focalización

Los elementos ópticos que conducen el haz láser a la célula de fotólisis (que será descrita en la sección siguiente) consisten en lentes esféricas de distintas distancias focales, un espejo dieléctrico plano (situado a 45° respecto al haz láser) encargado de cambiar la dirección del haz que procede del láser para dirigirlo a la célula de fotólisis y un diafragma para limitar espacialmente el haz láser. Las lentes son de cuarzo Spectrosil.

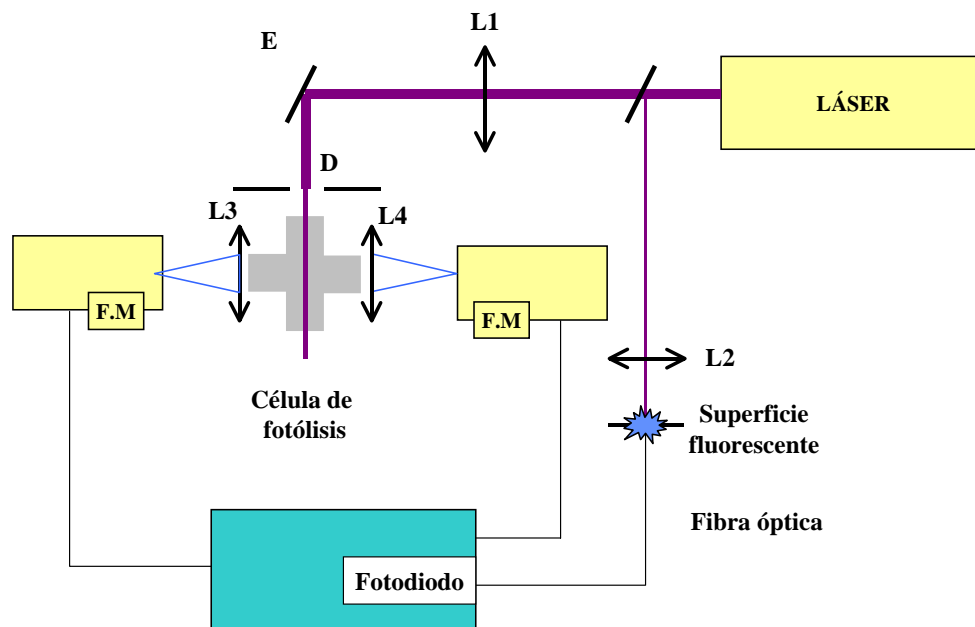


Figura 2.2 Sistema de focalización. L1, L2, L3 y L4: Lentes, E: Espejo dieléctrico, D: Diafragma.

2.4 CÉLULA DE FOTÓLISIS

La interacción de la mezcla gaseosa con la radiación láser se produce en el interior de una célula de vidrio formada por un tubo cilíndrico de 13 cm con dos brazos perpendiculares de unos 3 cm de longitud enfrentados entre sí. El eje más largo está dispuesto para el paso del haz láser. La base del brazo cilíndrico más largo en su parte delantera tiene una inclinación respecto al eje del cilindro próxima al ángulo de Brewster, y está cerrada a vacío por una ventana de cuarzo; esto permite aumentar la sección del haz láser sobre la ventana, de forma que se consigue una menor fluencia del láser sobre la misma, disminuyendo el riesgo de daño óptico sobre ella y minimizando la deposición sobre la ventana de productos procedentes de la fotodescomposición de los sistemas moleculares contenidos en la célula. La emisión de fluorescencia que pueda producirse es detectada perpendicularmente al haz láser a través de las ventanas que cierran los brazos laterales. En la **Figura 2.3** se muestra un esquema de la misma.

En la parte trasera del brazo cilíndrico más largo, la base también está inclinada respecto al plano del cilindro. Esta inclinación tiene por objeto disminuir los reflejos y la dispersión de la luz láser hacia la zona de colección de la fluorescencia. De esta forma el haz láser incide sobre la ventana a un ángulo de aproximado de 20° y la parte del haz que se refleja en la ventana es desviada hacia una trampa de luz (o cuerno de Wood) donde la luz se pierde tras múltiples reflexiones.

La célula está construida en su cuerpo principal por vidrio Pyrex; las ventanas de entrada, salida y laterales son de cuarzo Spectrosil que deja pasar a su través luz ultravioleta y visible. La ventana delantera está unida al resto de la célula mediante una pieza metálica que permite un fácil acceso a ella en las operaciones de limpieza. El resto de las ventanas se fijan en su posición mediante un adhesivo que permite cierre a vacío, es inerte a los gases empleados, y puede eliminarse fácilmente mediante aplicación de calor.

La célula incorpora un conector de vacío adecuado para un manómetro capacitivo Baratrón MKS de rango entre 0 y 100 Torr. Está conectada a una línea de vacío y,

además, dispone de una entrada adicional de gases provista de una válvula de aguja NUPRO serie S que permite controlar el flujo de los gases. El diámetro del orificio es 0.79 mm y se requieren entre 8 y 12 vueltas para que se abra por completo. Tiene un coeficiente de flujo $C_v=0.004$ y la presión límite es de 13700 K Pa.

Para controlar el flujo se ajusta la apertura de las válvulas de entrada y salida de los gases de manera que la presión dinámica se mantenga constante.

La línea de vacío está construida de vidrio Pyrex y las llaves son de teflón. Consta de una bomba rotatoria, una difusora de aceite y una trampa de gases enfriada con nitrógeno líquido.

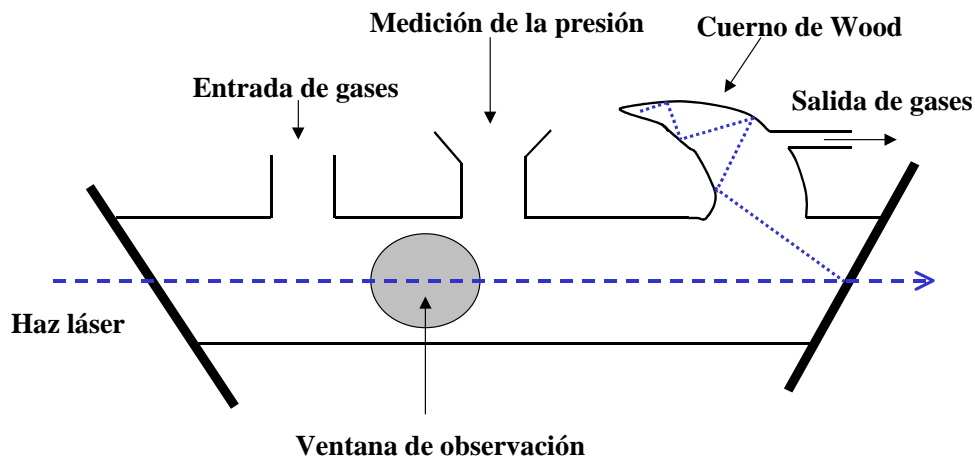


Figura 2.3 Célula de fotólisis.

2.5 SISTEMA DE DETECCIÓN

2.5.1 Medidas con resolución espectral

El haz láser se focaliza mediante una lente de cuarzo de distancia focal 200 cm, en el interior de la célula de fotólisis por la que se hace circular la mezcla de gases. La fluorescencia emitida por el fotofragmento CH/D se recoge en dirección perpendicular a la dirección del láser. Mediante una lente (de distancia focal 4 cm) situada a unos 5 cm de la zona donde se origina la fluorescencia se forma la imagen de dicha región en la rendija de un monocromador Jarrell-Ash de 0.5 m de longitud. La red de difracción del mismo tiene 1180 líneas/mm y una apertura de las rendijas variable. La resolución es de 0.16 Å a 10 µm. En la mayoría de los experimentos se han seleccionado rendijas de 30 o 40 µm. El movimiento de la red de difracción se realiza mediante un motor paso a paso de 400 pasos por vuelta, con un paso espectral mínimo de 0.025 Å.

En la rendija de salida del monocromador hay acoplado un fotomultiplicador Hamamatsu R928 (respuesta espectral: 185-930 nm, amplificación de corriente: 1×10^7 , tiempo de subida: 2.2 ns y tiempo de tránsito de electrones: 22 ns) que recoge la radiación monocromada y la convierte en señal eléctrica. La tensión máxima de alimentación es de 1000 V que son suministrados por una fuente de alimentación estabilizada Brandenburg.

En la ventana lateral opuesta de la célula existe otro sistema de detección de la fluorescencia. El objetivo es obtener una señal de referencia que permita corregir (como se detalla más adelante) las variaciones de la fluorescencia debidas a variaciones de la energía del láser de un disparo a otro, así como las pequeñas fluctuaciones de presión de la muestra durante la obtención del espectro de fotofragmentos. Para ello se dispersa la fluorescencia en un monocromador Bausch and Lomb (0.25m) en el que selecciona una longitud de onda fija correspondiente al máximo de la emisión de fluorescencia del sistema. El objetivo es obtener una señal de gran intensidad de baja resolución espectral. En la rendija de salida del monocromador se acopla un fotomultiplicador

Hamamatsu 931A (respuesta espectral: 300-650 nm, amplificación de corriente: 2.5×10^6 , tiempo de subida: 2.2 ns y tiempo de tránsito de electrones: 22 ns). Este fotomultiplicador alimentado a su vez por otra fuente estabilizada de tensión convierte la señal luminosa en una señal eléctrica.

Cada señal eléctrica se desarrolla sobre una resistencia de carga de 50Ω y se envía a un integrador de puerta "boxcar". En este dispositivo se selecciona el intervalo durante el que se integra la señal y el tiempo de demora entre el disparo del láser de fotólisis y el inicio de la integración. De esta forma se pueden obtener espectros a distintos tiempos respecto al comienzo de la fotólisis lo cual permite obtener información sobre la evolución temporal de las especies excitadas responsables de la emisión de fluorescencia. Las señales del "boxcar" son digitalizadas en la unidad MRAII [Ro92] y los valores transferidos a un ordenador personal. El generador de puerta se activa externamente mediante una señal óptica que se obtiene a partir del destello luminoso producido por la reflexión del haz láser.

Para la obtención de cada punto experimental del espectro se adquieren los datos (señal y referencia) resultantes de 20 disparos del láser. Para cada disparo se divide la señal por la referencia y se hace el promedio de los 20 datos obtenidos en cada posición del monocromador. El espectro se recoge en el rango 415-440 nm cada 0.125 nm. Finalmente, el espectro se corrige por la curva experimental de respuesta del sistema de detección.

La curva experimental de respuesta del sistema formado por monocromador y fotomultiplicador en la región espectral 300-900 nm se calibró en el trabajo [Ru95] con ayuda de una lámpara de tungsteno que emite como un cuerpo negro a temperatura 3300 K.

2.5.2 Medidas de tiempos de vida

En los experimentos dirigidos a medir tiempos de vida se selecciona en el monocromador Jarrell-Ash la longitud de onda de la transición que se quiere estudiar, y una anchura de rendija que permita obtener una relación señal/ruido buena y compatible

con la resolución necesaria para aislar la emisión originada en el nivel rotacional seleccionado. La señal del fotomultiplicador se visualiza en un osciloscopio digital Tektronix 2430A (50 Ω de resistencia de carga, 40 MHz de anchura de banda, 12 ns de tiempo de subida y 8 bits de resolución vertical). Tras promediarse 256 trazas, la resultante es transferida a un ordenador personal.

2.6 DIGITALIZACIÓN DE LA SEÑAL Y SISTEMA DE CONTROL

Como se ha indicado antes, la señal de fluorescencia y la de referencia una vez convertidas en señales eléctricas y desarrolladas a través de una resistencia de carga de 50 Ω se envían a integradores de puerta “boxcar” (Stanford Research System SR250). Cada uno de estos módulos consiste en un generador de puerta, un integrador de puerta rápido y un circuito de promediado exponencial. El generador de puerta, que puede ser activado externa o internamente, permite seleccionar un retraso entre la señal de activación y la apertura de la puerta desde 25 ns hasta 100 ms. La anchura de la puerta puede ser ajustada entre 2 ns y 15 μ s. El circuito integrador actúa durante el tiempo que permanece abierta la puerta y su salida está normalizada por la anchura de la puerta, lo que proporciona un voltaje de salida proporcional al promedio de la señal durante el tiempo de muestreo.

La unidad de control y digitalización MRAII realiza las siguientes funciones:

1. Cada ciclo se inicia moviendo el monocromador para seleccionar la longitud de onda deseada. Para ello la unidad MRAII envía los pulsos de control del movimiento (sentido del movimiento y número de pasos) al motor paso a paso del monocromador.
2. Envía el pulso de control para el disparo del láser.
3. Recibe a través de fibra óptica una fracción del haz láser y la convierte en señal eléctrica que activa las unidades boxcar/integrador de puerta.
4. Digitaliza las señales procedentes del boxcar y las envía al ordenador.

Repite los pasos 2 a 4 tantas veces como disparos se quieran realizar en una misma posición del monocromador. El ciclo se completa y se vuelve al paso 1.

Un esquema del sistema de digitalización y control se muestra en la **Figura 2.4**.

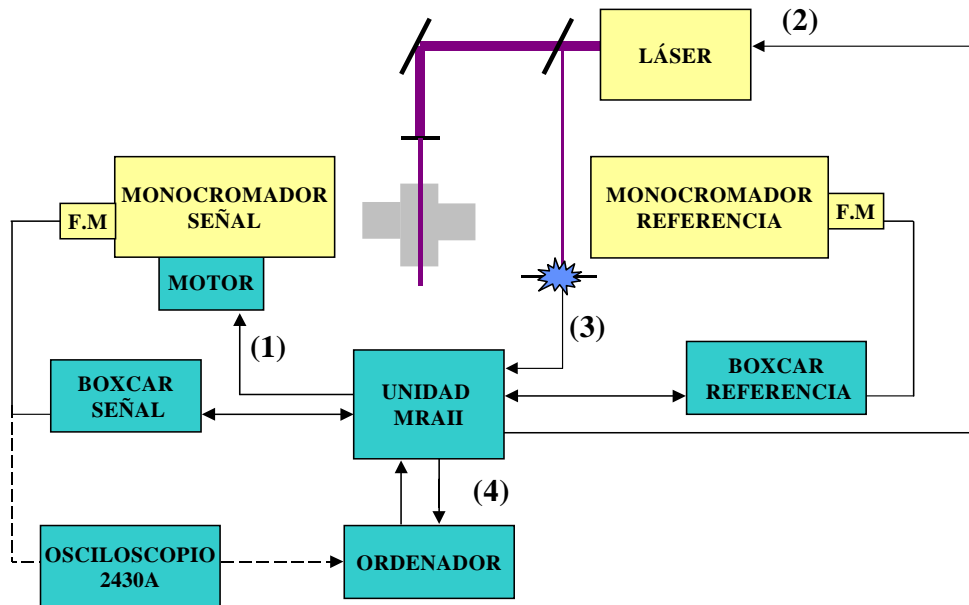


Figura 2.4 Esquema de los sistemas de control, registro y digitalización de los datos. En línea discontinua se indica el cambio que hay que efectuar en las conexiones cuando se quieren obtener medidas en tiempo real (ver 2.5.2). Los números indican las distintas funciones que realiza la unidad MRAII y que se especifican en la sección 2.6.

2.7 REGISTRO Y TRATAMIENTO DE LOS DATOS

2.7.1 Medidas con resolución espectral

Para la adquisición automática de espectros se utilizan dos programas informáticos escritos en lenguaje TurboBasic que permiten la comunicación en ambos sentidos con la interfaz del ordenador. El primero de ellos, llamado MRAII.BAS, permite programar las distintas variables en la ejecución de cada experimento: número de puntos de promedio (es decir, el número de disparos del láser que deben efectuarse en cada longitud de onda), control de las longitudes de onda inicial y final, paso en longitudes de onda en el barrido del monocromador, etc. Se ha indicado en la sección

anterior que cada punto experimental del espectro se ha obtenido promediando los datos resultantes de efectuar 20 disparos del láser. La región espectral analizada está comprendida entre 420 y 440 nm, y el barrido del monocromador se ha efectuado cada 0.125 Å. Una vez seleccionadas las variables, el programa permite recoger los datos experimentales que proceden de la unidad MRA-II a través de la puerta RS232C, visualizarlos gráficamente mientras se realiza el experimento, y grabarlos en formato binario en un fichero para su posterior estudio.

El segundo de los programas, llamado LEEMRAII.BAS, es el encargado del tratamiento de los datos experimentales. Permite la conversión de los datos en binario a ASCII y corrige las intensidades de fluorescencia por la señal de referencia haciendo el cociente entre ambas, luego efectúa el promedio de los resultados correspondientes a una misma longitud de onda y, finalmente, corrige el espectro por la curva de respuesta del sistema monocromador más fotomultiplicador. También permite la representación gráfica de espectros y la comparación entre dos espectros obtenidos en condiciones experimentales diferentes.

2.7.2 Medidas de tiempos de vida

Los resultados experimentales con resolución temporal recogidos en el osciloscopio digital Tektronix 2430A se envían al ordenador personal a través de una puerta paralelo GPIB mediante un programa informático en lenguaje Basic proporcionado por la firma Tektronix, llamado TEKM.BAS. El tratamiento de los resultados de decaimiento de la fluorescencia en tiempo real se realiza a través de un programa informático (escrito en TurboBasic) denominado EXPON3.BAS diseñado y descrito en el trabajo [Lu92]. Este programa realiza el ajuste de decaimientos que puedan describirse como una exponencial o como una combinación lineal de dos exponenciales, y permite la introducción de los parámetros iniciales del cálculo con la ayuda de una visualización gráfica de los decaimientos temporales. Una vez completado el ajuste exponencial, permite el análisis de los residuos mediante la función de autocorrelación y el estudio de la distribución de los residuos en torno a su valor medio.

En este trabajo el ajuste de los decaimientos de la fluorescencia se ha hecho siempre a una sola exponencial. En primer lugar se selecciona el intervalo de la traza donde se observa un decaimiento exponencial. Este intervalo es distinto según se trate de la emisión de niveles con números rotacionales bajos o altos. En segundo lugar hay que elegir una buena línea base ya que el ajuste es bastante sensible a este parámetro: se ha observado que al acabar la emisión no se recupera exactamente el nivel de intensidad cero inicial. En la medida de lo posible, se ha procurado obtener registros del decaimiento completo para situar esta línea base justo en el nivel donde finaliza la emisión.

*3. Transferencia de energía rotacional en el radical
CD(A²Δ, v=0) por colisiones con Ar*

3.1 INTRODUCCIÓN

Este capítulo tiene como objetivo el estudio de la transferencia de energía rotacional del radical CD en su estado excitado $A^2\Delta$ ($v=0$) por colisiones con Ar y, en particular, la obtención de las constantes de relajación rotacional.

La evolución temporal de un estado rotacional dado en presencia de Ar se analiza mediante dos tipos de medidas experimentales. En un caso se aísla espectralmente la emisión desde el nivel rotacional y se registra la fluorescencia resuelta en el tiempo. En el segundo conjunto de experimentos se estudia la evolución temporal del espectro completo de fluorescencia $CD(A^2\Delta, v'=0, N' \rightarrow X^2\Pi, v''=0, N'')$; para ello el espectro se registra integrando la emisión sobre ventanas temporales seleccionadas a distintos tiempos de retardo respecto del laser de fotólisis; a partir del espectro y mediante simulación numérica, se obtiene la distribución de población correspondiente al intervalo de tiempo seleccionado. Los detalles experimentales se han descrito en el Capítulo 2.

Los datos proporcionados por las anteriores determinaciones experimentales, se analizan con un modelo cinético con el fin de determinar las constantes de relajación rotacional.

Las constantes de velocidad de procesos que difieren sólo ligeramente del estado inicial y/o final están estrechamente correlacionadas. En principio, dichas correlaciones podrían derivarse *ab initio* de la teoría formal de *scattering*. Sin embargo, estos cálculos sólo son factibles para números cuánticos rotacionales bajos, debido al rápido crecimiento de las matrices involucradas. En cualquier caso, se necesita una adecuada función potencial intermolecular y tales potenciales no son de ningún modo bien conocidos, particularmente si uno de los colisionantes está en un estado excitado. Por estas razones se han realizado muchos intentos para encontrar sistematizaciones semiempíricas de las constantes de velocidad en las colisiones inelásticas. La representación más simple de la dependencia de dichos datos respecto de los estados

vibrorotacionales inicial y final conduce a una ley en la que la velocidad decrece exponencialmente con la cantidad de energía transferida en la relajación [St91].

Con el fin de obtener las constantes de transferencia de energía rotacional a partir de los resultados experimentales, se ha resuelto numéricamente un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas que representa la evolución temporal de las poblaciones de los niveles rotacionales. Las constantes de relajación rotacional se han calculado suponiendo que siguen una ley exponencial con parámetros ajustables. Dichos parámetros se han ajustado comparando la evolución temporal de las poblaciones rotacionales calculadas numéricamente con las trazas experimentales; mientras que, sumadas sobre los intervalos de tiempo apropiados, las poblaciones calculadas se comparan con las poblaciones obtenidas a partir del espectro experimental en las distintas ventanas temporales.

Resumiendo brevemente el método descrito:

1. El radical $CD(A^2\Delta)$ (producido en la fotodisociación de cetena- d_2 en presencia de diversas presiones de Ar) se forma inicialmente con una población apreciable en los niveles rotacionales $N=2-30$.
2. Se selecciona espectralmente la emisión desde cada nivel rotacional y se estudia su evolución temporal a distintas presiones de Ar
3. Se registra el espectro de emisión en varias ventanas temporales seleccionadas cada una de ellas a distintos retrasos con relación al pulso de fotólisis.
4. Se hace un análisis cinético de los resultados obtenidos a partir de los pasos 2. y 3. y se determinan las constantes de velocidad de relajación rotacional considerando un modelo de salto exponencial.

3.2 RESULTADOS

3.2.1 Emisión con resolución temporal de niveles rotacionales aislados espectralmente

Los experimentos se han realizado con tres presiones distintas de Ar: 5, 10 y 15 Torr. Para cada presión se realizaron medidas sobre varios niveles rotacionales; a la máxima presión de Ar el estudio se realizó sobre un total de 12 niveles rotacionales y un número menor, 4 y 7 fueron estudiadas respectivamente a las presiones de 5 y 10 Torr de Ar. Las líneas rotacionales más bajas ($N \leq 8$) están mejor resueltas en la rama P del espectro mientras que el solapamiento con otras transiciones para niveles con $N \geq 11$ es menor en la rama R. La contribución de otras transiciones a la intensidad total de cada una de las líneas seleccionadas se ha estimado a partir de simulación espectral [Ru95]. Con la resolución del sistema experimental, las líneas de la rama P del nivel vibracional $v=0$ tienen contribución de los niveles rotacionales de la rama P de $v=1$ (con valores de N en $v=1$ una unidad mayor que los correspondientes a la rama P de $v=0$); en el caso más desfavorable P(2), la contribución estimada a la intensidad total es menor del 20 %. La contribución de los niveles rotacionales de $v=2$ sólo es apreciable en la rama Q donde se produce solapamiento con la línea P(3) de $v=0$. Teniendo en cuenta la resolución del experimento, se ha estimado que los niveles de $v=0$ contribuyen en más del 90 % a la intensidad total de las transiciones con $N \geq 11$ de la rama R, con pequeñas contribuciones de las líneas rotacionales de la rama R de $v=1$ y de líneas con números cuánticos rotacionales altos ($N \geq 30$) de la rama Q de $v=0$. Los dobletes Λ sólo aparecen resueltos en los niveles rotacionales con $N \geq 20$ y las componentes del desdoblamiento “spin-órbita” no pueden resolverse en ningún caso.

La emisión de fluorescencia presenta una rápida subida (en tiempos menores de 20 ns) debido a la rápida formación de $CD(A^2\Delta)$ en la fotólisis de la molécula precursora. En la evolución que sigue se observan dos tipos distintos de comportamiento: los niveles con valores bajos del número rotacional N muestran un proceso de repoblación que dura varios cientos de nanosegundos, seguido de un

decaimiento de la emisión que puede ajustarse a una función casi monoexponencial; en cambio, las trazas correspondientes a los niveles con $N > 7$ sólo muestran el rápido crecimiento inicial seguido del decaimiento casi exponencial. En la **Figura 3.1** se han seleccionado algunas trazas típicas de la emisión de diferentes niveles rotacionales de $CD(A^2\Delta)$ en presencia de 15 Torr de Ar en las cuales se observan los dos tipos de comportamiento mencionados anteriormente.

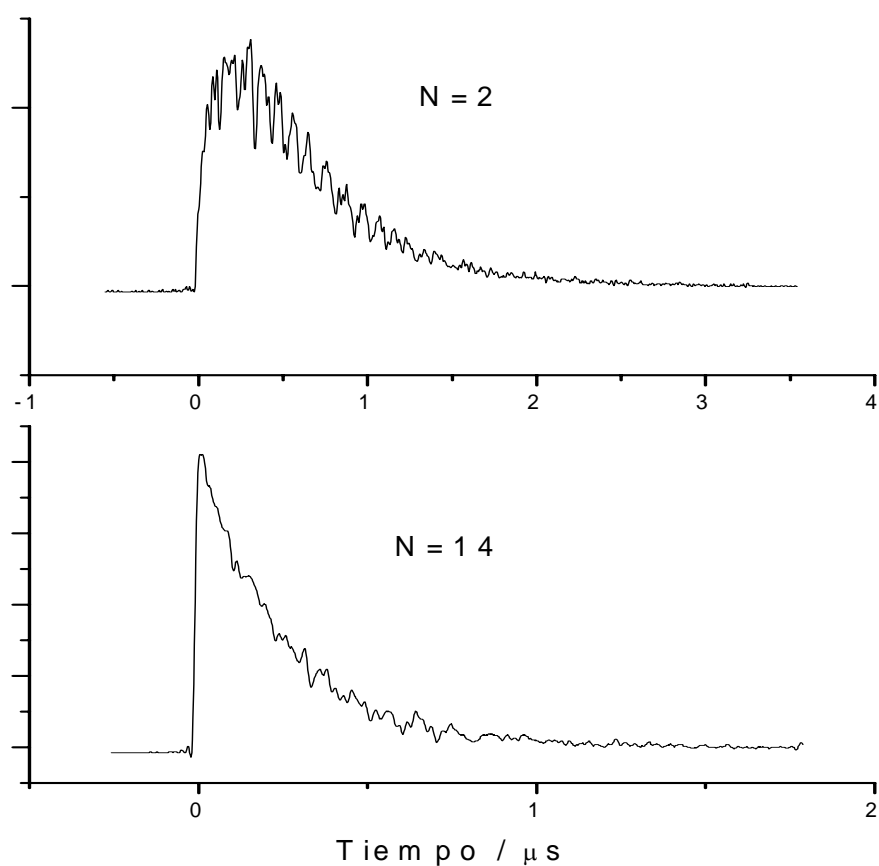


Figura 3.1 Trazas típicas de decaimiento de la fluorescencia producida por la desactivación colisional de los niveles con número rotacional $N=2$ y 14 del radical $CD(A^2\Delta, v=0)$ en presencia de 15 Torr de Ar.

Para caracterizar la emisión de cada nivel rotacional se ha seleccionado el intervalo de tiempo en el que la intensidad de la fluorescencia decae casi exponencialmente y a continuación se ha ajustado la porción correspondiente de la traza experimental a una exponencial; esto permite obtener un parámetro que representa el tiempo de vida efectivo de la fluorescencia si realmente ésta decayera exponencialmente. Los resultados se recogen en la **Tabla 3.1**.

Tabla 3.1 Tiempo de vida efectivo de varios niveles rotacionales de $CD(A^2\Delta, v=0)$ en presencia de 10 y 15 Torr de Ar obtenidos mediante el ajuste de la traza experimental a una exponencial. El error estimado es de $\pm 10\%$.

N	Tiempos de vida efectivos de las trazas experimentales/ns	
	a	b
2	476	
4	488	526
5		476
6	476	
7	455	476
8	435	
9		
10		345
11	286	
12	256	
14	244	
16	250	
18		331
20	278	

^a Con 15 Torr de Ar/ ns

^b Con 10 Torr de Ar/ ns

3.2.2 Evolución temporal del espectro de emisión de $CD(A^2\Delta, v=0)$ en presencia de Ar.

Como se ha indicado antes, la evolución temporal del espectro de emisión de $CD(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi, \Delta v=0)$ en presencia de 10 y 15 Torr de Ar se ha estudiado seleccionando ventanas temporales de distinta duración, a distintos tiempos de retardo respecto al pulso láser de fotólisis; en cada intervalo temporal se registra el espectro de emisión, promediando posteriormente los espectros obtenidos en cada intervalo. En la parte superior de la **Figura 3.2** se muestra el espectro promediado obtenido en presencia de 15 Torr de Ar y registrado en el intervalo de 0 a 50 ns; en la **Figura 3.3** se muestra el espectro de fluorescencia recogido en el intervalo entre los 500 y 1000 ns después del pulso láser, a la misma presión de Ar.

El primer espectro, recogido en los primeros 50 ns de emisión, es característico de una distribución rotacional caliente donde la intensidad de las líneas correspondientes a los niveles rotacionales altos es relativamente grande; en cambio, el espectro obtenido a tiempos largos muestra claros signos de relajación rotacional y la intensidad de los niveles con N grande decrece en comparación a la correspondiente a los niveles con número rotacional bajo. En los siguientes apartados se describirá cómo se puede determinar la distribución de poblaciones rovibracionales que da lugar a dichos espectros y obtener información acerca de la relajación hacia el equilibrio térmico de la distribución de población inicialmente formada.

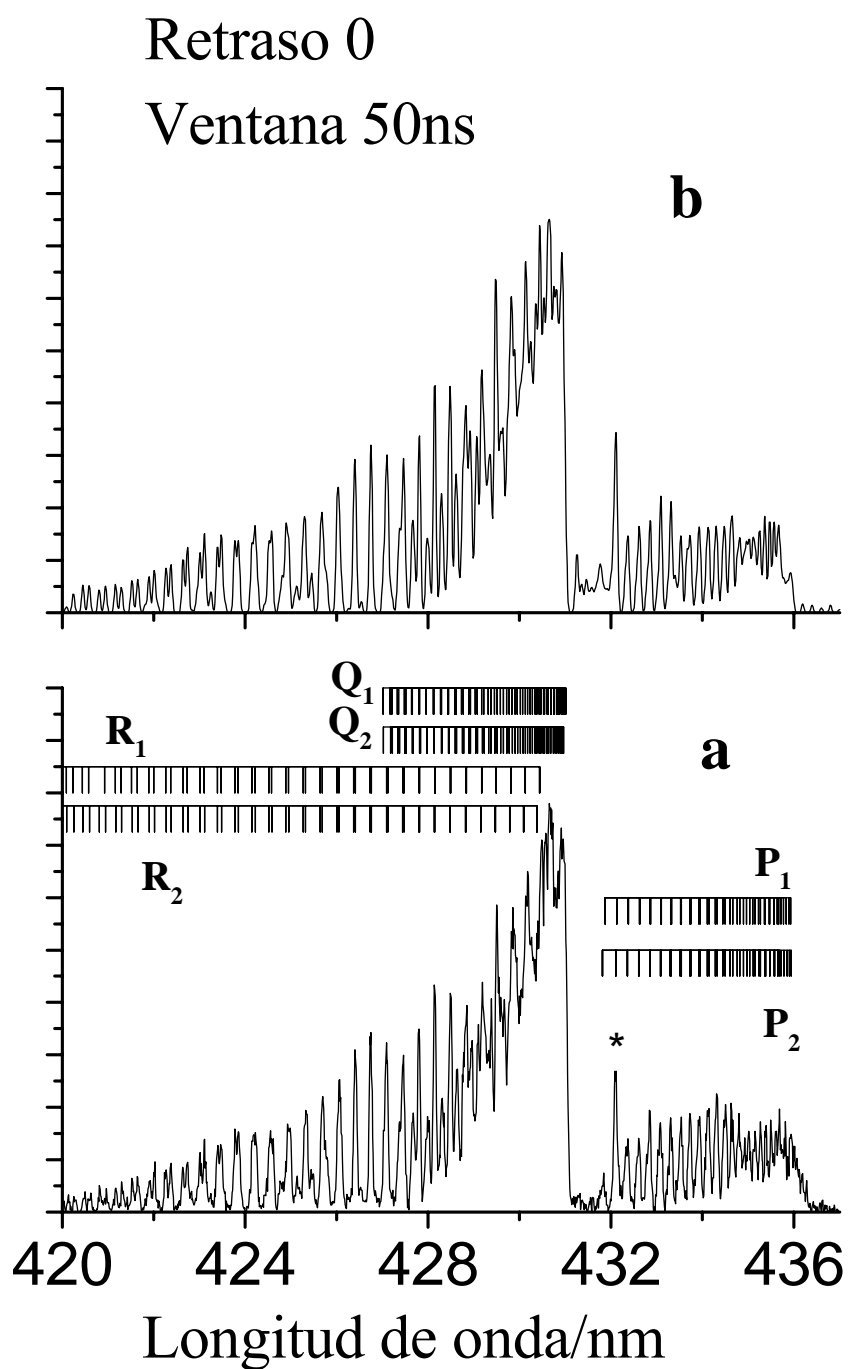


Figura 3.2 Espectro de emisión de $CD(A^2\Delta, v=0, N')$ obtenido en la fotólisis de 0.1 Torr de cetena- d_2 en presencia de 15 Torr de Ar. La resolución espectral es 0.048 nm. a) espectro experimental integrado en el intervalo entre 0 a 50 ns después del pulso láser. b) Espectro simulado calculado con las poblaciones de la **Figura 3.9**. (*) Rama Q de la transición $v'-v''=2-2$.

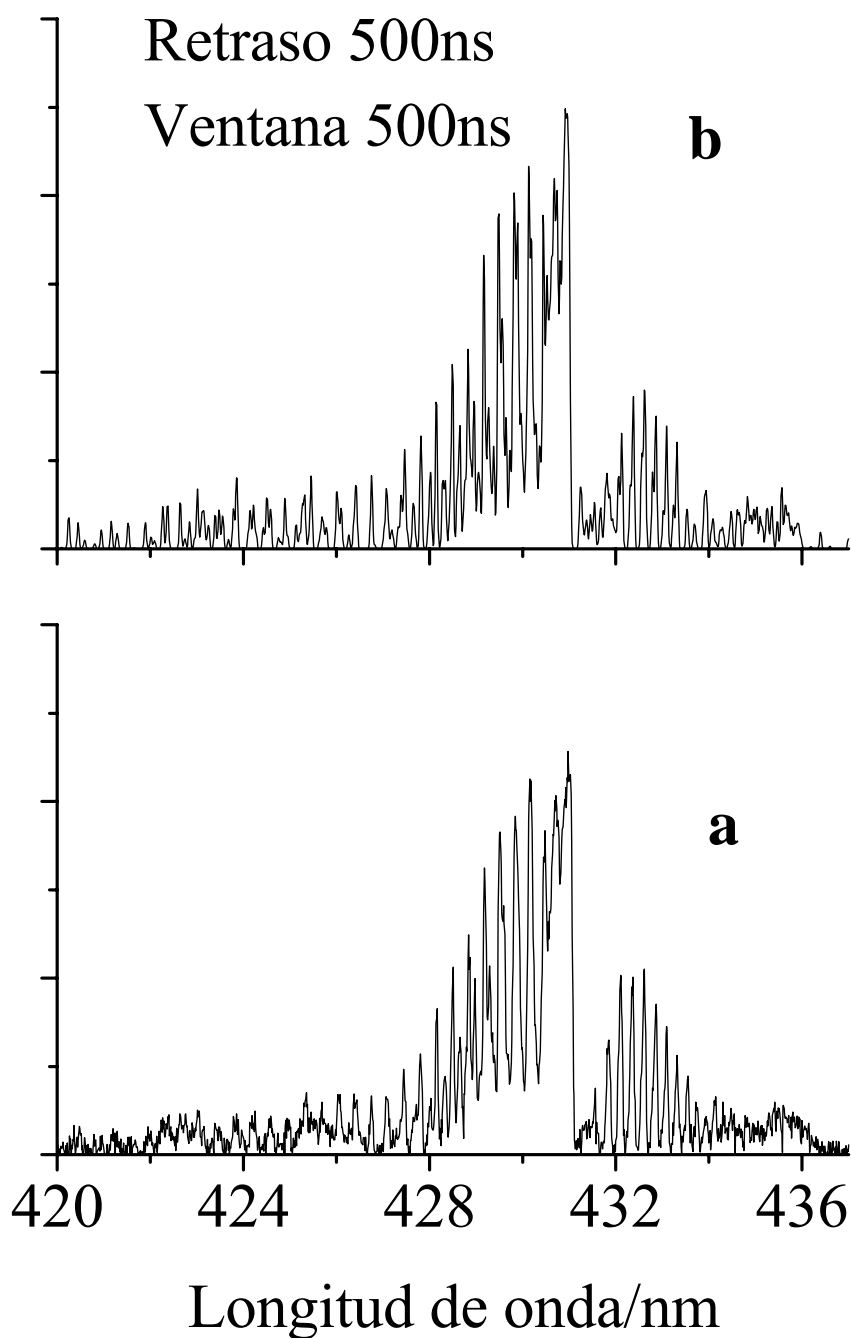


Figura 3.3 Espectro de emisión de $CD(A^2\Delta, v=0, N')$ obtenido en la fotólisis de 0.1 Torr de cetena- d_2 en presencia de 15 Torr de Ar. La resolución espectral es 0.048 nm. a) espectro experimental integrado en el intervalo entre 500 a 1000 ns después del pulso láser. b) Espectro simulado calculado con las poblaciones de la **Figura 3.9**.

3.2.3 Evolución temporal de las poblaciones rotacionales obtenidas a partir del espectro de emisión de CD($A^2\Delta$, $v=0$, N) en presencia de Ar.

Las distribuciones de población rotacional que dan lugar a los espectros descritos en la sección anterior se han obtenido a partir de simulación espectral basada en el método de Descomposición Truncada de Valores Singulares (TSDV) [Ru95]. El método resuelve el sistema de ecuaciones lineales:

$$AX=B$$

donde las incógnitas a determinar son los valores de las poblaciones de los distintos niveles vibro-rotacionales que emiten en una región espectral dada, los coeficientes del sistema de ecuaciones dependen del sistema físico en estudio (probabilidades y frecuencias de transición) y del sistema experimental (resolución del monocromador), y el término independiente lo constituyen las intensidades obtenidas a cada longitud de onda a partir del espectro experimental. El algoritmo proporciona el vector solución, X, que contiene una estimación óptima del conjunto de poblaciones rovibracionales del estado emisor. Introduciendo el vector X de nuevo en el sistema de ecuaciones se obtiene un nuevo vector B que contiene la lista de intensidades a cada longitud de onda, a partir de las cuales se reproduce el espectro experimental.

Las magnitudes empleadas para el cálculo de los coeficientes que multiplican a las poblaciones de los niveles rovibrónicos se resumen a continuación.

La superficie de energía potencial RKR-V para los estados $X^2\Pi$ y $A^2\Delta$ de CD se ha calculado usando las constantes espectroscópicas dadas por Herzberg et al. [He69]. En el cálculo se ha incluido la contribución de las bandas vibracionales 0-0, 1-1 y 2-2. Las longitudes de onda para las líneas rotacionales de las ramas P, Q y R de las bandas $v'=0-v''=0$ y $v'=1-v''=1$ se han tomado de Gerö et al [Ge41]; las de la transición $v'=2-v''=2$ se han calculado. Los factores de Hönl-London se han tomado de Mulliken [Mu31] una vez corregidos los errores tipográficos [Ba74]; en todos los casos se ha

supuesto acoplamiento Hund de tipo b. Los factores de Franck-Condon para cada transición rovibracional se han obtenido calculando el cuadrado de la integral de solapamiento de las funciones de onda rovibracionales de los estados superior e inferior. El sistema de ecuaciones resultante tiene 1360 ecuaciones y 96 incógnitas correspondientes a 32 niveles rotacionales para cada nivel vibracional de $v=0$ a $v=2$.

En la **Figura 3.2** y la **Figura 3.3** se muestran los espectros simulados a partir de las distribuciones de población obtenidas al resolver el sistema de ecuaciones, observándose un buen acuerdo con los espectros experimentales correspondientes.

En la **Figura 3.9** se observa que la distribución de población rotacional que da lugar al espectro obtenido en los primeros 50 ns después de la fotólisis se asemeja a una distribución de Boltzmann a 4000 K aunque algo ensanchada. La distribución de población obtenida entre 500 y 1000 ns no está completamente relajada; los niveles rotacionales bajos pueden caracterizarse por una temperatura de 400 K pero se observa una población remanente en los niveles altos que no corresponde a esta temperatura. Esta termalización rotacional incompleta también ha sido observada por otros autores en el radical no deuterado [Co92].

3.3 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

3.3.1 Modelo cinético

Para obtener las constantes rotacionales, k_{ij} , a partir de los datos experimentales, es necesario resolver el conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas que describen la evolución temporal de la distribución de población de los niveles rotacionales.

$$-\frac{dP_i}{dt} = \frac{1}{\tau_{rk}} P_i + \sum_{i \neq j} k_{ij} \cdot P_j \cdot [Ar] - \sum_{j \neq i} k_{ji} \cdot P_i \cdot [Ar]$$

Expresión 3.1

Las magnitudes que aparecen en la **Expresión 3.1** se definen a continuación:

- P_i es la población del nivel rotacional i
- $[Ar]$ es la concentración de Ar
- $\frac{1}{\tau_{rk}}$ es la constante de velocidad efectiva de desaparición del estado i debida a la emisión radiativa y desactivación electrónica por colisiones con la molécula precursora cetena-d₂.

Siguiendo el modelo propuesto en [St91], las constantes rotacionales se han ajustado a una ley exponencial de salto de la forma

$$k_{if} = a \cdot (2J_f + 1) \cdot \Delta \cdot \exp(\Delta) \cdot K_1(\Delta) \cdot \exp(-b \cdot |2\Delta|)$$

Expresión 3.2

donde $\Delta = (E_i - E_f)/2k_bT$ es el salto de energía en unidades reducidas entre los niveles rotacionales inicial i y final f involucrados en la transición inducida por colisión; T es la temperatura traslacional del gas de baño [Po72]; Δ toma valores positivos o negativos según la transición sea hacia un nivel inferior o superior y $K_1(\Delta)$ es una función modificada de Bessel de primer orden y de segunda especie. Para facilitar el cálculo de las constantes se han realizado las siguientes aproximaciones: $K_1(\Delta)$ puede aproximarse por $1/\Delta$ si $\Delta \ll 1$ [Ab72]; aunque esto es válido sólo para transiciones entre niveles rotacionales adyacentes con números J pequeños, se ha utilizado la misma aproximación para niveles más altos; en este caso, para reproducir el comportamiento cualitativo de la función $K_1(\Delta)$ cuya amplitud disminuye cuando Δ aumenta, al parámetro a se le dan valores menores cuanto mayor es Δ [Ab72]. Por otro lado, siguiendo los argumentos de [Di87], se ha sustituido el número cuántico rotacional J que incluye el “spin”, por N . Dicho autor justifica esta sustitución basándose en que el potencial de interacción de una colisión doblete-singlete no depende del “spin”, y el estado $A^2\Delta$ del CH puede considerarse como perteneciente al caso de acoplamiento de tipo b) de Hund; aunque para el CD podría ser distinto ya que los niveles rotacionales del radical deuterado están

más próximos entre sí que en el CH, es habitual considerar el mismo tipo de acoplamiento para ambas especies. Con estas hipótesis, la expresión para calcular las constantes rotacionales se puede escribir de la siguiente manera:

$$k_{if} = a \cdot (2N_f + 1) \cdot \exp\left(\frac{E_i - E_f}{2k_b T}\right) \cdot \exp\left(-b \left| \frac{E_i - E_f}{k_b T} \right|\right)$$

Expresión 3.3

En estudios realizados sobre el radical CH(A²Δ) [Di83] se ha observado que el mecanismo de relajación rotacional dominante consiste en transiciones con ΔN=±1; sin embargo, el acuerdo entre las distribuciones de población medidas y las calculadas es mejor si se incluyen también las transiciones con ΔN=±2 [Co89], así que para estudiar la transferencia de energía rotacional en el caso del radical deuterado sólo se han considerado transiciones entre niveles rotacionales que cumplan ΔN=±1, ±2. Por otro lado, como las transiciones hacia arriba y hacia abajo entre dos niveles, *i* y *f*, están relacionadas por el principio de balance detallado, puede comprobarse fácilmente que las correspondientes constantes están relacionadas mediante la expresión:

$$k_{if} = k_{fi} \cdot \frac{2N_i + 1}{2N_f + 1} \cdot \exp\left(\frac{E_f - E_i}{k_B T}\right)$$

Expresión 3.4

Los datos de entrada utilizados para resolver el sistema de ecuaciones dado por la **Expresión 3.1** son los siguientes:

- Las constantes de desaparición $\frac{1}{\tau_{rk}}$ de los niveles con N' entre 11 y 24 se han tomado de [Al96] mientras que se ha efectuado una extrapolación para los niveles que quedan fuera de este intervalo.
- Como distribución de población inicial se ha tomado la población en t=0 que se obtiene del análisis del espectro de CD(A²Δ→X²Π) producido tras la

fotólisis de un haz molecular de cetena-d₂ [Ru95]; dicho análisis, efectuado mediante el método basado en el algoritmo TSDV, conduce a una población en $t=0$ que se asemeja a una distribución de Boltzmann a 4000 K aunque algo ensanchada. Esta distribución, una vez suavizada, es la que se muestra en la **Figura 3.4**.

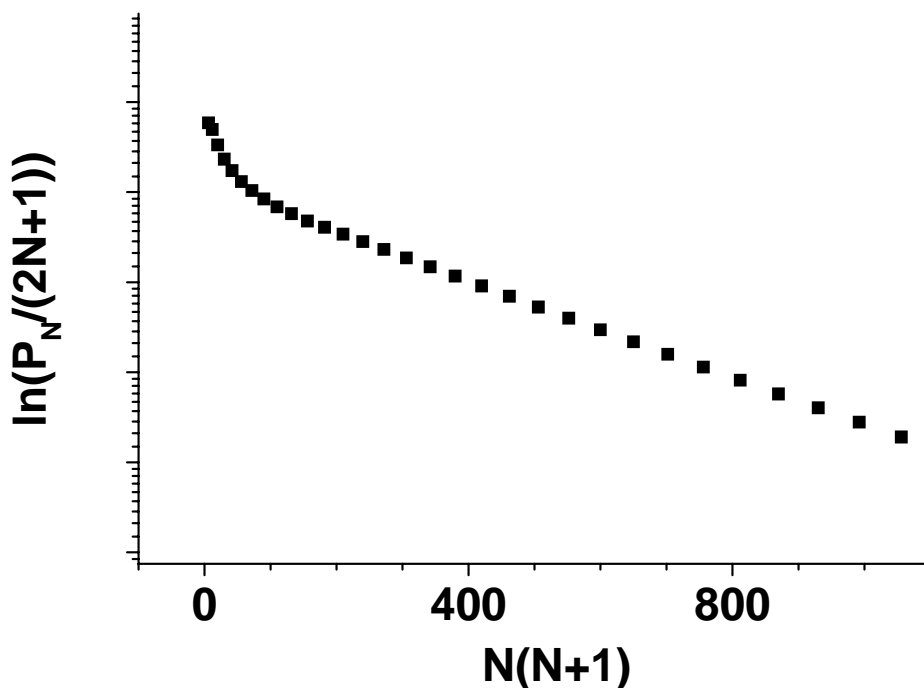


Figura 3.4 Distribución de población rotacional inicial para el modelo cinético.

Una vez que se han introducido la **Expresión 3.3** y la **Expresión 3.4** en la **Expresión 3.1**, el sistema de ecuaciones diferenciales se ha resuelto por integración numérica usando el paquete de programas ACUCHEM [Br88]. Todas las magnitudes necesarias para el cálculo pueden ser determinadas experimentalmente o calculadas, quedando como únicos parámetros ajustables los valores de a y b ; estos parámetros fueron modificados hasta obtener un buen acuerdo entre los resultados de la integración numérica y los resultados experimentales. Los valores de a y b finales se muestran en la **Tabla 3.2**. Las constantes rotacionales obtenidas con el modelo cinético para las transiciones con $N_i - N_f = \pm 1$ y ± 2 pueden verse en la **Figura 3.5**.

Tabla 3.2 Parámetros utilizados en el modelo cinético ^a.

	$N_i - N_f = \pm 1$ ^b	$N_i - N_f = \pm 1$ ^c	$N_i - N_f = \pm 2$
<i>a</i>	1.34×10^{-11}	1×10^{-11}	0.5×10^{-11}
<i>b</i>	2.65	2.4	2.4

^a $\Delta E = |E_i - E_f|$; *a* en $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$

^b $\Delta E < k_b T$

^c $\Delta E > k_b T$

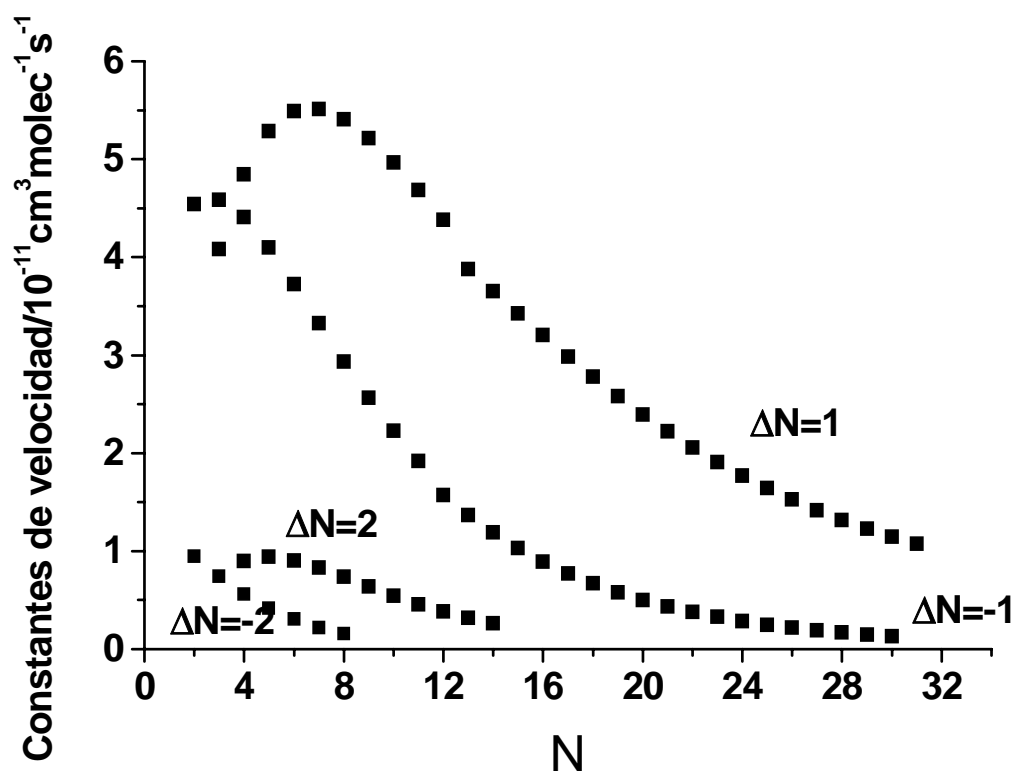


Figura 3.5 Constantes de relajación rotacional calculadas en $CD(A^2 \Delta, v=0)$ con Ar para las transiciones con $\Delta N = \pm 1$ y ± 2 ($\Delta N = N_i - N_f$). En el eje de abscisas se representa el número rotacional del nivel inicial.

3.3.2 Resultados de la integración

3.3.2.1 Emisión con resolución temporal

La integración numérica del sistema de ecuaciones dado por la **Expresión 3.1** proporciona la evolución temporal de cada una de las poblaciones rotacionales. Las trazas temporales se obtienen de forma inmediata ya que la intensidad de la fluorescencia es proporcional a la población del nivel rotacional emisor. Para poder comparar las trazas simuladas con las experimentales, todas se han normalizado al área.

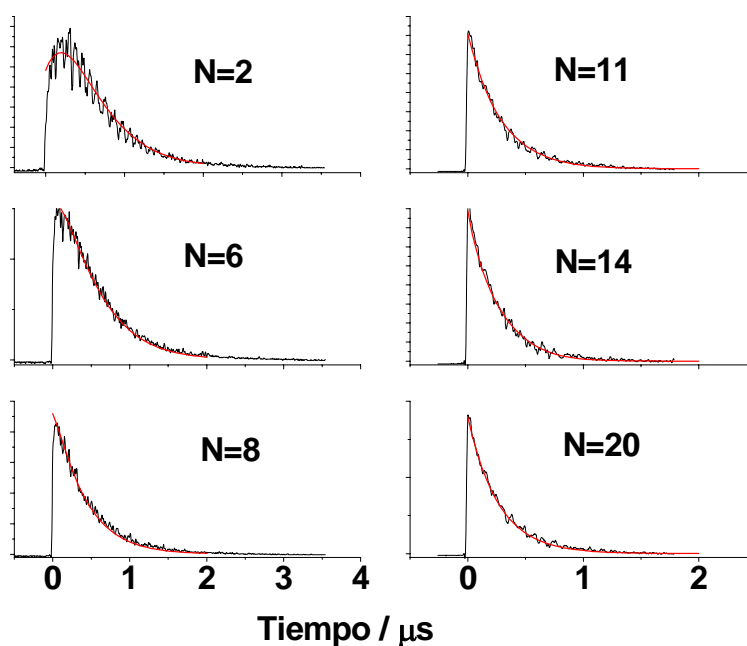


Figura 3.6 Decaimiento de la fluorescencia recogida experimentalmente en la desactivación colisional de los niveles con número rotacional $N=2, 6, 8, 11, 14$ y 20 del radical $CD(A^2\Delta, v=0)$ en presencia de 15 Torr de Ar. La línea continua que se ajusta a cada traza se ha obtenido aplicando el modelo cinético que se describe en 4.3 y las constantes rotacionales calculadas con los parámetros de la **Tabla 3.2**. Tanto las trazas experimentales como las calculadas se han normalizado al área.

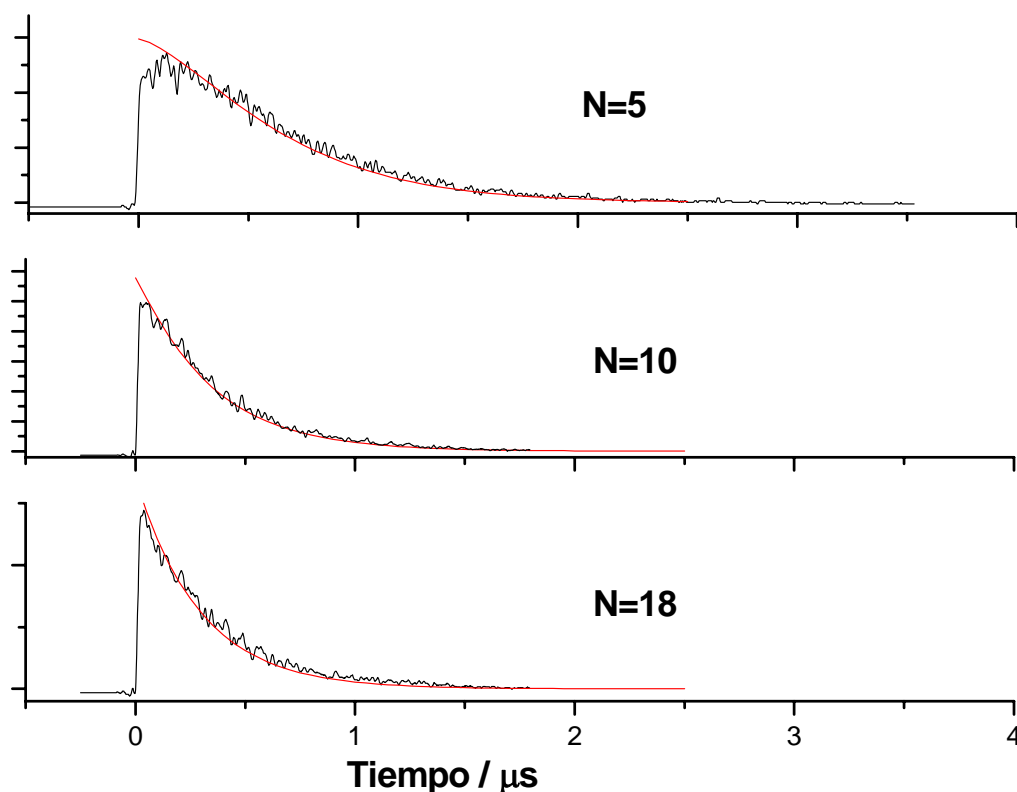


Figura 3.7 Decaimiento de la fluorescencia recogida experimentalmente en la desactivación colisional de los niveles con número rotacional $N=5,10$ y 18 del radical $CD(A^2\Delta, v=0)$ en presencia de 10 Torr de Ar. La línea continua que se ajusta a cada traza se ha obtenido aplicando el modelo cinético que se describe en 4.3 y las constantes rotacionales calculadas con los parámetros de la **Tabla 3.2**. Tanto las trazas experimentales como las calculadas se han normalizado al área.

Las trazas calculadas numéricamente reproducen el proceso de repoblación que se observa a tiempos cortos en los niveles bajos, y su posterior decaimiento casi exponencial; en los niveles rotacionales altos también se reproduce el decaimiento casi exponencial de las trazas experimentales. En la **Figura 3.6** y **Figura 3.7** se han representado superpuestas algunas de las trazas experimentales junto con las que resultan de la evolución temporal de las poblaciones rotacionales calculadas mediante este modelo. La optimización del modelo se ha realizado para 15 T de Ar, por eso el ajuste a las trazas experimentales resulta mejor que para 10 T.

Efectuando sobre las trazas calculadas el mismo análisis que se ha realizado sobre la parte casi exponencial de las trazas experimentales en la sección **3.2.1**, se obtienen los tiempos de vida efectivos que se recogen a continuación en la **Tabla 3.3**.

Tabla 3.3 *Tiempos de vida efectivos de varios niveles rotacionales de CD(A²Δ, v=0) en presencia de 15 de Ar obtenidos mediante el ajuste a una exponencial de la traza calculada a partir del modelo cinético.*

N	Tiempos de vida efectivos de las trazas calculadas/ns ^a
2	455
3	476
4	460
5	455
6	461
7	433
8	400
9	357
10	303
11	278
12	247
13	251
14	248
15	238
16	244
17	263
18	267
19	263
20	270

^a Con 15 Torr de Ar

Para estudiar el efecto que produce la presencia de Ar, se han representado en la **Figura 3.8** las inversas de los tiempos de vida efectivos obtenidos a partir de las trazas calculadas y de las trazas experimentales, junto con las constantes efectivas de decaimiento en ausencia de Ar que se han tomado como datos de entrada en el cálculo.

Se observa que la presencia de Ar hace que las constantes efectivas experimentales de los niveles con $N < 9$ disminuyan, mientras que aumentan las de los niveles con $N > 9$, por lo tanto en el primer caso el tiempo de vida de la emisión se alarga mientras que en el segundo se acorta. El alargamiento del tiempo de vida efectivo en los niveles con $N < 9$ presenta sólo pequeñas diferencias debido al cambio de presión de 10 a 15 Torr de Ar; en cambio, en los niveles con $N > 9$ se observan tiempos de vida claramente más cortos a 15 Torr de Ar que a 10 Torr. En dicha figura se aprecia también una buena coincidencia entre el resultado del modelo cinético (en línea discontinua) y los datos experimentales correspondientes a 15 Torr de Ar (representados por puntos).

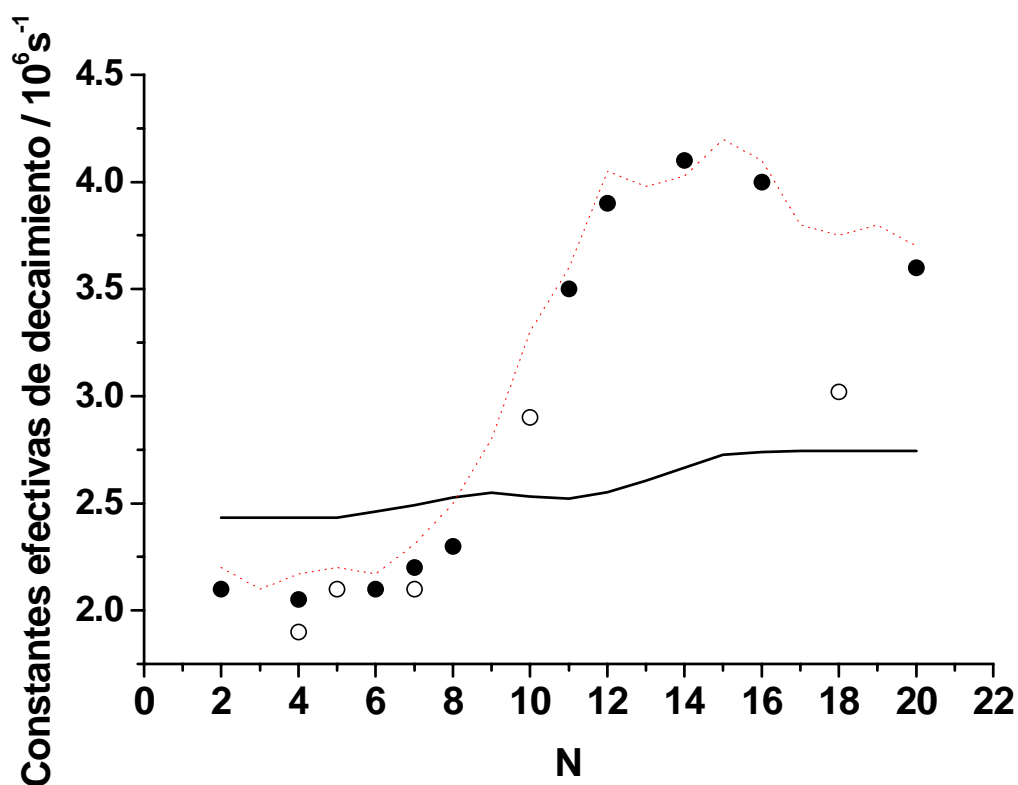


Figura 3.8 Constantes efectivas de decaimiento medidas a partir de la fluorescencia emitida desde varios niveles rotacionales de $CD(A^2\Delta, v=0)$; (●) En presencia de 15 T de Ar; (○) En presencia de 10 T de Ar. La línea con trazo discontinuo une las constantes calculadas mediante el modelo cinético. En línea continua, la constante efectiva de decaimiento en ausencia de Ar tomada como dato de entrada en el modelo cinético (incluye el decaimiento radiativo de $CD(A^2\Delta, v=0)$ y la constante de desactivación electrónica por colisión con 0.1 Torr de cetena- d_2).

3.3.2.2 Evolución temporal de las poblaciones

En la **Figura 3.9** aparecen representadas las poblaciones rotacionales que corresponden al espectro experimental (calculadas como se ha descrito en la sección **3.2.3**) junto con las poblaciones obtenidas aplicando el modelo cinético, una vez sumadas en el intervalo de tiempo apropiado (esto es, de 0 a 50 ns y de 500 a 1000 ns después del pulso láser). En el intervalo de 0 a 50 ns, se observa en primer lugar un buen acuerdo entre las poblaciones experimentales y las calculadas; en segundo lugar, comparando con la **Figura 3.4**, se observa que las poblaciones rotacionales correspondientes al espectro en los 50 primeros nanosegundos que siguen al inicio de la fotólisis, apenas cambian respecto a la población rotacional inicial. Por otro lado, las poblaciones obtenidas aplicando el modelo cinético e integrando entre 500 y 1000 ns presentan una fuerte relajación rotacional igual que las experimentales; en la **Figura 3.9** la gráfica de tipo Boltzmann sigue una línea recta para los niveles rotacionales con $N' < 14$; la temperatura rotacional obtenida a partir de la pendiente es del orden de 400 K. Para energías rotacionales más altas, las desviaciones observadas pueden ser debidas a varias causas. En particular, el nivel $v'=1$ tiene su umbral de aparición a energías cercanas al nivel rotacional $N'=16$ de $v'=0$ y la transferencia de energía vibracional, aunque pequeña, podría no ser despreciable.

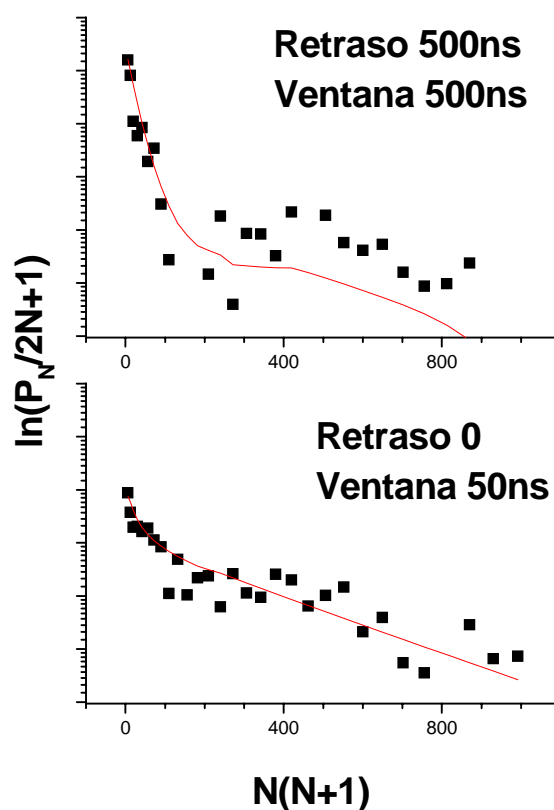


Figura 3.9 Representación Boltzmann de las distribuciones de población rotacional calculadas a partir del espectro experimental. En trazo continuo, el resultado de los cálculos cinéticos que se describen en 3.3.1 con las constantes rotacionales calculadas mediante la **Expresión 3.3** y los parámetros a y b dados en la **Tabla 3.2**. En la parte inferior: población calculada integrando la señal entre 0 y 50 ns después del pulso láser. En la parte superior: población calculada integrando la señal entre 500 y 1000 ns después del pulso láser.

3.3.3 Discusión del modelo cinético

En este apartado se analizan las principales fuentes de error asociadas al método seguido en el presente trabajo para la determinación de las constantes rotacionales. Para simplificar la discusión se consideran únicamente transiciones con $\Delta N = \pm 1$ y la aproximación del rotor rígido, esto es:

$$E_r(N) = B \cdot N \cdot (N + 1)$$

Expresión 3.5

Sustituyendo las constantes rotacionales dadas por la **Expresión 3.3** en la **Expresión 3.1** y agrupando convenientemente los términos se obtiene que la evolución temporal de la fluorescencia emitida desde un nivel rotacional N dado puede reescribirse como:

$$-\frac{1}{P_N} \frac{dP_N}{dt} = \frac{1}{\tau_{rk}} + k_{N \rightarrow N-1} [Ar] \cdot F$$

Expresión 3.6

donde $k_{N \rightarrow N-1}$ es la constante rotacional de transferencia del nivel N al N-1 y P_N es la población del nivel N. $[Ar]$ y τ_{rk} han sido definidos anteriormente. El factor F viene dado por la siguiente expresión:

$$F = \left[(1 + \alpha) - \beta \frac{P_{N+1}}{P_N} - \gamma \frac{P_{N-1}}{P_N} \right]$$

Expresión 3.7

donde P_{N+1} y P_{N-1} son, respectivamente, las poblaciones dependientes del tiempo de los niveles N+1 y N. Las constantes α , β y γ se especifican a continuación:

$$\alpha = \frac{2N+3}{2N-1} \exp\left(-\frac{B(2N+1)}{k_B T}\right) \exp\left(-b \frac{2B}{k_B T}\right)$$

Expresión 3.8

$$\beta = \frac{2N+1}{2N-1} \exp\left(\frac{B}{k_B T}\right) \exp\left(-b \frac{2B}{k_B T}\right)$$

Expresión 3.9

$$\gamma = \frac{2N+1}{2N-1} \exp\left(-\frac{2BN}{k_B T}\right)$$

Expresión 3.10

siendo B la constante rotacional del radical $CD(A^2\Delta)$. El parámetro b ha sido definido anteriormente.

Del análisis de las trazas experimentales se ha podido concluir que la presencia de Ar hace que aumente en unos casos y disminuya en otros el tiempo de vida media de los niveles rotacionales del radical $CD(A^2\Delta)$. Se puede interpretar entonces el miembro de la derecha de la **Expresión 3.6** como una constante efectiva que resulta del balance de dos términos, el segundo de los cuales depende de la presión de Ar y puede ser positivo o negativo, sumándose o restándose respectivamente al término $1/\tau_{rk}$ que es la constante efectiva de desaparición de $CD(A^2\Delta, v=0, N)$ en ausencia de Ar. Por lo tanto, dependiendo de que el factor F que multiplica a $[Ar]$ en la **Expresión 3.6** tome valores positivos o negativos, la emisión se acorta o se alarga. Este factor se ha simplificado, como se detalla a continuación, para obtener información más fácilmente.

Aunque el factor F depende del tiempo a través de los cocientes entre las poblaciones de niveles rotacionales adyacentes, en la práctica puede considerarse independiente del tiempo. Esta aproximación se justifica teniendo en cuenta que en las trazas experimentales hay un intervalo de tiempo que puede ajustarse a una caída exponencial y que tanto las poblaciones iniciales a $t=0$ como las constantes efectivas de decaimiento obtenidas experimentalmente varían suavemente entre un nivel y su consecutivo (ver **Figura 3.4** y **Figura 3.8** respectivamente), de manera que:

$$\frac{P_{N+1}(t)}{P_N(t)} = \frac{P_{N+1}(0)}{P_N(0)} e^{-(Q_{N+1}-Q_N)t} \approx \frac{P_{N+1}(0)}{P_N(0)}$$

Expresión 3.11

donde Q representa la constante efectiva de decaimiento.

Entonces, la **Expresión 3.6** puede aproximarse en un cierto intervalo temporal por:

$$-\frac{1}{P_N} \frac{dP_N}{dt} \approx \frac{1}{\tau_{rk}} + K[Ar]$$

Expresión 3.12

con:

$$K = k_{N \rightarrow N-1} \left[(1 + \alpha) - \beta \frac{P_{N+1}(0)}{P_N(0)} - \gamma \frac{P_{N-1}(0)}{P_N(0)} \right]$$

Expresión 3.13

independiente del tiempo; siendo las constantes α , β y γ las definidas anteriormente en **Expresión 3.8** a **Expresión 3.10**.

En la **Figura 3.10** se ha representado el término $1 + \alpha - \beta \frac{P_{N+1}(0)}{P_N(0)} - \gamma \frac{P_{N-1}(0)}{P_N(0)}$ frente al número rotacional N para el valor optimizado de b dado en la **Tabla 3.2**. Este término es negativo para los niveles rotacionales con $N < 12$ y, por tanto, su contribución en la **Expresión 3.12** hace que la constante efectiva de decaimiento resulte menor que $1/\tau_{rk}$. Para los niveles con $N < 12$ ocurre lo contrario.

Otro aspecto que es necesario estudiar es la sensibilidad del método frente al valor del parámetro b. Para ello se ha repetido el mismo estudio considerando otros valores. El resultado se recoge en la **Figura 3.11**. Se ha encontrado que para valores de b que difieren del valor optimizado en $\pm 30\%$ se sigue reproduciendo el comportamiento experimental, es decir, hay dos regiones: en una los tiempos de vida aumentan respecto del tiempo de vida sin Ar y en la otra disminuyen. Sin embargo, cuando se toman valores de b que difieren en $\pm 50\%$ del valor optimizado se produce un aumento de la vida efectiva media de todos los niveles que no se observa experimentalmente.

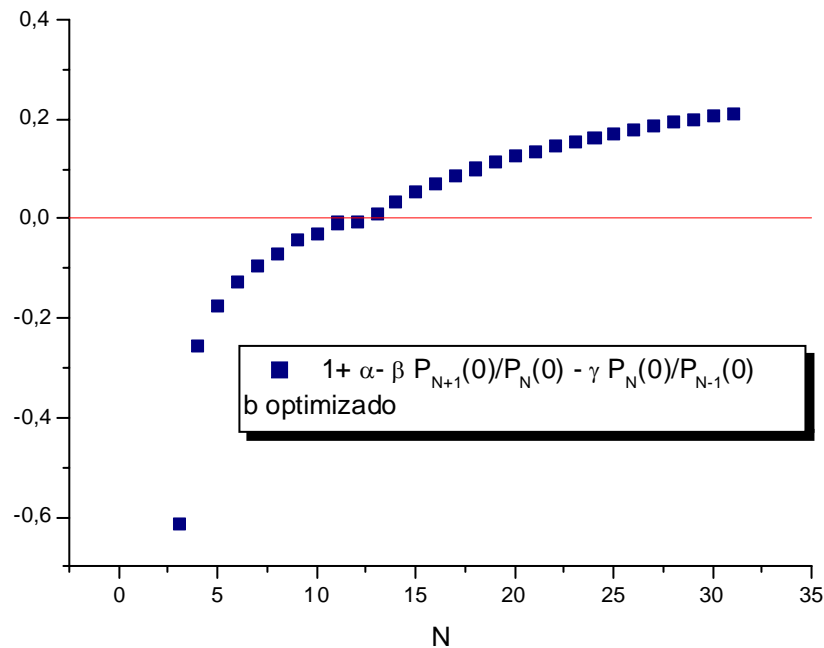


Figura 3.10 Representación de $1 + \alpha - \beta \frac{P_{N+1}(0)}{P_N(0)} - \gamma \frac{P_N(0)}{P_{N-1}(0)}$ frente al número rotacional N para el valor optimizado de b dado en la **Tabla 3.2**.

En consecuencia, del análisis anterior se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. Que los resultados experimentales detallados en los apartados **3.2.1** y **3.2.2** son compatibles con el modelo de relajación rotacional de salto exponencial.
2. Que el ajuste de los datos experimentales a un modelo de salto exponencial con dos parámetros es moderadamente sensible a cambios en el parámetro b . Esta segunda conclusión era de esperar ya que el ajuste de los datos experimentales a una ley de salto exponencial está limitada por el hecho de que se trata de una ley empírica, que no se basa en la física de la interacción ni tiene ninguna relación con el potencial molecular.

Por último, para reducir los errores inherentes al método utilizado en esta Memoria para la determinación de las constantes rotacionales a partir de las trazas de

emisión experimentales, es necesario disponer de valores precisos de las constantes efectivas de desaparición del CD debidas a la emisión radiativa y a la desactivación electrónica por colisiones con la molécula precursora cetena-d₂, $\frac{1}{\tau_{rk}}$. Teniendo en cuenta que en este trabajo los valores de $\frac{1}{\tau_{rk}}$ para los niveles rotacionales con N<11 se han extrapolado a partir de las medidas experimentales llevadas a cabo para N entre 11 y 20, es claro que la estimación de las constantes rotacionales resulta peor para los números rotacionales bajos.

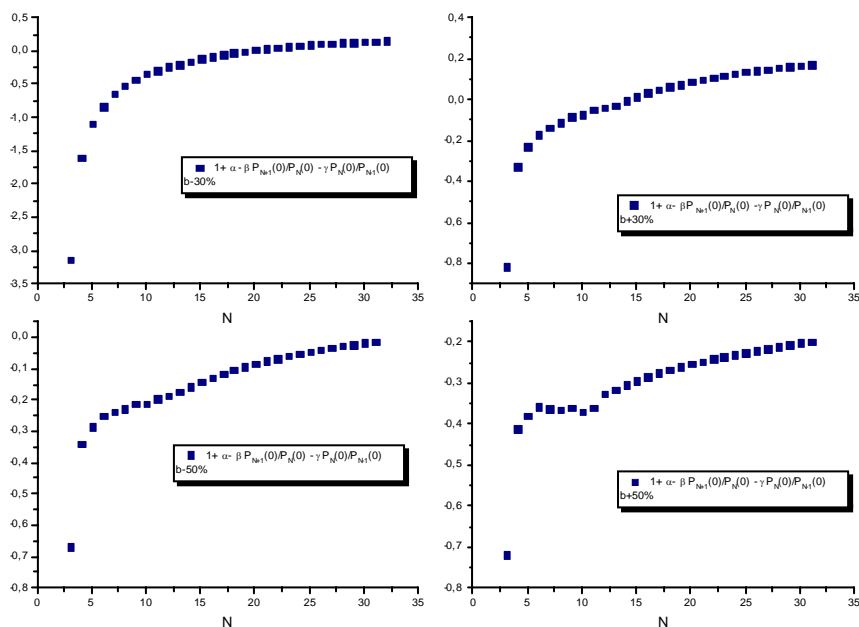


Figura 3.11 Representación de $1 + \alpha - \beta \frac{P_{N+1}(0)}{P_N(0)} - \gamma \frac{P_N(0)}{P_{N-1}(0)}$ frente al número rotacional N para valores del parámetro b que difieren en $\pm 30\%$ y $\pm 50\%$ del valor optimizado.

3.3.4 Discusión final

En este capítulo se ha estudiado la transferencia de energía rotacional en el estado $A^2\Delta$ del radical CD inducida por colisiones con Ar. Se ha comprobado que las

constantes de transferencia de energía rotacional pueden describirse mediante el modelo exponencial con el salto de energía.

Las constantes calculadas en este capítulo pueden compararse con las referidas para el radical protonado CH($A^2\Delta$) en [Co93]. En ambos casos se han obtenido valores del mismo orden de magnitud y tendencia similar. Limitando la discusión a las constantes correspondientes a los niveles rotacionales altos (los menos afectados de error en la presente Memoria) y comparando niveles con el mismo número cuántico N, la transferencia de energía rotacional en CD($A^2\Delta$) en presencia de Ar es más rápida que la referida en [Co93] para el radical protonado.

El parecido de los valores de las constantes rotacionales del estado $A^2\Delta$ de CH ($B=14.577\text{ cm}^{-1}$) y CD ($B=8,032\text{ cm}^{-1}$), y del estado $c^1\Pi$ de NH ($B=14.5\text{ cm}^{-1}$) y ND ($B=7.8\text{ cm}^{-1}$), sugiere la comparación de los datos correspondientes para estos dos pares.

La relajación rotacional en el estado $c^1\Pi$ de NH y ND por Ar se ha estudiado en [Ho96]. En este caso los niveles rotacionales cuyas constantes se miden se pueblan individualmente y se mide de forma directa cómo se produce la transferencia de población a otros niveles rotacionales. Las constantes obtenidas se pueden ajustar a una ley de incremento de energía exponencial aunque el ajuste no incluye el principio de balance detallado. Las constantes obtenidas son del mismo orden de magnitud que las correspondientes al estado $A^2\Delta$ del radical metilideno. Al igual que ocurre en el metilideno, la especie deuterada ND presenta constantes de relajación rotacional ligeramente más rápidas que la protonada NH.

4. Fundamentos del método experimental y del análisis de los resultados

4.1 INTRODUCCIÓN

En el capítulo anterior se ha estudiado el proceso de transferencia de energía entre los niveles rotacionales de un cierto estado electrónico, es decir, el proceso de relajación rotacional. Los resultados que se describen en los próximos capítulos tratan de obtener información acerca de los procesos colisionales (no radiantes) inelásticos que conducen a la desaparición de un estado electrónico.

En la **Figura 4.1** se muestra un diagrama con los procesos de formación y desactivación que son relevantes en el caso del radical CD/H.

Los fotofragmentos formados en la fotólisis de la molécula precursora evolucionan desde la distribución de población inicialmente formada en el proceso de fotodisociación hacia una distribución termalizada. El grado en que esto ocurre está determinado por la competición entre los procesos de transferencia de energía que redistribuyen la población entre los niveles internos, y la desactivación electrónica en la que el estado electrónico desaparece (por emisión radiante, por transferencia de energía al colisionante o por reacción) apareciendo productos de reacción o la molécula en otro nivel electrónico más bajo. Además de la transferencia de energía rotacional (*RET*), puede haber transferencia colisional de población entre los niveles vibracionales del mismo estado electrónico (*VET*). La importancia relativa de cada uno de estos procesos depende no sólo de cada especie sino también del estado electrónico en que se halle. En el caso de los estados electrónicos excitados de los hidruros diatómicos la transferencia de energía rotacional compite con la desactivación colisional electrónica mientras que la transferencia de energía vibracional es aproximadamente un orden de magnitud menor que la relajación rotacional [Co93]. En particular, en los radicales CH/D en el estado electrónico $A^2\Delta$, la población del estado vibracional $v=1$ es menor del 50% de la población del estado $v=0$ [Ru95], este hecho, junto con el argumento anterior justifica que se considere despreciable el efecto de la relajación vibracional en el modelo que se desarrolla a continuación. Por otro lado, tampoco se tiene en cuenta el efecto de aumento de población de los niveles rovibracionales del estado electrónico A debido a la transferencia de energía electrónica (EET) de niveles electrónicos superiores como el

B y el C ya que, como estos se forman con una población mucho menor que el estado A [Lu92], no parece probable que este efecto contribuya más allá de un pequeño tanto por ciento en la población de los estados vibrorotacionales del estado A.

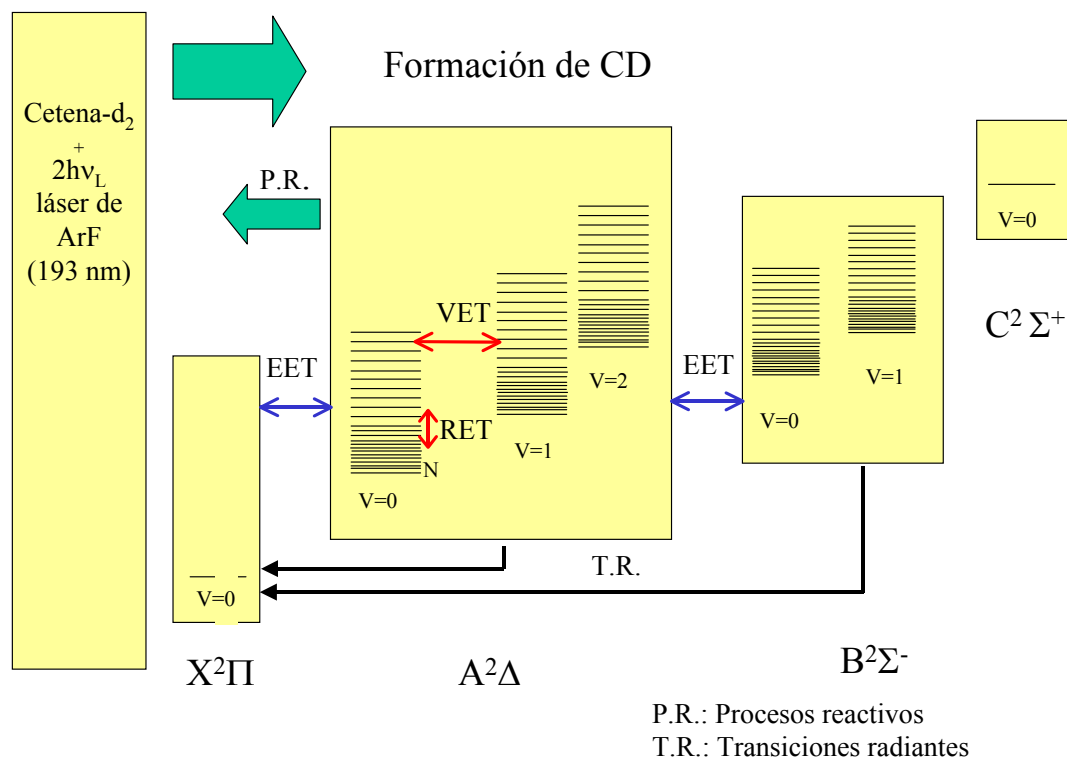


Figura 4.1 Diagrama de procesos de transferencia de energía del CD.

En este capítulo se describe el método experimental seguido para la determinación de las constantes de velocidad de desactivación por colisiones de los radicales CH y CD en estados electrónicos excitados. Se puede resumir, brevemente, en tres pasos:

1. A partir de la fotólisis de la molécula precursora se pueblan simultáneamente todos los niveles rotacionales con una cierta distribución de población.
2. Para diferentes presiones del gas desactivador se selecciona espectralmente la emisión de cada nivel rotacional y las trazas temporales correspondientes se analizan mediante el ajuste a una función monoexponencial.
3. Finalmente, se aplica el método de Stern-Volmer para determinar las constantes de velocidad.

Una dificultad asociada a este método es que la evolución temporal de la fluorescencia desde un nivel rotacional dado está influida por los efectos de desactivación electrónica y de transferencia de energía rotacional inducida por el desactivador. Para separar ambos efectos, los experimentos se han realizado en presencia de Ar en exceso ya que éste actúa como un fuerte relajador rotacional ([Co93], [Ma96]).

4.2 PRODUCCIÓN DEL RADICAL EXCITADO Y DETECCIÓN DE LA FLUORESCENCIA

Los radicales CH y CD en los estados electrónicos excitados $A^2\Delta$, $B^2\Sigma^-$ y $C^2\Sigma^+$ se obtienen por fotodisociación a 193 nm de cetena y cetena deuterada, respectivamente, mediante un láser de ArF a través de un proceso de absorción multifotónica [Ru95]. Para estudiar el efecto de los distintos gases desactivadores se prepararon muestras con presiones fijas de la molécula precursora (cetena o cetena deuterada), presión en exceso de Ar y presiones variables del gas desactivador, estas últimas en una proporción no superior al 10% de la presión de Ar.

Tras la fotólisis de la molécula precursora se aprecia una fuerte fluorescencia visible que corresponde a las transiciones $(A^2\Delta, v', N') \rightarrow (X^2\Pi, v'', N'')$ de los fotofragmentos CH o CD y $(B^2\Sigma^-, v', N') \rightarrow (X^2\Pi, v'', N'')$.

El análisis de la fluorescencia resuelta espectralmente proporciona información para determinar las distribuciones rovibracionales nacientes de población con que se forma el radical CH (o CD). Por otro lado, el análisis con resolución temporal de la emisión de niveles rotacionales aislados y para cada presión del gas desactivador permite, mediante un análisis de tipo Stern-Volmer, obtener las constantes de velocidad. Los detalles experimentales acerca de cómo se realiza la detección de la fluorescencia en ambos casos han sido descritos en el Capítulo 2 de esta Memoria.

4.3 CONDICIONES DE APLICACIÓN DEL MÉTODO DE STERN-VOLMER

En esta sección se estudian, en primer lugar, cuáles son las condiciones que permiten aproximar a la ecuación de Stern-Volmer, la ecuación que describe la desactivación electrónica por colisión con el desactivador en presencia de Ar en exceso. En segundo lugar, se describe el método seguido para determinar las constantes de velocidad.

4.3.1 Efectos de la relajación rotacional inducida por el desactivador

La evolución temporal de la población de cada nivel rotacional N del estado electrónico excitado del radical, en presencia de una cierta presión de gas Q y de Ar, viene dada por la contribución de varios términos. Estos incluyen los debidos a relajación electrónica por emisión radiativa y por colisiones con el desactivador y a la transferencia de población entre niveles rotacionales del mismo estado electrónico, inducida por colisiones. Como el Ar es un gas muy poco eficiente como desactivador electrónico ($k_q=6.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, [He88]) se puede considerar despreciable esta contribución; la desactivación electrónica del radical por colisión consigo mismo se considera asimismo despreciable debido a la baja concentración del radical [Ch94]. Las anteriores contribuciones pueden escribirse como se indica en la siguiente expresión:

$$-\frac{dP_N}{dt} = \left(\frac{1}{\tau_{rk}} + k_N \cdot Q \right) P_N + \left(\sum_{N \neq M} k_{N \rightarrow M} \cdot Ar + \sum_{N \neq M} k'_{N \rightarrow M} \cdot Q \right) P_N - \left(\sum_{M \neq N} k_{M \rightarrow N} \cdot Ar + \sum_{M \neq N} k'_{M \rightarrow N} \cdot Q \right) P_M$$

Expresión 4.1

Las magnitudes que aparecen en la **Expresión 4.1** se definen a continuación:

- P_N , P_M , Q y Ar son las densidades de población del nivel rotacional N , del nivel rotacional M , del gas desactivador y del Ar , respectivamente.
- $\frac{1}{\tau_{rk}}$ es la constante de velocidad efectiva de desaparición debida a la emisión radiativa y a la desactivación electrónica por colisiones con la molécula precursora (cetena o cetena- d_2 , según el caso).
- k_N es la constante de velocidad de desactivación electrónica del nivel rotacional N .
- $k_{N \rightarrow M}$, $k'_{N \rightarrow M}$, $k_{M \rightarrow N}$ y $k'_{M \rightarrow N}$ son las constantes de velocidad de transferencia de energía rotacional entre dos niveles rotacionales N y M para Ar (k) y Q (k').

La **Expresión 4.1** puede escribirse de la siguiente forma:

$$-\frac{1}{P_N} \frac{dP_N}{dt} = \frac{1}{\tau_{rk}} + K_{rot}(t, Ar, Q) + k_N \cdot Q$$

Expresión 4.2

donde $K_{rot}(t, Ar, Q)$ es una función que incluye las constantes de relajación rotacional inducidas por Ar y por el gas desactivador; dicha función es dependiente del tiempo.

Teniendo en cuenta los resultados del capítulo anterior, las constantes de velocidad de relajación rotacional por Ar y por Q pueden ajustarse a una ley exponencial de salto con transiciones relacionadas por el principio de balance detallado. Si se consideran por sencillez sólo transiciones entre niveles rotacionales consecutivos $K_{rot}(t, Q)$ puede aproximarse por la expresión:

$$K_{rot}(t, Q) = k_{N \rightarrow N-1} \cdot Ar \left[(1 + \alpha) - \beta \frac{P_{N+1}}{P_N} - \gamma \frac{P_{N-1}}{P_N} \right] + k'_{N \rightarrow N-1} \cdot Q \left[(1 + \alpha') - \beta' \frac{P_{N+1}}{P_N} - \gamma' \frac{P_{N-1}}{P_N} \right]$$

Expresión 4.3

donde:

- $k_{N \rightarrow N-1}$ y $k'_{N \rightarrow N-1}$ son las constantes de transferencia de energía rotacional entre los niveles rotacionales N y N-1
- P_{N-1} , P_N y P_{N+1} son las poblaciones de los niveles rotacionales adyacentes N-1, N y N+1.
- Los coeficientes α , β , γ y α' , β' , γ' dependen de las constantes rotacionales y de los números cuánticos rotacionales del radical excitado CH/CD. α , α' , β y β' dependen también del factor exponencial que aparece en la expresión de las constantes rotacionales según el modelo exponencial. La forma de estos coeficientes ya se indicó en el capítulo anterior cuando se discutió el modelo cinético para la transferencia de energía rotacional en el radical CD(A²Δ) por Ar.

En los experimentos realizados en este trabajo la presión del Ar es un orden de magnitud mayor que la presión de Q; por tanto, salvo que las constantes de relajación rotacional inducida por el desactivador tuvieran valores excepcionalmente altos, el término que depende de la presión del gas desactivador en la expresión de $K_{rot}(t, Ar, Q)$ puede despreciarse y en K_{rot} desaparece la dependencia con Q.

En cuanto a la dependencia temporal, ésta se refleja en el cociente entre las poblaciones de niveles rotacionales adyacentes. En el apartado 3.3.3 del Capítulo 3, se han dado argumentos que justifican que si la variación en las constantes de relajación entre niveles consecutivos se produce suavemente, las respectivas poblaciones decaerán con tiempos de vida efectivos próximos, de modo que el cociente entre las poblaciones será prácticamente independiente del tiempo al menos durante un cierto intervalo de tiempo.

Con las condiciones en que $K_{rot}(t, Ar, Q)$ puede considerarse independiente del tiempo, y de la concentración del gas desactivador, la **Expresión 4.2**, en el intervalo temporal $t_1 < t < t_2$ se convierte en la ecuación de Stern-Volmer:

$$-\frac{1}{P_N} \frac{dP_N}{dt} = \frac{1}{\tau_0} + k_N \cdot Q$$

Expresión 4.4

donde $\frac{1}{\tau_0} = \frac{1}{\tau_{rk}} + K_{rot}(Ar)$ es una constante para presión de Ar constante.

La **Figura 4.2** muestra dos trazas típicas en las que se señala la porción que se ajusta a una función exponencial. La traza de la izquierda corresponde a un nivel rotacional bajo, donde a tiempos cortos la caída no es exponencial; la de la derecha corresponde a un nivel rotacional alto y decae exponencialmente desde el máximo. Para visualizarlo mejor, el ajuste de las trazas experimentales a una función exponencial se muestra sobre la representación semilogarítmica de la traza.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, se puede suponer que la evolución de la población de cada nivel rotacional sigue de forma aproximada la ecuación de Stern-Volmer de manera que el análisis de la porción exponencial de la traza proporcionará valores razonablemente buenos para las constantes de desactivación colisional.

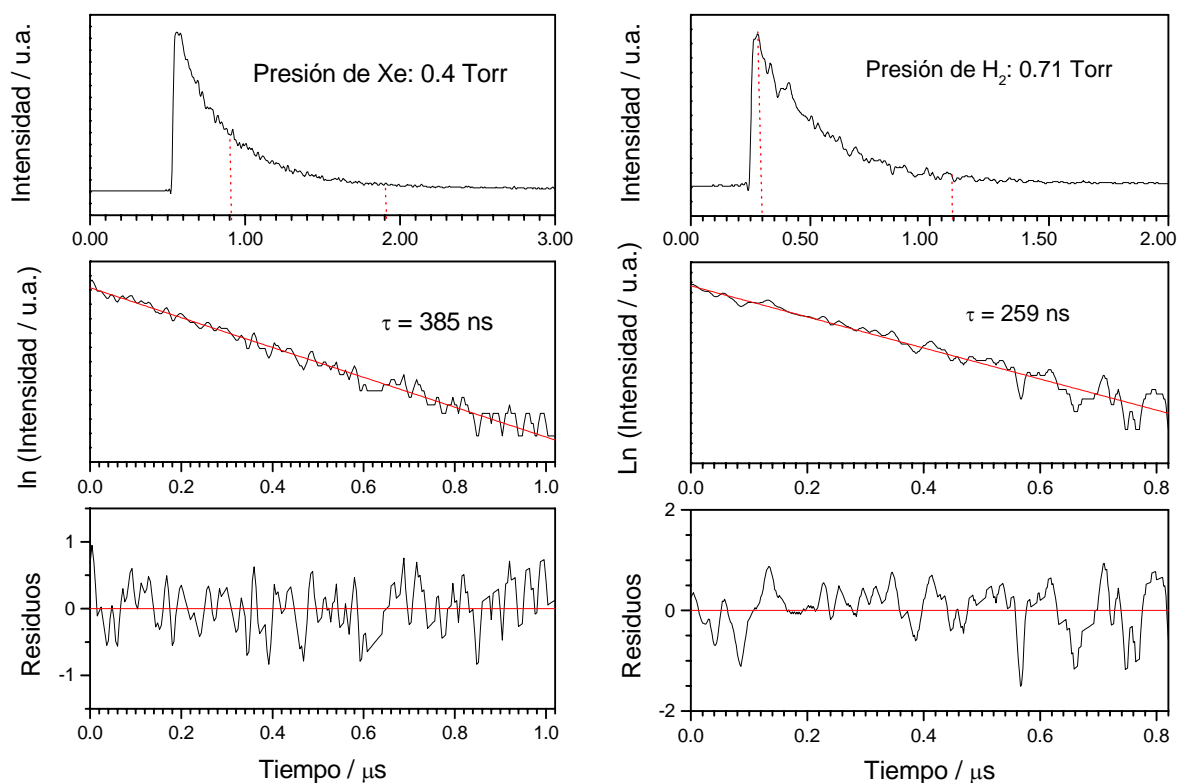


Figura 4.2 Desactivación colisional de $CH(A^2\Delta, v=0, N)$ en presencia de 10 Torr de Ar por Xe y H_2 . Trazas típicas de decaimiento, representación semilogarítmica y residuos. Izquierda: Emisión desde el nivel $N=6$ con 0.4 Torr de Xe. Derecha: Emisión desde el nivel $N=17$ con 0.71 Torr de H_2 .

4.3.2 Determinación de las constantes de desactivación colisional

La solución de la ecuación de Stern-Volmer (**Expresión 4.4**) que determina la evolución temporal de la población del nivel rotacional N , $P_N(t)$, es:

$$P_N(t) = P_N(0) \cdot \exp\left[-\left(\frac{1}{\tau_0} + k_N \cdot Q\right) \cdot t\right]$$

Expresión 4.5

donde τ_0 , Q y k_N son las magnitudes definidas anteriormente en **Expresión 4.1** a **Expresión 4.4**.

Llamando $\frac{1}{\tau_{ef}} = \frac{1}{\tau_0} + k_N \cdot Q$, se tiene que τ_{ef} es el tiempo de vida efectivo de la fluorescencia en presencia de la molécula precursora más Ar, a una cierta presión del gas desactivador.

El método seguido para determinar las constantes de desaparición de cada nivel rotacional a partir de la fluorescencia emitida ha sido el siguiente:

1. Para cada presión del gas desactivador se mide el tiempo de vida efectivo de la fluorescencia mediante el ajuste de la parte exponencial de la traza.
2. Se representan las inversas de los tiempos de vida efectivos frente a la presión del gas desactivador.
3. Mediante un ajuste lineal se obtiene la pendiente de la recta:

$$\frac{1}{\tau_{ef}} = \frac{1}{\tau_0} + k_N \cdot Q$$

Expresión 4.6

En la mayoría de los casos se han tomado más de quince puntos para cada representación de tipo Stern-Volmer. Los resultados de este análisis se exponen en el Capítulo 5 de esta Memoria.

5. Desactivación colisional de los radicales CD y CH

5.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan los resultados relativos a la desactivación electrónica de los radicales excitados CD y CH inducida por colisiones con Xe, CO y H₂, en presencia de exceso de Ar a presión suficientemente alta para inducir la rápida relajación rotacional del radical. La presión parcial de Ar en estos experimentos ha sido de 10 o 15 T; en este rango de presiones es razonable despreciar la relajación rotacional del colisionante Xe, CO o H₂, cuya presión parcial se mantiene por debajo del 10% de la presión de Ar.

La desactivación del radical CD excitado por Xe se ha estudiado detalladamente, examinándose los estados electrónicos A²Δ y B²Σ⁻, con y sin resolución rotacional, y en diferentes estados de excitación vibracional. En el resto de los casos se ha estudiado la desactivación colisional con resolución rotacional del estado electrónico A²Δ en el estado vibracional v=0. Las constantes de desactivación se denotan k_N y k_Q según se hayan determinado con o sin resolución rotacional.

Las constantes de desactivación se han obtenido mediante la aplicación, en la forma aproximada que se detalla en el capítulo anterior, del método de Stern-Volmer. Se muestran algunas de las representaciones Stern-Volmer utilizadas para la determinación de dichas constantes. Estas figuras muestran la dependencia lineal de las constantes efectivas de decaimiento frente a la presión del gas desactivador y permiten determinar la constante de desactivación colisional a través de la pendiente de las rectas y obtener la dependencia de éstas con el nivel rotacional. Finalmente, se considera el caso particular de la desactivación por colisiones del radical CD por CO y se hace una estimación de los errores mediante la comparación de los valores obtenidos por el método descrito anteriormente con los obtenidos mediante resolución numérica.

5.2 RESULTADOS

5.2.1 Desactivación colisional de CD por Xe

5.2.1.1 Desactivación colisional con resolución rotacional de $CD(A^2\Delta, v=0)$ por Xe

Los experimentos para estudiar la desactivación colisional del radical CD por Xe se han realizado en presencia de 10 Torr de Ar. En los niveles con número rotacional bajo, $N=4-6$, la emisión corresponde a la rama P, mientras que para $N=11-16, 18$ y 20 , las medidas se han hecho sobre las líneas de emisión de la rama R. Cada línea rotacional solapa parcialmente la línea de emisión desde el nivel vibracional $v=1$, con el mismo número rotacional o desplazado en una unidad. Con la resolución espectral a la que se han realizado estas medidas (0.064 nm), se ha estimado, mediante simulación espectral, que la contribución de las líneas de la transición $v=1$ es inferior a la tercera parte de la emisión total. En la **Figura 5.1** se han representado las constantes efectivas de desactivación frente a la presión del desactivador para tres niveles rotacionales, respectivamente en los rangos de N bajo, intermedio y alto. En los tres casos los datos experimentales pueden ajustarse bien a una línea recta; la pendiente de las rectas crece al aumentar el número rotacional y a partir de $N=12$ decrece al aumentar N . Generalmente los puntos individuales de los análisis de Stern-Volmer de las líneas con $N=11$ y $N=20$ corresponden a promedios efectuados sobre los tiempos efectivos medidos sobre varias trazas a la misma presión de Xe. En el caso de la línea $N=11$, el punto de la representación correspondiente a la máxima presión de desactivador es el único caso en que se hicieron medidas sobre muestras con presión superior al 10% de la presión de Ar.

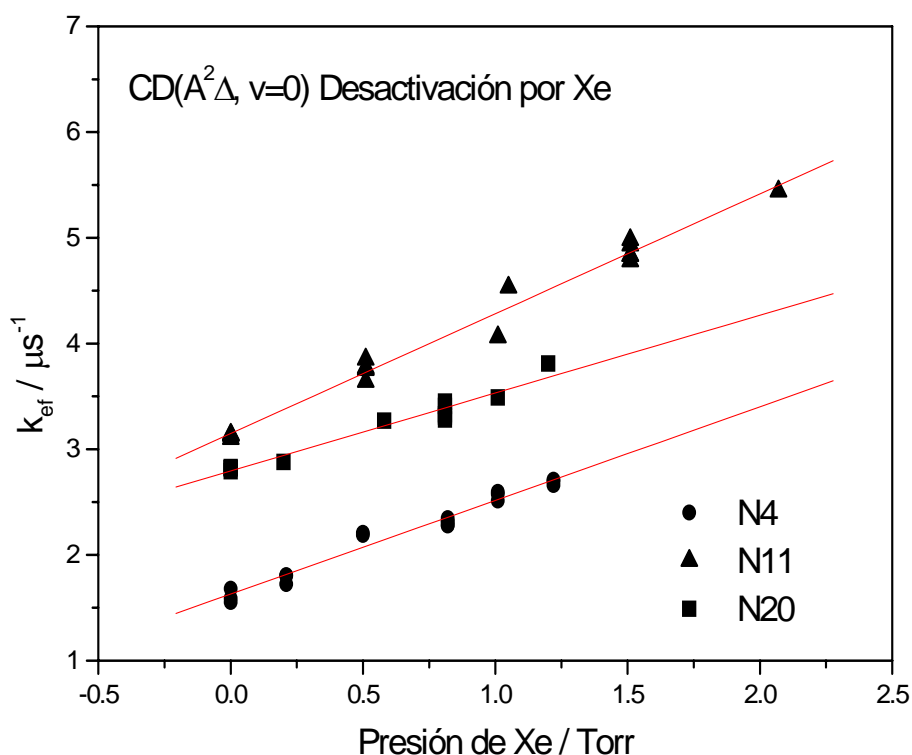


Figura 5.1 Constantes efectivas de desaparición de los niveles rotacionales $N=4$, 11 y 20 del radical CD ($A^2\Delta$, $v=0$) frente a la presión de Xe , obtenidas a partir del análisis del decaimiento de la fluorescencia

Las constantes de desactivación colisional por Xe obtenidas para el CD se resumen en la **Tabla 5.1**. Para el radical CD en el estado electrónico $A^2\Delta$, dichas constantes aumentan con el número cuántico rotacional hasta el nivel $N=12$, presentan valores alrededor de $4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ hasta $N=15$ y finalmente para números N más altos la constante decrece al aumentar la excitación rotacional.

Tabla 5.1 Constantes de desactivación colisional de CD ($A^2\Delta, v=0, N$) por Xe en presencia de 10 Torr de Ar

Estado vibracional	Línea rotacional ^a	$k_Q/10^{-11}\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$
$A^2\Delta, v = 0, (1)$	P(4)	2.68 ± 0.23
	P(5)	2.81 ± 0.15
	P(6)	3.0 ± 0.3
	R(11)	3.58 ± 0.31
	R(12)	4.0 ± 0.4
	R(13)	3.86 ± 0.32
	R(14)	4.02 ± 0.43
	R(15)	3.99 ± 0.44
	R(16)	3.73 ± 0.43
	R(18)	2.93 ± 0.32
	R(20)	2.33 ± 0.28

^a El número entre paréntesis corresponde al número rotacional N del estado $A^2\Delta$.

5.2.1.2 Desactivación colisional sin resolución rotacional de CD($A^2\Delta, v=0$) por Xe

Se ha estudiado la emisión sin resolución rotacional de la rama Q(0,0). Las medidas se han realizado en el máximo de la banda situado alrededor de 430.9 nm. La simulación espectral indica que en el máximo emiten también los niveles rotacionales bajos de la rama Q(1,1). La constante de velocidad obtenida (**Tabla 5.2**) es similar a las constantes de las líneas resueltas rotacionalmente con $N < 6$ lo que indica una distribución termalizada de niveles rotacionales debido al efecto de relajación rotacional que ejerce el Ar. Para comparar los resultados, con y sin resolución rotacional, se han promediado las constantes de la **Tabla 5.1** mediante la **Expresión 5.1** teniendo en

cuenta que, como se ha descrito en el Capítulo 3, la distribución de población en presencia de Ar para los niveles rotacionales bajos, que son los más poblados a temperatura ambiente, se puede aproximar por una distribución de Boltzmann a 400 K. Este promedio da un valor para la $k_{\text{sinresolución}}$ de $2.51 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, similar al valor obtenido para la rama Q sin resolución rotacional.

$$k_{\text{sinresolución}} = \frac{\sum_N P_N \cdot k_N}{\sum_N P_N}$$

Expresión 5.1

k_N y P_N son, respectivamente, la constante de velocidad y la distribución de población de Boltzmann a 400 K del nivel rotacional N.

Tabla 5.2 Constantes de desactivación colisional de CD ($A^2\Delta, v=0$, rama Q) por Xe en presencia de 10 Torr de Ar.

Estado vibracional	Línea rotacional	$k_Q/10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$A^2\Delta, v = 0, (1)$	Rama Q	2.74 ± 0.16

5.2.1.3 Desactivación colisional sin resolución rotacional de CD($A^2\Delta, v=2$) por Xe

Se ha estudiado la emisión no resuelta rotacionalmente de la rama Q de la banda $v=2$ con el fin de compararla con la emisión de la misma rama de la banda $v=0$. La banda Q(2,2) emite alrededor de 432.0 nm y se solapa con la emisión de los niveles bajos de las ramas P(0,0) y P(1,1). La constante efectiva de desaparición obtenida se muestra en la **Tabla 5.3** y no difiere, dentro del error experimental, de la que se ha indicado previamente en la **Tabla 5.2** de manera que no se ha encontrado dependencia

con la excitación vibracional. Un resultado similar se ha encontrado en experimentos realizados con $CD(A)+H_2$ [Ma97]; sin embargo, en otros casos como en la desactivación de $CH(A)$ por cetena, sí se ha observado un aumento de la eficiencia de las constantes de desaparición al aumentar la excitación vibracional [Lu94].

Tabla 5.3 Constantes de desactivación colisional de $CD (A^2\Delta, v=2, \text{rama } Q)$ por Xe en presencia de 10 Torr de Ar.

Estado vibracional	Línea rotacional	$k_Q/10^{-11}\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$
$A^2\Delta, v = 2$	Rama Q	2.86 ± 0.12

5.2.1.4 Desactivación colisional sin resolución rotacional de $CD(B^2\Sigma^-, v=0)$ por Xe

Se ha estudiado la desactivación del $CD(B^2\Sigma^-)$ en varios niveles rotacionales no resueltos de la banda $v'-v''=0-0$. La región espectral seleccionada contiene varias líneas de la rama R, con números rotacionales $N < 13$. Las medidas se han realizado sobre el máximo situado alrededor de 386.6 nm. El resultado se muestra en la **Tabla 5.4**.

Tabla 5.4 Constantes de desactivación colisional de $CD (B^2\Sigma^-, v=0, \text{rama } R)$ por Xe en presencia de 10 Torr de Ar.

Estado vibracional	Línea rotacional ^a	$k_Q/10^{-11}\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$
$B^2\Sigma^-, v = 0$	R($N < 13$)	2.53 ± 0.37

^a El número entre paréntesis corresponde al número rotacional N del estado superior.

5.2.1.5 Desactivación colisional de CD($B^2\Sigma^-$, $v=1$) por Xe

Se ha estudiado la desactivación del CD($B^2\Sigma^-$) en varios niveles rotacionales solapados de la banda $v'-v''=1-0$. Las medidas se han realizado en dos regiones espectrales distintas, cerca de 367.1 y 368.7 nm respectivamente; con la resolución de los experimentos, la primera corresponde a la emisión las líneas de la rama R con $N<6$, y en la segunda, a niveles con $N=3$ y 7 y alguna pequeña contribución del nivel $N=14$. Los resultados recogidos en la **Tabla 5.5** muestran que la desactivación colisional de la banda con $v=1$ es similar a la de la banda $v=0$ (ver **Tabla 5.4**) dentro del error experimental, así que tampoco en el caso del estado electrónico B se observa dependencia de las constantes de desaparición con el nivel vibracional, a diferencia de lo que ocurre en la desactivación de CH(B) por H_2 donde se ha encontrado que dichas constantes disminuyen al aumentar la excitación vibracional [Ma97].

Tabla 5.5 Constantes de desactivación colisional de CD ($B^2\Sigma$, $v= 1$) por Xe en presencia de 10 Torr de Ar.

Estado vibracional	Línea rotacional ^a	$k_Q/10^{-11} \text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ^b
$B^2\Sigma^-$, $v = 1$	R($N<6$)	2.84 ± 0.46
	P(3), Q(7), R(14)	3.24 ± 0.26

^a El número entre paréntesis corresponde al *número* rotacional N del estado superior.

5.2.2 Desactivación colisional con resolución rotacional de $\text{CH}(A^2\Delta, v=0)$ por Xe

Los experimentos para estudiar la desactivación colisional del radical $\text{CH}(A^2\Delta, v=0)$ por Xe se han realizado en presencia de 10 Torr de Ar. En la **Figura 5.2** se muestran los resultados para el nivel rotacional $N=6$. En la **Tabla 5.6** se recogen las constantes de desactivación obtenidas para 6 niveles rotacionales que abarcan el rango desde $N=4$ a $N=17$; las constantes muestran una dependencia con el número cuántico rotacional similar a la observada en el radical deuterado, es decir, crecen con N hasta alcanzar un valor máximo y a partir del nivel $N=14$ disminuyen.

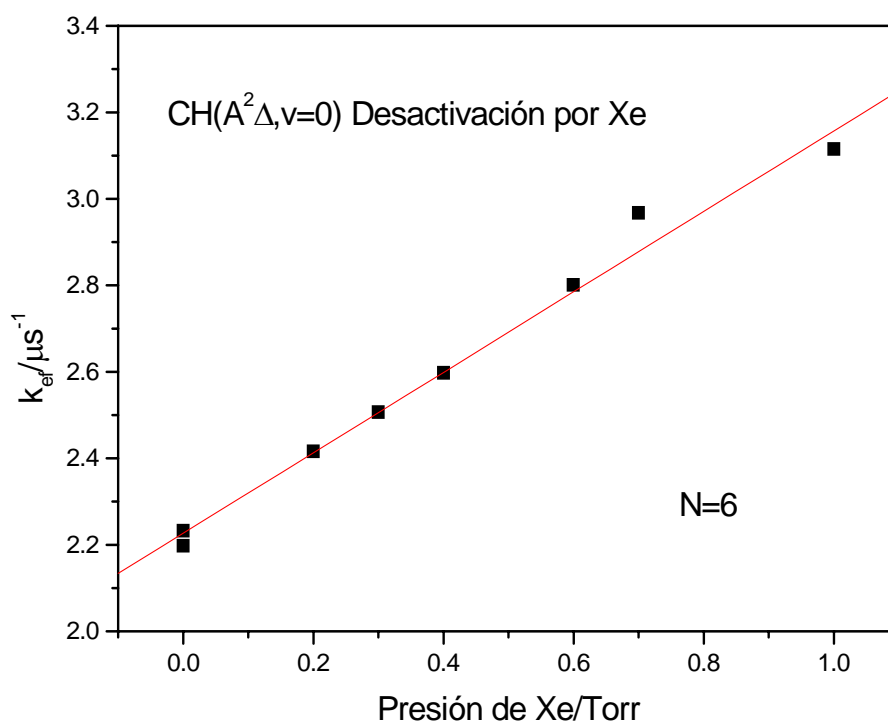


Figura 5.2 Constantes efectivas de desaparición del nivel rotacional $N=6$ del radical $\text{CH}(A^2\Delta, v=0)$ frente a la presión de Xe, obtenidas a partir del análisis del decaimiento de la fluorescencia.

Tabla 5.6 Constantes de desactivación colisional de $CH(A^2\Delta, v = 0)$ por Xe en presencia de 10 Torr de Ar.

Estado vibracional	Línea rotacional ^a	$k_Q/10^{-11} \text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$
$A^2\Delta, v = 0$	P(4)	2.1 ± 0.15
	P(6)	2.8 ± 0.15
	P(8)	3.1 ± 0.4
	R(12)	3.2 ± 0.3
	R(14)	1.7 ± 0.12
	R(17)	0.95 ± 0.07

^a El número entre *paréntesis* corresponde al número rotacional, N, del estado superior.

5.2.3 Desactivación colisional con resolución rotacional de $CD(A^2\Delta, v=0)$ por CO

Los experimentos para estudiar la desactivación colisional del radical $CD(A^2\Delta, v=0)$ por CO se han realizado en presencia de 15 Torr de Ar ya que la emisión continúa siendo lo suficientemente intensa para ser analizada y de esta manera el rango de presiones del desactivador se puede extender hasta 1.5 Torr. En la **Figura 5.3** se representan las constantes efectivas de desactivación frente a la presión del desactivador para el nivel rotacional $N=7$. Los resultados se resumen en la **Tabla 5.7** en la que se puede ver como las constantes decrecen suavemente al aumentar la energía rotacional.

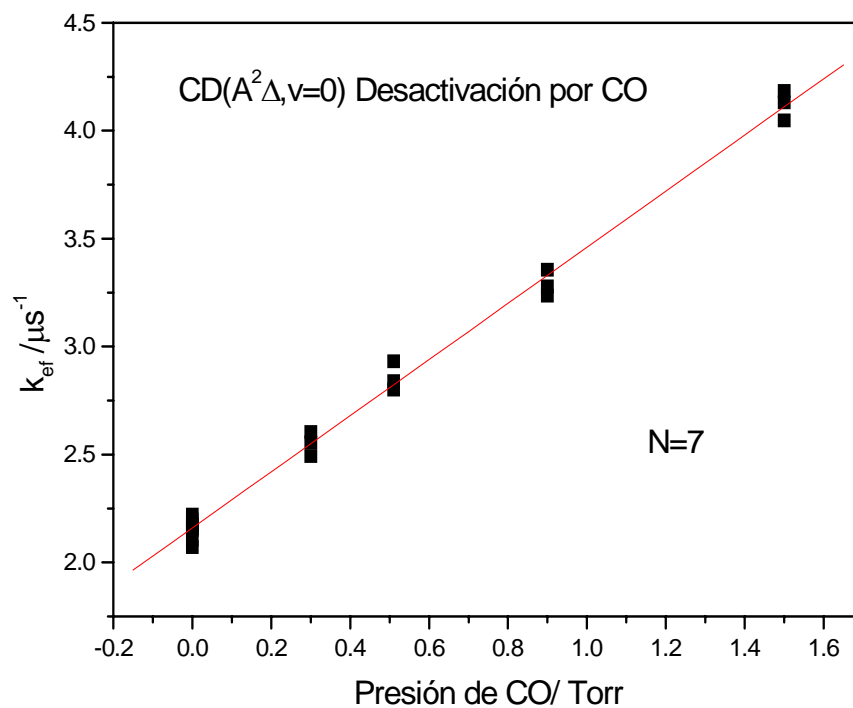


Figura 5.3 Constantes efectivas de desaparición del nivel rotacional N= 7 del radical CD (A²Δ, v=0) frente a la presión de CO, obtenidas a partir del análisis del decaimiento de la fluorescencia.

Tabla 5.7 Constantes de desactivación colisional de CD ($A^2\Delta$) por CO en presencia de 15 Torr de Ar.

Estado vibracional	Línea rotacional ^a	$k_Q/10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$A^2\Delta, v = 0$	P(4)	4.3 ± 0.19
	P(5)	4.2 ± 0.36
	P(7)	3.9 ± 0.14
	R(11)	4.1 ± 0.37
	R(12)	4.0 ± 0.4
	R(14)	3.5 ± 0.3
	R(15)	3.4 ± 0.14
	R(16)	2.8 ± 0.3
	R(18)	2.3 ± 0.24
	R(20)	2.1 ± 0.28

^a El número entre paréntesis corresponde al número rotacional N del estado superior.

5.2.4 Desactivación colisional con resolución rotacional de CH ($A^2\Delta, v=0$) por CO

Los experimentos para estudiar la desactivación colisional del radical CH por CO se han realizado en presencia de 10 y 15 Torr de Ar. La emisión de la línea N=4 se ha estudiado con 15 Torr de Ar, la emisión de la línea N=6 se ha estudiado con 10 y con 15 Torr de Ar obteniéndose el mismo valor para la constante de desactivación pero con un error menor en presencia de 15 Torr de Ar. El resto de las líneas se han estudiado con 10 Torr de Ar. En la **Figura 5.4** se han representado las constantes efectivas de desactivación frente a la presión del desactivador para los niveles rotacionales con N=6, 12 y 17. Al igual que ocurre con el CD las constantes decrecen suavemente al aumentar la energía rotacional. Los resultados obtenidos pueden compararse con los datos sin

resolución rotacional que aparecen en la literatura; suponiendo que en presencia de Ar la distribución rotacional se asemeja a una distribución de Boltzmann a 400 K, las constantes de velocidad que figuran en la **Tabla 5.8** se han promediado sobre la distribución de población rotacional (**Expresión 5.1**), obteniéndose para la desactivación de CH($A^2\Delta$) por CO un valor de $5.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, compatible con los valores referidos en [Ke91].

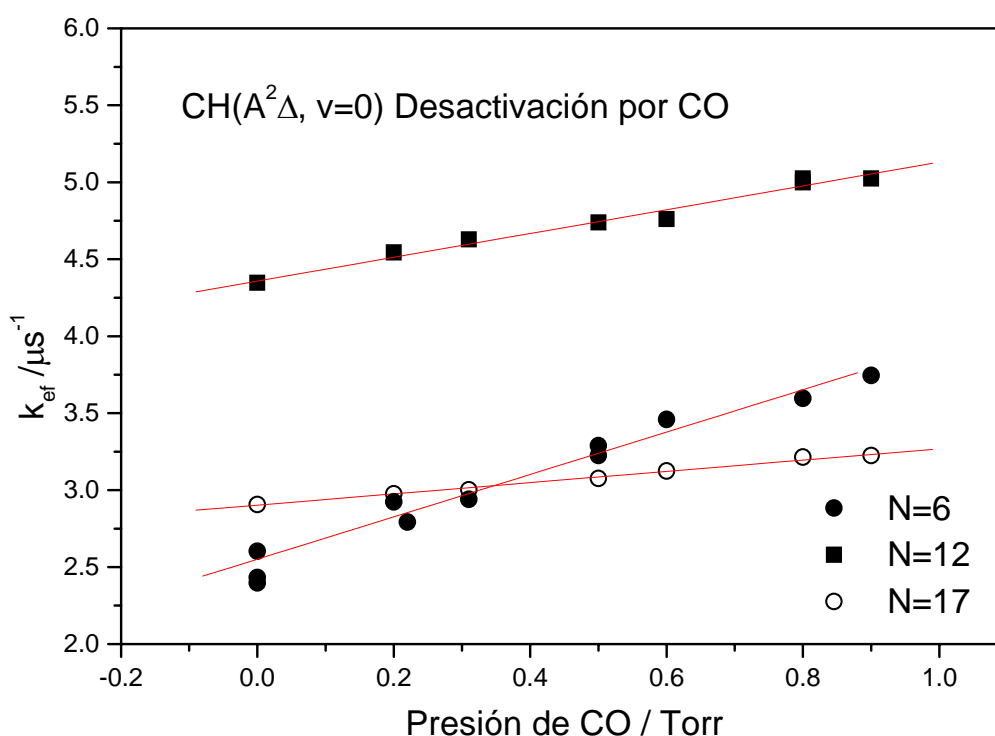


Figura 5.4 Constantes efectivas de desaparición de los niveles rotacionales $N=6$, 12 y 17 del radical CH ($A^2\Delta$, $v=0$) frente a la presión de CO, obtenidas a partir del análisis del decaimiento de la fluorescencia.

Tabla 5.8 Constantes de desactivación colisional de CH ($A^2\Delta$) por CO en presencia de Ar.

Estado vibracional	Línea rotacional ^a	$k_Q/10^{-11}\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$
$A^2\Delta, v = 0$	P(4)	5.2 ± 0.45^b
	P(6)	$4.8 \pm 0.3^{c,b}$
	P(8)	4.3 ± 0.16^c
	R(12)	2.3 ± 0.1^c
	R(17)	1.1 ± 0.04^c

^a El número entre paréntesis corresponde al número rotacional N del estado superior
^b La presión parcial de Ar es de 15 Torr.
^c La presión parcial de Ar es de 10 Torr.

5.2.5 Desactivación colisional con resolución rotacional de CH($A^2\Delta, v=0$) por H₂

Los experimentos para estudiar la desactivación colisional del radical CH en el estado ($A^2\Delta, v=0$) por H₂ se han realizado en presencia de 10 Torr de Ar. Las constantes efectivas de desactivación frente a la presión del desactivador para los niveles rotacionales con N=6, 12 y 17 se representan en la **Figura 5.5**. Las constantes efectivas obtenidas mediante el análisis de Stern-Volmer se muestran en la **Tabla 5.9**. El comportamiento de las constantes de velocidad del CH es semejante al caso del CD, que ha sido ampliamente estudiado en [Ma97]; las constantes de velocidad se mantienen constantes, dentro de los errores experimentales, para los niveles con número rotacional bajos, creciendo luego hasta un factor cinco al aumentar la energía rotacional. El valor promediado obtenido ha sido $0.94 \times 10^{-11}\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$, que concuerda con el reseñado en [Ke91]. Para comparar el comportamiento de ambas especies (CH y CD) se incluyen algunos de los resultados obtenidos en [Ma97] (ver **Tabla 5.10**).

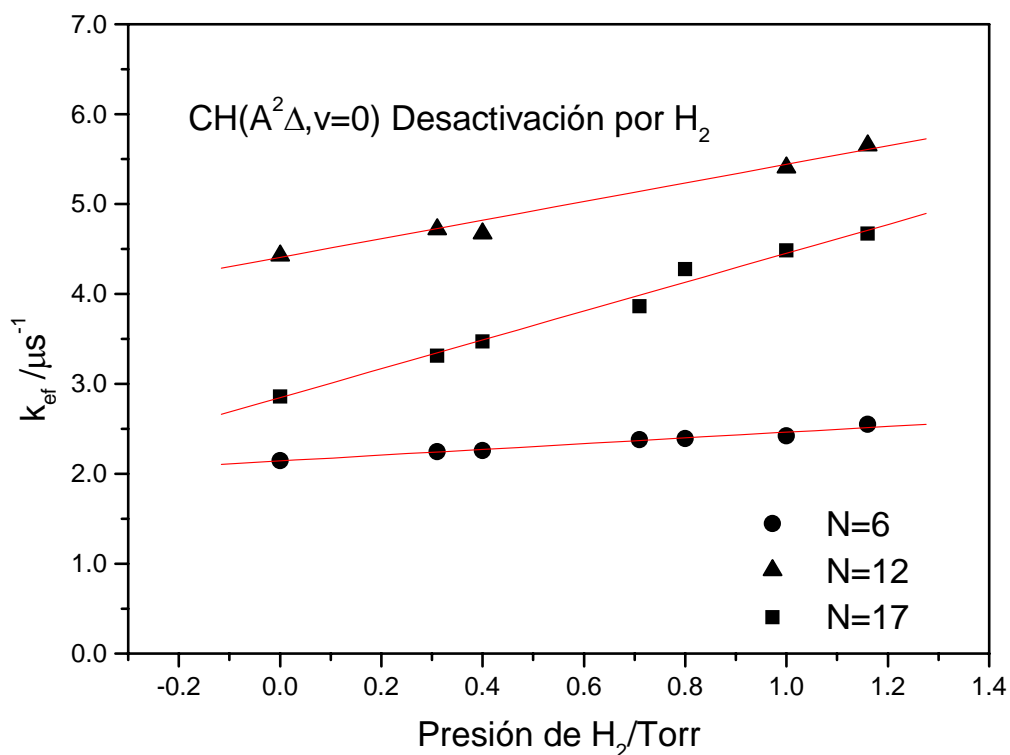


Figura 5.5 Constantes efectivas de desaparición de los niveles rotacionales N=6, 12 y 17 del radical CH (A²Δ, v=0) frente a la presión de H₂, obtenidas a partir del análisis del decaimiento de la fluorescencia.

Tabla 5.9 Constantes de desactivación colisional de CH (A²Δ) por H₂ en presencia de 10 Torr de Ar.

Estado vibracional	Línea rotacional ^a	k _Q /10 ⁻¹¹ cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹
A ² Δ, v = 0	P(4)	0.95 ± 0.09
	P(6)	0.97 ± 0.11
	P(8)	1.03 ± 0.11
	R(12)	3.21 ± 0.19
	R(17)	4.85 ± 0.32

^a El número entre paréntesis corresponde al número rotacional N del estado superior.

Tabla 5.10 Constantes de desactivación colisional de CD ($A^2\Delta$) por H_2 en presencia de 10 Torr de Ar.

Estado vibracional	Línea rotacional ^a	$k_Q/10^{-11}\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^b
$A^2\Delta, v = 0$	R(11)	1.00 ± 0.17 ^c
	R(12)	1.29 ± 0.12 ^c
	R(13)	1.41 ± 0.23 ^c
	R(14)	1.66 ± 0.17 ^c
	R(15)	1.95 ± 0.22 ^c
	R(16)	2.30 ± 0.22 ^c
	R(18)	2.88 ± 0.25 ^c
	R(20)	3.95 ± 0.15 ^c

^a El número entre paréntesis corresponde al número rotacional N del estado superior.
^b El error son dos desviaciones típicas.
^c De [Ma97]

5.3 SECCIONES EFICACES EXPERIMENTALES

5.3.1 Secciones eficaces experimentales con resolución rotacional

Con el fin de analizar la eficiencia de los tres desactivadores estudiados y comparar con los resultados de los modelos teóricos, se han representado (**Figura 5.6**, **Figura 5.7** y **Figura 5.8**) las secciones eficaces experimentales de desactivación colisional frente a la energía rotacional. Dichas secciones eficaces se obtienen a partir de las constantes de velocidad, k , referidas previamente (**Tabla 5.1** y **Tabla 5.6**, **Tabla 5.7** a **Tabla 5.10**) mediante la expresión $k = \sigma \langle v \rangle$. La velocidad media, $\langle v \rangle = (8k_b T / \pi \mu)^{1/2}$, se ha calculado suponiendo equilibrio traslacional a temperatura ambiente; k_b y μ son respectivamente la constante de Boltzmann y la masa reducida del par colisionante. La masas reducidas de cada par colisionante se muestran en la **Tabla 5.11**.

Las secciones eficaces dependen de la energía rotacional de forma diferente según cuál sea el desactivador. La desactivación del $\text{CH}(A^2\Delta)$ por Xe, CO y H_2 muestra un comportamiento similar al observado en el radical deuterado.

Tabla 5.11 Masas reducidas (en u.a.m).

	CO	Xe	H ₂
CH	8.88	11.8	1.73
CD	9.3	12.6	1.75

Handbook of Chemistry and Physics, 66th edition. CRC Press 1984

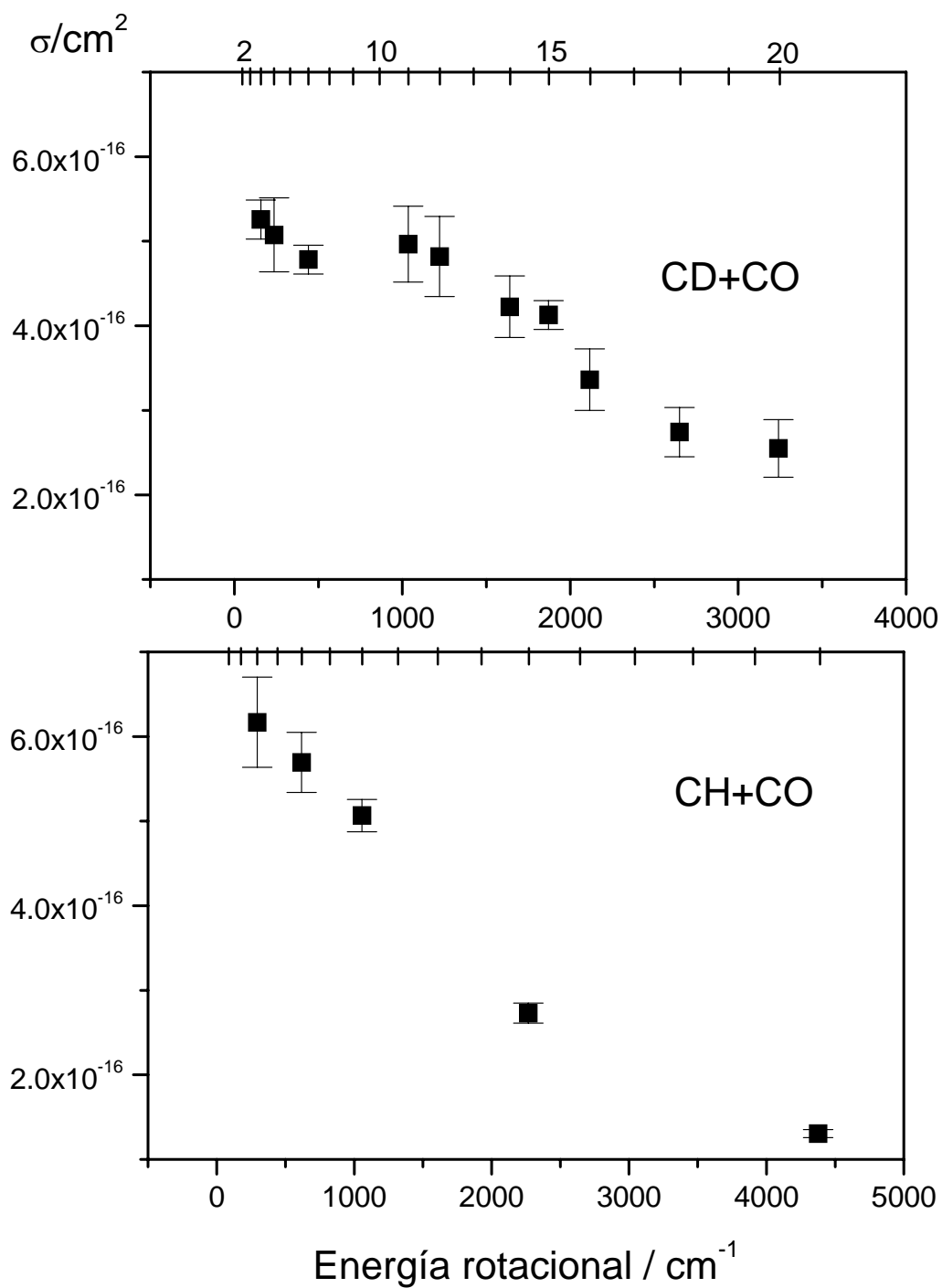


Figura 5.6 Secciones eficaces para la desactivación colisional de CD (arriba) y CH (abajo) en el estado electrónico $A^2\Delta$ por CO. En el eje X inferior se representa la energía rotacional del radical, en el eje X superior se indica el número rotacional.

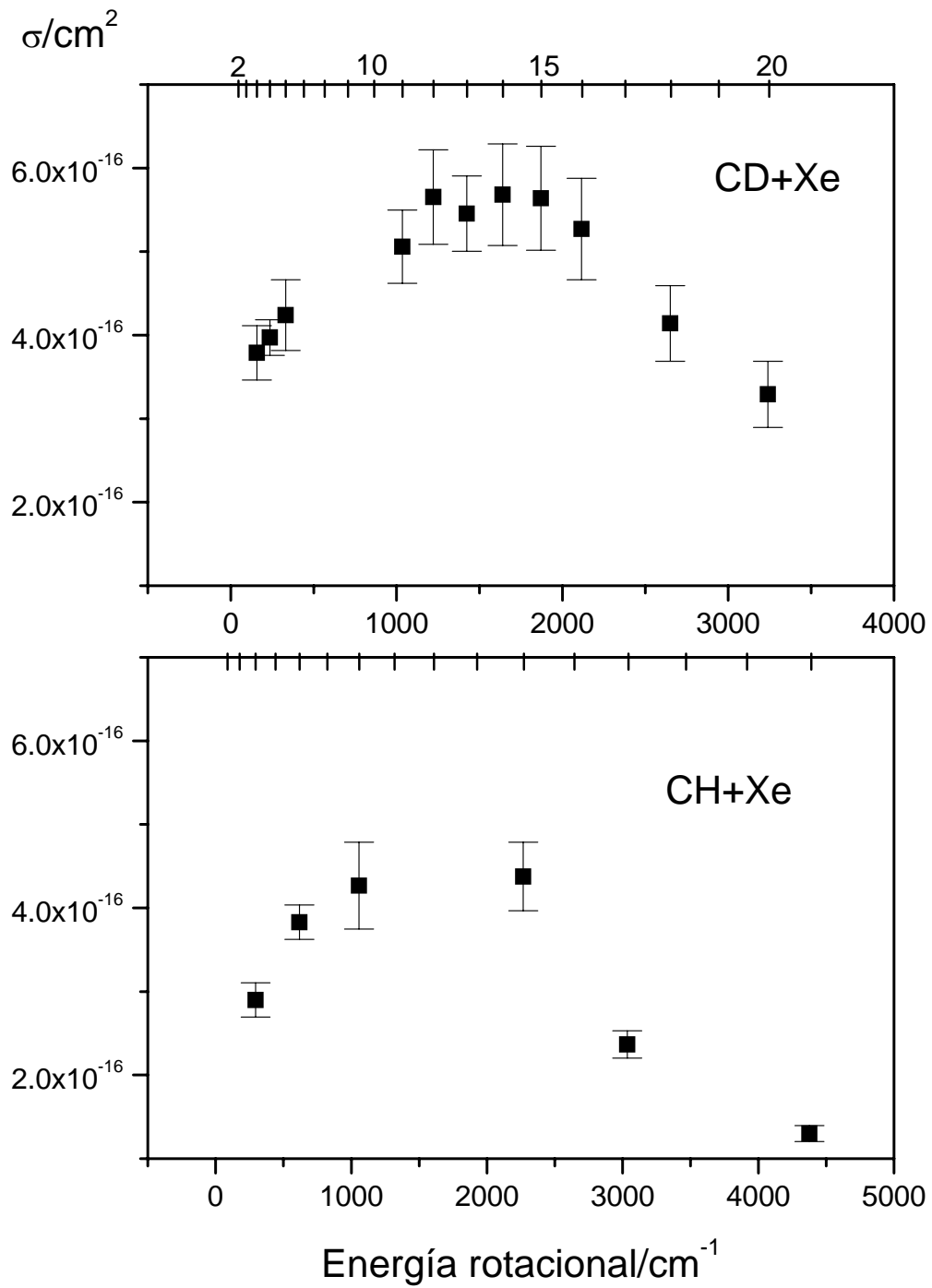


Figura 5.7 Secciones eficaces para la desactivación colisional de CD (arriba) y CH (abajo) en el estado electrónico $A^2\Delta$ por Xe. En el eje X inferior se representa la energía rotacional del radical, en el eje X superior se indica el número rotacional.

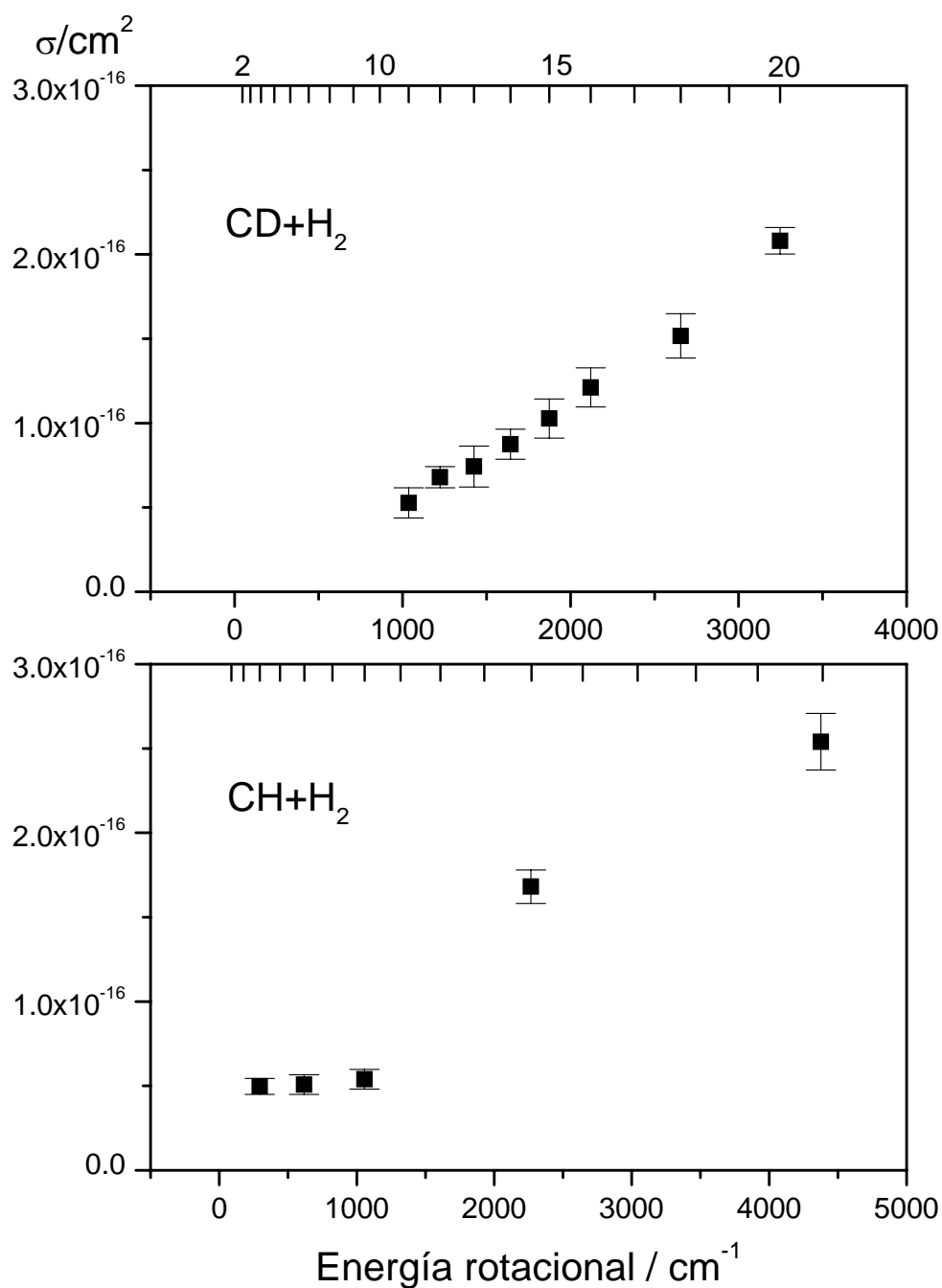


Figura 5.8 Secciones eficaces para la desactivación colisional de CD (arriba) y CH (abajo) en el estado electrónico $A^2\Delta$ por H_2 . En el eje X inferior se representa la energía rotacional del radical, en el eje X superior se indica el número rotacional. Las secciones eficaces de desactivación de CD por H_2 se han tomado de [Ma97].

La desactivación por CO (**Figura 5.6**) decrece suavemente al aumentar la energía rotacional: cuando se trata del CD la sección eficaz disminuye desde 5.3×10^{-16} para $N=4$ hasta $2.5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ para $N=20$; en el caso del CH la sección eficaz disminuye desde 2.9×10^{-16} hasta $4.4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ entre los niveles con número rotacional $N=4$ y 17.

La desactivación por Xe (**Figura 5.7**) toma valores crecientes para los niveles con energía por debajo de 1000 cm^{-1} y decrece para los niveles rotacionales altos: en el caso del radical CD la sección eficaz aumenta de 3.8×10^{-16} a $5.7 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ entre los niveles con $N=4$ y $N=14$ para disminuir hasta 3.3×10^{-16} cuando $N=20$; en el caso del CH la sección eficaz aumenta de 2.9×10^{-16} a $4.4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ entre los niveles con $N=4$ y $N=12$ para disminuir hasta $1.3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ cuando $N=17$.

Las secciones eficaces de desactivación de CH por H_2 (**Figura 5.8**) son constantes dentro del intervalo de error experimental en los niveles rotacionales bajos, alrededor de $5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, aumentando en un factor cinco al incrementarse la energía rotacional; en el caso del CD los niveles estudiados en [Ma97] corresponden a energías superiores a 1000 cm^{-1} y no podemos comparar el comportamiento de los niveles rotacionales más bajos. En cualquier caso, el comportamiento observado para niveles superiores es similar al del radical no deuterado.

En el caso de la desactivación por CO, los niveles rotacionales bajos del CH tienen constantes de velocidad de desaparición ligeramente más rápidas que en el CD (mayores secciones eficaces), aunque estas diferencias están dentro de los límites del error experimental. En el caso de colisiones con Xe encontramos, en cambio, que la desactivación del CH es más lenta que la del CD.

Tanto para el CH como para el CD, el H_2 es el desactivador más lento para energías rotacionales bajas, con secciones eficaces cinco veces menores que las medidas para el Xe y casi un orden de magnitud más lento que para el desactivador más rápido CO.

5.3.2 Secciones eficaces promediadas

Dado que los modelos estudiados no incluyen una dependencia explícita de la rotación se han promediado las secciones eficaces experimentales obtenidas para cada nivel rotacional N , $\sigma(N)$, mediante la **Expresión 5.2**, suponiendo que se ha alcanzado una distribución rotacional de equilibrio de Boltzmann a temperatura ambiente.

$$\sigma_{\text{exp}}^{\text{prom}} = \frac{\sum_N (2N+1) \cdot \sigma(N) \cdot \exp\left(-\frac{BN(N+1)}{k_B T}\right)}{\sum_N (2N+1) \cdot \exp\left(-\frac{BN(N+1)}{k_B T}\right)}$$

Expresión 5.2

En la **Tabla 5.12** se resumen los resultados de este promedio junto con otros valores recogidos en la literatura. Las secciones eficaces experimentales promediadas indican que el CO es el desactivador más rápido con una sección eficaz tres veces mayor que el Xe. El H₂ es el desactivador más ineficiente con una sección eficaz experimental que es un orden de magnitud menor que la del CO.

La sección eficaz obtenida en este trabajo en el caso de colisiones de CH con CO es consistente con los resultados de otros experimentos previos ([Ke91], [He88], [No84]), excepto con el valor dado en [Me96]. En el caso de colisiones de CH con H₂, el presente valor de la sección eficaz muestra un buen acuerdo con los valores referidos por otros autores ([He95], [Ke91], [Wi87], [No84]). El resultado proporcionado en [He88] es, aproximadamente, un factor dos mayor que el obtenido en este trabajo. No se tiene conocimiento de medidas anteriores de la sección eficaz de desactivación colisional de CH ($A^2\Delta$) por Xe, o de CD($A^2\Delta$) por CO o H₂.

Tabla 5.12 Secciones eficaces experimentales promediadas

	$\sigma_{\text{exp}} (\text{\AA}^2)$								
	CH(A ² Δ)							CD(A ² Δ)	
	este trabajo ^a	ref. [Me96] ^b	ref. [He95] ^c	ref. [Ke91] ^d	ref. [He88] ^e	ref. [Wi87] ^f	ref. [No84] ^g	este trabajo	ref. [Ma87]
CO	6.1	0.17	-	6.88,7.35	6.99	-	6.16	5.1	-
Xe	2.9	-	-	-	-	-	-	4.0	-
H ₂	0.5	-	0.53	0.49	0.94	0.58	0.47	-	0.45

^a $\sigma_{\text{exp}}^{\text{prom.}}$: Secciones eficaces calculadas según la **Expresión 5.2** a partir de las secciones eficaces experimentales.

^b 298 K

^c 300±50 K

^d 296±3 K

^{e, f, g} 300 K

5.4 ANÁLISIS DE LOS ERRORES EN LA DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES

Se pueden distinguir dos tipos de fuentes de error en la determinación de las constantes de velocidad: una es de tipo experimental y la otra es intrínseca al método descrito en el Capítulo 4.

- Los errores experimentales provienen por un lado del solapamiento espectral debido a la resolución del sistema de detección. Por otro lado, son debidos a errores en la determinación de las presiones. La resolución con la que se ha trabajado así como la precisión de los manómetros utilizados en la preparación de las muestras se han detallado en el Capítulo 2.
- Aparte de los experimentales, los errores más importantes son debidos a las aproximaciones introducidas para extraer las constantes de velocidad por medio de la representación de Stern-Volmer. Para obtener una estimación de estos errores se ha integrado numéricamente el sistema de ecuaciones diferenciales que representa la evolución temporal de las poblaciones rotacionales (dado por la **Expresión 4.1** en el Capítulo 4) en presencia de presiones de la molécula precursora y de Ar similares a los valores

experimentales, y con CO como gas desactivador. Los datos de entrada para la integración se describen a continuación.

Los valores de $1/\tau_{rk}$, las constantes de relajación rotacional por Ar y la distribución inicial de población rotacional se han detallado en el Capítulo 3 de esta Memoria. En cuanto a las constantes de relajación rotacional por CO, se han supuesto valores tres veces mayores que los correspondientes por Ar para realizar así el estudio de los efectos inducidos en la relajación rotacional por el desactivador en el caso más desfavorable. El efecto de la transferencia de energía vibracional de los niveles $v=1$ y 2 se ha considerado despreciable durante el tiempo de vida de la emisión, análogamente a lo observado en el caso de otros hidruros diatómicos en los cuáles las constantes de relajación vibracional son más de un orden de magnitud más lentas que las constantes de relajación rotacional [Co93]. Las constantes de desactivación electrónica, k_N , utilizadas en el cálculo figuran en la **Tabla 5.7**. El conjunto de ecuaciones diferenciales se ha integrado numéricamente utilizando la rutina ACUCHEM [Br88], para presiones fijas de la molécula precursora y de Ar (0.1 y 15 Torr respectivamente) y presiones de CO de 0, 0.5, 1 y 1.5 Torr. A continuación se detallan los resultados obtenidos de la integración y el tratamiento realizado sobre los mismos:

1. Como resultado de la integración se obtiene la evolución temporal de la población de cada nivel rotacional, que es proporcional a la intensidad de la emisión.
2. Se analizan las trazas así obtenidas mediante el método de Stern-Volmer: se selecciona un intervalo temporal y se ajusta la traza a una sola exponencial obteniendo para cada traza una constante efectiva de velocidad que se denominará k_N recuperada.
3. Se comparan las k_N recuperadas con las constantes efectivas de velocidad, k_N , obtenidas a partir del análisis de Stern-Volmer de las trazas experimentales y que son las que se tomaron como valores de entrada del cálculo.

Se ha representado el resultado de este análisis para los niveles rotacionales $N=4$ y $N=12$ para ver el efecto característico en uno de los niveles con N bajo y en uno de N alto. Como se ha descrito en capítulos anteriores, en presencia de 10-15 Torr de Ar la intensidad de la emisión de decaimiento de los niveles con $N \leq 8$ presenta una subida que

dura unos 250 ns a partir del pulso de fotólisis y decae a tiempos más largos; la porción de traza a partir de 400 ns puede ajustarse a una exponencial. En los niveles con $N \geq 11$ se observa únicamente un decaimiento casi monoexponencial. Se muestran las trazas de decaimiento experimentales y calculadas de los niveles rotacionales $N=4$ y $N=12$ (**Figura 5.9** y **Figura 5.10**), pertenecientes respectivamente a cada uno de los regímenes descritos arriba; como queda de manifiesto en las figuras, las trazas calculadas reproducen bien el comportamiento experimental en ambos casos. Las inversas de los tiempos de vida efectivos obtenidos a partir de los intervalos casi monoexponenciales de las trazas experimentales y calculadas se han representado frente a la presión de CO en las mismas figuras (c y d). La pendiente obtenida a partir de la representación Stern-Volmer recupera con errores menores del 15% las constantes de velocidad introducidas en los cálculos como dato de entrada.

En el modelo que se ha seguido para la determinación de las constantes se ha considerado que, a las presiones de desactivador y Ar, el efecto de la relajación rotacional inducida por el gas desactivador es despreciable frente a la debida al Ar. Se han realizado cálculos con el modelo cinético incluyendo sólo la transferencia de energía rotacional por colisión con Ar y CO para comparar con las constantes efectivas experimentales que se obtuvieron al estudiar la transferencia de energía rotacional por Ar en el Capítulo 3 (2.4 y $3.9 \mu\text{s}^{-1}$ para $N=4$ y $N=12$, respectivamente); las constantes efectivas obtenidas se representan en **Figura 5.9** y **Figura 5.10** (c) sin que se hayan encontrado variaciones significativas por efecto del CO.

En **Tabla 5.13** y **Tabla 5.14** se resumen los datos de entrada utilizados y los resultados obtenidos a partir de las trazas experimentales y de las calculadas numéricamente.

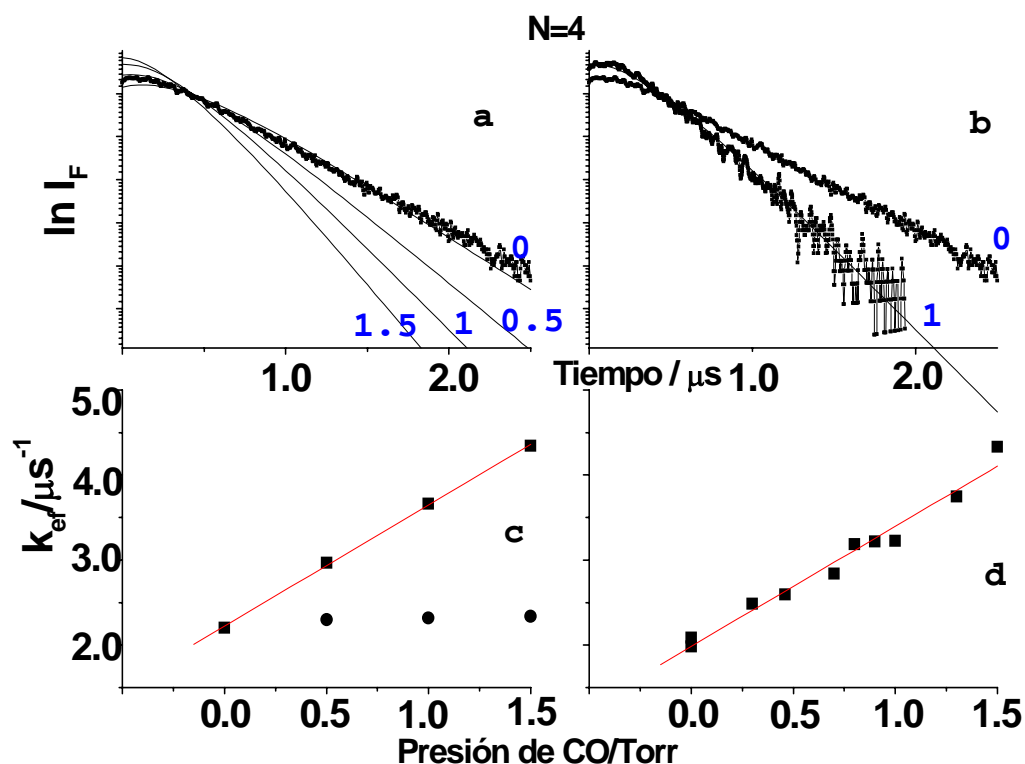


Figura 5.9 (a) y (b): Representación semilogarítmica de las trazas de emisión desde el nivel rotacional $N=4$, obtenidas en la fotólisis de 0.1 Torr de cetena- d_2 , 15 Torr de Ar y CO. Las líneas de puntos son las trazas experimentales obtenidas a presiones 0 y 1 Torr de CO. (Las líneas continuas son el resultado de los cálculos con el modelo cinético descrito en el Capítulo 4) para presiones de CO de 0, 0.5, 1 y 1.5 Torr. Algunas de las trazas experimentales y calculadas se han superpuesto para facilitar la comparación. (c) y (d): Gráficos Stern-Volmer calculados (línea continua) y experimentales (puntos) representando las constantes efectivas de decaimiento obtenidas a partir del análisis de las trazas temporales, algunas de ellas representadas en (a) y (b). (●): constantes efectivas de decaimiento obtenidas a partir de los cálculos con el modelo cinético cuando sólo se incluye la transferencia de energía rotacional por colisión con Ar y CO.

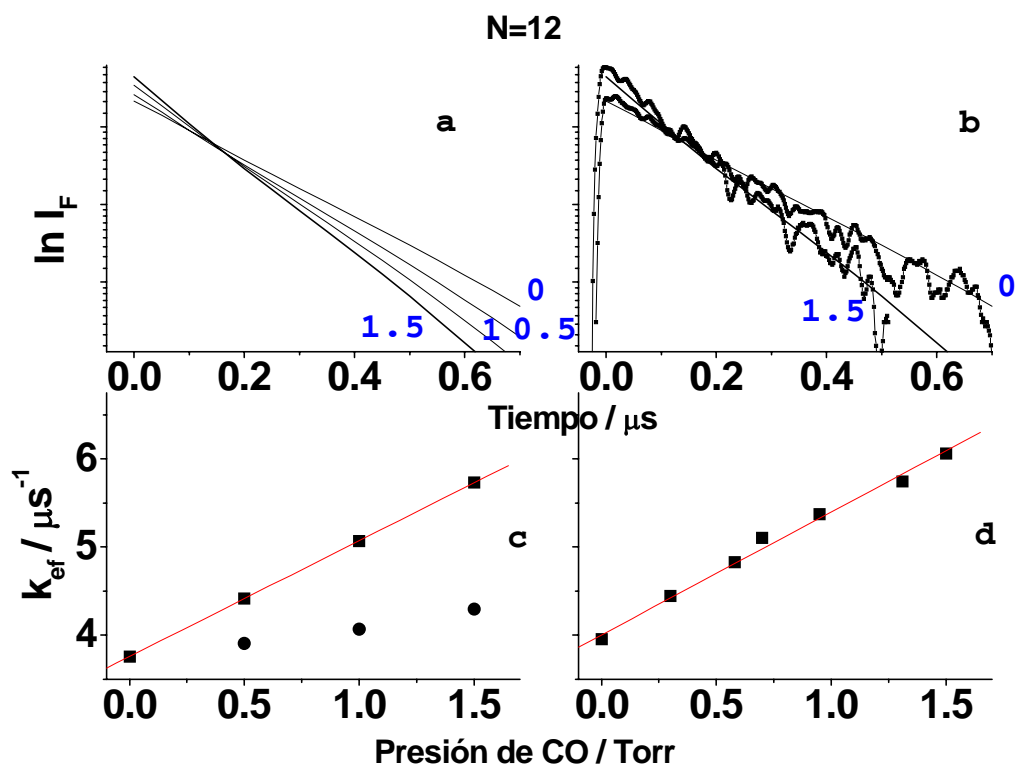


Figura 5.10 (a) y (b): Representación semilogarítmica de las trazas de emisión desde el nivel rotacional $N=12$, obtenidas en la fotólisis de 0.1 Torr de cetena- d_2 , 15 Torr de Ar y CO. Las líneas de puntos son las trazas experimentales obtenidas a presiones 0 y 1 Torr de CO. (Las líneas continuas son el resultado de los cálculos con el modelo cinético descrito en el Capítulo 4) para presiones de CO de 0, 0.5, 1 y 1.5 Torr. A las presiones de 0 y 1.5 Torr las trazas experimentales y calculadas se han superpuesto en b para facilitar la comparación. (c) y (d): Gráficos Stern-Volmer calculados (línea continua) y experimentales (puntos) representando las constantes efectivas de decaimiento medidas a partir del análisis de las trazas temporales, algunas de ellas representadas en (a) y (b). (•): constantes efectivas de decaimiento obtenidas a partir de los cálculos con el modelo cinético cuando sólo se incluye la transferencia de energía rotacional por colisión con Ar y CO.

Tabla 5.13 Datos de entrada para el modelo cinético: constantes de relajación rotacional

	k_{rot} por Ar (N=4) / 10^{-11} cm^3 $\text{molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^a	k_{rot} por Ar(N=12) / 10^{-11} cm^3 $\text{molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^a
$\Delta N= 1$	4.8	3.9
$\Delta N= -1$	4.5	1.4
$\Delta N= 2$	0.9	0.3
$\Delta N= -2$	0.6	

^a Constantes de transferencia de energía rotacional por Ar obtenidas mediante el ajuste a una ley exponencial de salto en el Capítulo 3.

Las constantes de transferencia de energía rotacional por CO se han tomado tres veces mayores que las del Ar para estudiar el caso más desfavorable.

Tabla 5.14 Datos de entrada para el modelo cinético (τ_{rk} , k_N experimental) y resultados del análisis de Stern Volmer sobre las trazas calculadas.

N	τ_{rk} / ns	Valores de entrada: k_N experimental / $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^c	Valores de salida: k_N recuperada / $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^d
4	411 ^a	4.3 ± 0.19	4.0 ± 0.16
12	392 ^b	4.0 ± 0.4	3.7 ± 0.01

^a Extrapolación de valores en [A196].

^b [A196]

^c **Tabla 5.7**

^d Constantes de desaparición electrónica obtenidas a partir de la resolución numérica de la **Expresión 4.1** (Capítulo 4)

6. Análisis de los resultados. Mecanismos de desactivación del radical $CH(A^2\Delta)$

6.1 INTRODUCCIÓN

Este capítulo tiene como objetivo proporcionar un entorno de trabajo que permita racionalizar los resultados del capítulo de resultados experimentales.

Como se ha descrito en la introducción general, hay numerosos trabajos en los que se han hecho intentos para caracterizar teóricamente la desactivación electrónica inducida por colisiones que ocurre en moléculas pequeñas. El objetivo de estos trabajos es encontrar una correlación entre las secciones eficaces observadas con ciertos parámetros moleculares con el fin de obtener alguna luz acerca del proceso de desactivación y, en última instancia, alguna capacidad de predicción.

Muchos aspectos de la desactivación colisional de hidruros diatómicos excitados (especialmente del OH en su estado electrónico excitado A²Σ⁺ se han explicado satisfactoriamente, al menos cualitativamente, mediante modelos basados en la formación de un complejo de colisión debido a la acción de un potencial de largo alcance formado por la suma de interacciones atractivas multipolares y por una barrera centrífuga repulsiva [Co85, Cr89, Ke91, Ba97].

Sin embargo, estudios experimentales y teóricos sobre la desactivación colisional del estado A²Δ del radical CH por algunos colisionantes indican que el mecanismo que gobierna el proceso de desactivación no se ajusta a estos modelos. Algunos trabajos han proporcionado información acerca de la dependencia de la temperatura de las constantes de desactivación del CH(A²Δ) con varias moléculas pequeñas ([He95a], [He95b]) y con desactivadores poliatómicos más grandes [Ch98]. Para la mayoría de los colisionantes estudiados, la dependencia de la temperatura es consistente con la presencia de una barrera de activación en la superficie de energía potencial y, al menos en el caso de los colisionantes moleculares pequeños, se ha encontrado que el aumento de la sección eficaz de colisión con la temperatura en el rango de temperaturas altas puede representarse adecuadamente mediante un modelo sencillo basado en la formación de un complejo de colisión si se incluye una energía de activación [He95b].

Para profundizar en los mecanismos de desactivación del CH/D(A²Δ), en este capítulo se examina la aplicabilidad de un modelo basado en fuerzas atractivas de largo alcance considerando los desactivadores no polares Xe y H₂, y el débilmente polar CO. En primer lugar, se utiliza un potencial formado por la suma de interacciones atractivas multipolares (modelo multipolar). A continuación, se modifica la función del potencial intermolecular introduciendo un potencial de Lennard-Jones que incluye los efectos debidos a los momentos multipolares.

6.2 MODELO MULTIPOLAR

6.2.1 Potencial multipolar

El potencial $V(r)$ entre moléculas neutras consiste esencialmente en una parte de repulsión exponencial de corto alcance:

$$V(r) = A \exp\left(-r/\rho\right)$$

Expresión 6.1

y otra parte atractiva de largo alcance, cuya forma general es:

$$V(r) = -\frac{C_{d-d}}{r^3} - \frac{C_{d-c}}{r^4} - \frac{C_{d-dind}}{r^5} - \frac{C_{dis}}{r^6}$$

Expresión 6.2

Los cuatro términos de esta expresión son, respectivamente, las contribuciones de las interacciones dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo, cuadrupolo-cuadrupolo, dipolo-dipolo inducido y el potencial debido a las fuerzas de dispersión. Las expresiones completas de los distintos términos se dan en la **Tabla 6.1**. El valor de los coeficientes depende de la orientación relativa de las dos moléculas. Para un valor dado de la separación intermolecular, r , hay orientaciones relativas en las que la energía potencial

es máxima, o mínima. Algunas veces resulta útil utilizar funciones potencial de simetría esférica definidas por:

$$\varphi = \frac{\iint \varphi \exp\left(-\varphi/kT\right) d\omega_1 d\omega_2}{\iint \exp\left(-\varphi/kT\right) d\omega_1 d\omega_2}$$

Expresión 6.3

donde φ representa cada uno de los términos multipolares del potencial y $d\omega = \sin\theta d\theta d\xi$. Es decir, se mantiene r fijo y se promedia sobre todos los ángulos. En este promedio se incluye el factor de Boltzmann $\exp(-\varphi/kT)$ para tener en cuenta que, estadísticamente, es mayor la probabilidad de aquellas orientaciones intermoleculares en las que la energía es menor. En un gas diluido en equilibrio, la probabilidad de encontrar dos moléculas separadas por una distancia r y orientadas de una cierta manera es proporcional a dicho factor de Boltzmann. Físicamente el uso de este promedio corresponde a asumir que r no cambia apreciablemente mientras la molécula rota. La integral se efectúa previa expansión del factor exponencial en serie de potencias de $1/k_bT$.

Las expresiones específicas de las fuerzas multipolares en función de los parámetros moleculares tales como momento dipolar (μ), momento cuadrupolar (Q), potencial de ionización (PI), polarizabilidad (α) y parámetros geométricos, se han tomado de [Ke91]; dichas expresiones (corregidos los errores tipográficos) se recogen en la **Tabla 6.1**. Los parámetros geométricos se indican en la **Figura 6.1**.

El término de dispersión promediado que aparece en la **Tabla 6.1** es en realidad una aproximación en la que se supone que el comportamiento de las moléculas asimétricas para distancias de separación grandes es similar al de las moléculas simétricas, tomándose iguales los coeficientes A, B, B' y C [Hi54].

Tabla 6.1 Expresiones específicas de las fuerzas multipolares

Fuerza	Orientación fija	Promedio sobre todas las orientaciones
Dipolo-dipolo	$\mu_1 \mu_2 r^{-3} \{2 \cos\theta_1 \cos\theta_2 + \text{sen}\theta_1 \text{sen}\theta_2 \cos\xi\}$	$-2\mu_1^2 \mu_2^2 (3k_b \text{Tr}^6)^{-1}$
Dipolo-cuadrupolo	$3 (2r^4)^{-1} [\mu_1 Q_2 \{ \cos\theta_1 (3 \cos^2\theta_2 - 1) + 2 \text{sen}\theta_1 \text{sen}\theta_2 \cos\theta_2 \cos\xi\} + \mu_2 Q_1 \{ \cos\theta_2 (3 \cos^2\theta_1 - 1) + 2 \text{sen}\theta_1 \text{sen}\theta_2 \cos\theta_1 \cos\xi\}]$	$-4(\mu_1^2 Q_2^2 + \mu_2^2 Q_1^2)(k_b \text{Tr}^8)^{-1}$
Cuadrupolo-cuadrupolo	$3 Q_1 Q_2 (4r^5)^{-1} [1 - 5 \cos^2\theta_1 - 5 \cos^2\theta_2 + 17 \cos^2\theta_1 \cos^2\theta_2 + 2 \text{sen}^2\theta_1 \text{sen}^2\theta_2 \cos^2\xi + 16 \text{sen}\theta_1 \text{sen}\theta_2 \cos\theta_1 \cos\theta_2 \cos\xi]$	$-14 Q_1^2 Q_2^2 (5k_b \text{Tr}^{10})^{-1}$
Dipolo-dipolo inducido	$-[\mu_1^2 \alpha_2 (3 \cos^2\theta_1 + 1) + \mu_2^2 \alpha_1 (3 \cos^2\theta_2 + 1)] (2r^6)^{-1}$	$-(\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1) r^{-6}$
Dispersión ^b	$-PI_1 PI_2 / \{4r^6 (PI_1 + PI_2)\} [(A - B - B' + C) \{ \text{sen}\theta_1 \text{sen}\theta_2 \cos\xi + 2 \cos\theta_1 \cos\theta_2 \}^2 + 3(B - C) \cos^2\theta_1 + 3(B' - C) \cos^2\theta_2 + (B + B' + 4C)]$	$-3 PI_1 PI_2 \alpha_1 \alpha_2 \{2(PI_1 + PI_2) r^6\}^{-1}$

^a Para las definiciones de θ_1 , θ_2 y ξ ver **Figura 6.1**:

^b $A = \alpha_{||}(1) \alpha_{||}(2)$; $B = \alpha_{||}(1) \alpha_{\perp}(2)$; $B' = \alpha_{||}(2) \alpha_{\perp}(1)$; $C = \alpha_{\perp}(1) \alpha_{\perp}(2)$, siendo $\alpha_{||}$ y α_{\perp} respectivamente las polarizabilidades en la dirección paralela y perpendicular al eje intermolecular

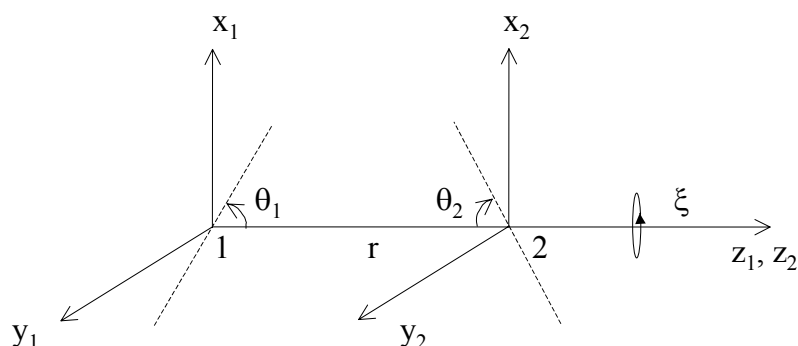


Figura 6.1 Parámetros geométricos utilizados para definir la orientación de las dos moléculas colisionantes. La posición de las moléculas relativa al eje z , que une los centros de masa de las dos moléculas, está indicada por las líneas de puntos. La distancia entre los centros de masa es r . θ_1 y θ_2 representan los ángulos respectivos que forman las dos moléculas con el eje z , mientras que ξ es el ángulo de distorsión.

6.2.2 Dependencia de la sección eficaz con la rotación

El modelo multipolar no proporciona información sobre la dependencia de la sección eficaz con el nivel rotacional; sin embargo, en el caso de los hidruros diatómicos se ha sugerido que el cociente entre la sección eficaz calculada máxima de formación del complejo (obtenida con la orientación óptima de los colisionantes) y el valor promediado de la sección eficaz sobre todas las orientaciones relativas posibles, $\sigma_{cf}^{\max} / \sigma_{cf}^{\text{prom}}$, puede relacionarse con $\sigma_q(N_{\min}) / \sigma_q(N_{\max})$ [Co85, Ke91]; siendo $\sigma_q(N_{\min})$ la sección eficaz experimental obtenida para la desactivación del hidruro excitado en el nivel rotacional más bajo mientras que $\sigma_q(N_{\max})$ corresponde al valor al que tiende la sección eficaz para energías rotacionales altas. Este razonamiento es el que se ha seguido para comparar los resultados de la integración numérica con los datos experimentales. Hay que tener en cuenta que, en el rango de energías rotacionales

estudiadas, las secciones eficaces resultantes no llegan a converger a un valor límite por lo que los valores experimentales $\sigma_q(N_{\min})/\sigma_q(N_{\max})$ deben considerarse como límites inferiores.

6.2.3 Resultados de la integración

En este apartado se muestran los resultados obtenidos tras la aplicación del modelo multipolar a los tres sistemas estudiados: CH+CO, CH+Xe y CH+H₂. La sección eficaz de formación del complejo de colisión, $\sigma_{cf}(T)$, se ha calculado mediante la integración numérica de la **Expresión 6.3**:

$$\sigma_{cf}(T) = (kT)^{-2} \int_0^{\infty} \sigma_{cf}(E) E \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE$$

Expresión 6.3

donde k_b es la constante de Boltzmann y T es la temperatura traslacional del baño [Ko79]. La sección eficaz de formación del complejo de colisión para una cierta energía E, $\sigma_{cf}(E)$, se calcula mediante la definición clásica de la sección eficaz, es decir: $\sigma_{cf}(E) = \pi b_0(E)^2$ siendo $b_0(E)$ el máximo valor del parámetro de impacto compatible con la formación del complejo de colisión. El procedimiento seguido para la determinación de $b_0(E)$ se explica detalladamente en el Apéndice A. Para la integración numérica se ha elaborado un programa en lenguaje C cuyos diagramas de flujo se exponen en el Apéndice B.

Antes de la exposición de los resultados, se describe el modo de analizar la posible dependencia de la sección eficaz de formación respecto a la orientación del par colisionante, así como de representar gráficamente los resultados obtenidos

6.2.3.1 Influencia de la orientación en la sección eficaz

Para poner de manifiesto la influencia de la rotación en la sección eficaz de formación del complejo de colisión a $T=273\text{ K}$ se ha utilizado una representación radial de la sección eficaz de formación en función de las orientaciones relativas del par colisionante. En estos gráficos θ_2 varía desde 0° hasta 180° en pasos de 11.25° , para θ_1 y ξ fijos. El origen de cada gráfico es el centro de masas del radical $\text{CH}(\text{A}^2\Delta)$. La distancia de la curva al origen representa el valor de σ_{cf} siendo θ_1 y θ_2 los ángulos de orientación del CH y del desactivador, respectivamente, respecto a la dirección de aproximación de los centros de masas.

La condición para la formación del complejo de colisión es que la energía de la colisión sea superior al valor máximo del potencial efectivo, $V_{\text{ef}}(r)$:

$$V_{\text{ef}}(r) = V(r) + \frac{Eb^2}{r^2}$$

Expresión 6.4

que resulta de la acción combinada de la repulsión centrífuga, $\frac{Eb^2}{r^2}$, y la parte atractiva del potencial intermolecular, $V(r)$. Dado que la orientación relativa determina el potencial de interacción, se incluye la representación del potencial efectivo para distintas orientaciones considerando diferentes valores tanto de la energía de la colisión, E , como del parámetro de impacto, b .

Se han seleccionado, en particular, dos orientaciones que se denotarán “aproximación lineal” y “aproximación en forma de T” que se representan esquemáticamente en la **Figura 6.2**. En la primera, las moléculas se acercan a lo largo de una línea imaginaria que une sus respectivos ejes interatómicos. En la segunda, las moléculas se aproximan de manera que los dos ejes interatómicos se mantienen perpendiculares entre sí.

En cuanto al sentido de aproximación, los parámetros geométricos de la **Figura 6.1** determinan las orientaciones relativas de los momentos dipolares de las dos moléculas. Si se representa el momento dipolar mediante un vector, lo más habitual es considerar que éste se dirige del extremo negativo hacia el positivo

En el caso de moléculas diatómicas, el átomo más electronegativo está situado en el extremo negativo del dipolo. Así, en la molécula de CO, el momento dipolar está dirigido del átomo de oxígeno al de carbono. El estado fundamental del radical CH posee un momento dipolar $\mu = 0.4$ Debyes cuyo sentido varía dependiendo del estado de valencia del carbono y del grado de deslocalización de los electrones. En general se toma el C como extremo negativo y el H como extremo positivo, pero también puede ocurrir lo contrario [Da65]. En cualquier caso, al ser el momento dipolar pequeño se puede considerar prácticamente una molécula no polar. El estado electrónico A del CH posee un momento dipolar mayor $\mu = 0.88$ Debyes. Se ha considerado que el extremo negativo es el átomo de C y el positivo el átomo de H. Las orientaciones lineal y en T para el caso de una colisión entre CH y CO se muestran en la **Figura 6.3**. Las electronegatividades respectivas de los átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno se indican en la **Tabla 6.2**.

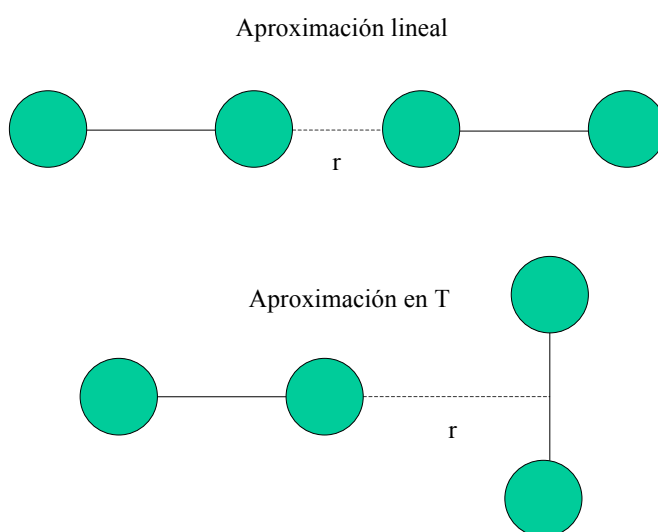


Figura 6.2 Esquema de la orientación relativa de las moléculas cuando se aproximan linealmente o en forma de T.

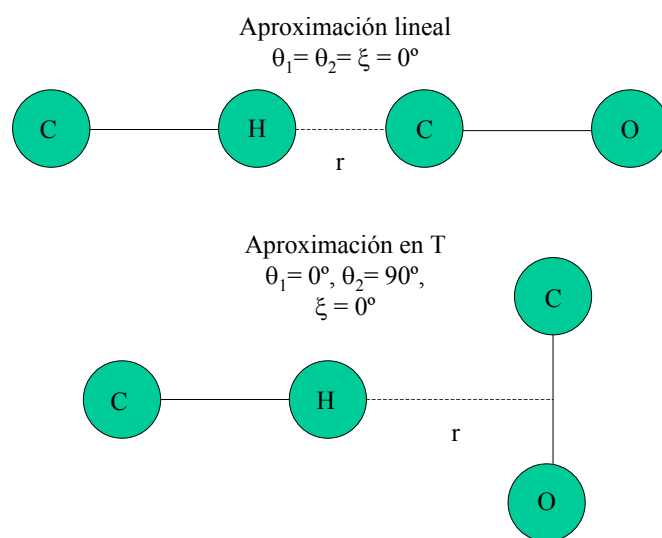


Figura 6.3 Esquema de la orientación relativa de las moléculas CH y CO en una colisión lineal y en T.

Tabla 6.2 Electronegatividad de algunos elementos (escala de Pauling).

Átomo	C	H	O
Electronegatividad	2.5	2.1	3.5

Handbook of Chemistry and Physics, 66th edition. CRC Press 1984

Una vez calculadas las secciones eficaces para las distintas orientaciones posibles, se ha localizado el máximo, σ_{cf}^{\max} , y se ha calculado el promedio, $\sigma_{cf}^{\text{prom}}$. Algunos autores utilizan el potencial multipolar promediado espacialmente (ver **Tabla 6.1**) para calcular otro tipo de sección eficaz promedio, que en este trabajo denotaremos $\sigma_{cf}^{\text{prom}^*}$. En este trabajo también se ha realizado este cálculo, obteniéndose valores similares o inferiores respecto a la sección eficaz obtenida mediante el potencial que tiene en cuenta todas las orientaciones, $\sigma_{cf}^{\text{prom}}$. Cuando se trata de colisiones con H_2 aparece una diferencia no significativa del 5%. En el caso del CO, $\sigma_{cf}^{\text{prom}}$ es del orden de un 15% más alta que $\sigma_{cf}^{\text{prom}^*}$; y en el caso del Xe la diferencia entre ambas resulta ser del 30%.

6.2.3.2 Sistema CH+CO

Los parámetros utilizados en la integración se resumen en la **Tabla 6.3** y los resultados obtenidos en la **Tabla 6.4**. Se ha encontrado una sección eficaz máxima de 127\AA^2 en la orientación relativa determinada por los siguientes valores de los parámetros angulares: $\theta_1=11.4^\circ$, $\theta_2=171.9^\circ$ y $\xi=126.1^\circ$. La sección eficaz que se obtiene al promediar los valores obtenidos para las distintas orientaciones es de 79\AA^2 y sección eficaz calculada utilizando el potencial de interacción promediado respecto a las distintas orientaciones es de 66\AA^2 .

Analizando los resultados de la integración se ha observado que en el sistema $\text{CH}(A^2\Delta)+\text{CO}$ existe una clara dependencia de la sección eficaz respecto a la orientación relativa que se puede observar en las representaciones radiales de la sección eficaz de formación de la **Figura 6.4**. Las figuras obtenidas son similares a las referidas en [Ke91] para la colisión de $\text{OH}(A)$ con CO , aunque en ese caso la dependencia angular resulta más acusada.

En la **Figura 6.5** y en la **Figura 6.6** se muestra el potencial efectivo en la orientación lineal y en la orientación en T para el sistema $\text{CH}(A^2\Delta)+\text{CO}$, considerando distintas energías de colisión y varios parámetros de impacto. La barrera de potencial aumenta con la energía de la colisión y cuanto mayor es el parámetro de impacto; y a igualdad de E y b , es mayor en el caso de la orientación en forma de T que en el caso de aproximación lineal, de manera que la orientación lineal es más favorable para la formación del complejo de colisión, traduciéndose este hecho en un mayor valor de la sección eficaz como ponen de manifiesto los gráficos superior e inferior de la **Figura 6.4**.

CH+CO

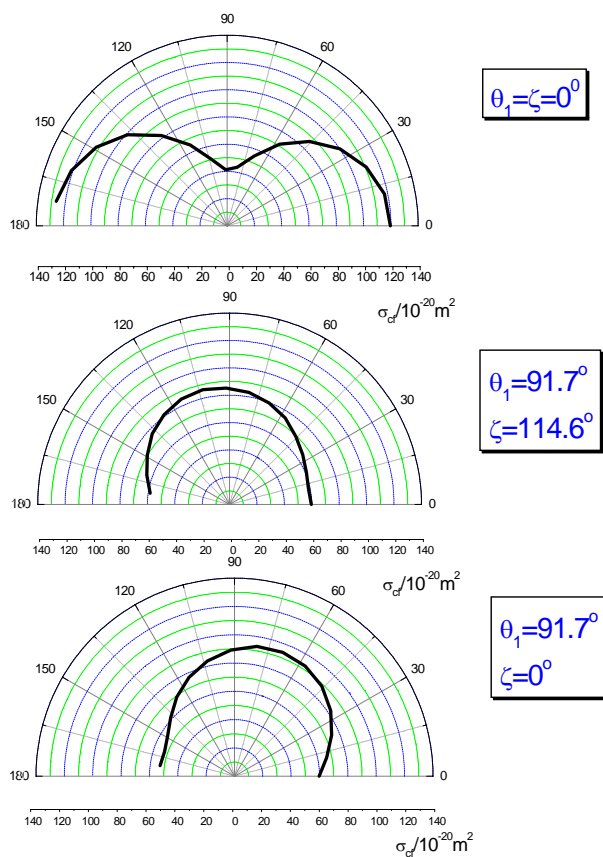


Figura 6.4 Modelo de fuerzas multipolares. Representación radial de la sección eficaz de formación del complejo como función de la orientación relativa entre el radical $\text{CH}(A^2\Delta)$ y la molécula desactivadora CO . Los ángulos que indican la orientación son los de la **Figura 6.1**. Los parámetros utilizados en el cálculo se resumen en la **Tabla 6.3**.

Tabla 6.3 Parámetros utilizados en el cálculo del potencial multipolar de largo alcance.

Colisionante	μ/D	$Q/10^{-26}$ esu cm^2	PI/eV	$\alpha/\text{\AA}^3$	$\alpha_{\parallel}/\text{\AA}^3$	$\alpha_{\perp}/\text{\AA}^3$
CH/D($A^2\Delta$)	0.88 ^a	2.28 ^b	8.25 ^c	2.2 ^c	2.7 [*]	2.0 [*]
CO	0.11 ^d	-2.5 ^e	14.5 ^f	1.95 ^d	2.6 ^d	1.625 ^d
Xe	0	0	12.13 ^f	4.04 ^d	4.04 ^d	4.04 ^d
H ₂	0	0.66 ^e	15.4 ^f	0.79 ^d	0.934 ^d	0.718 ^d

^a [Sc74]

^b [St92]

^c tomados de [Ch92]

^d [Hi54]

^e tomados de [Fa83]

^f Handbook of Chemistry and Physics, 66th edition. CRC Press 1984

^{*} Estimación a partir de los datos en ^d para el enlace C-H de una cadena alifática

Tabla 6.4 Resultados experimentales y calculados mediante el modelo multipolar para los sistemas CH/D+CO.

Sistema colisionante	$\sigma_q(N_{\min})/\sigma_q(N_{\max})^a$	$(\sigma_{cf}^{\max}/\sigma_{cf}^{\text{prom}})^b$	$(\sigma_{cf}^{\max}/\sigma_{cf}^{\text{prom}*})^c$
CH+CO	6.1 / 1.3	127/79	127/66
CD+CO	5.2 / 2.5	127/79	127/66

^a $\sigma_q(N_{\min})$ y $\sigma_q(N_{\max})$ representan las secciones eficaces experimentales de desactivación electrónica del CH/D($A^2\Delta$) por colisión con CO para los niveles con número rotacional N más alto y más bajo, respectivamente, de los analizados.

^b σ_{cf}^{\max} es la sección eficaz calculada mediante el modelo multipolar en la orientación más favorable.

$\sigma_{cf}^{\text{prom}}$ es la sección eficaz promedio obtenida utilizando el potencial dependiente de la orientación.

^c $\sigma_{cf}^{\text{prom}*}$ es la sección eficaz obtenida utilizando el potencial promediado espacialmente.

El modelo no incluye ningún efecto isotópico por lo que el cálculo es el mismo para CH y CD.

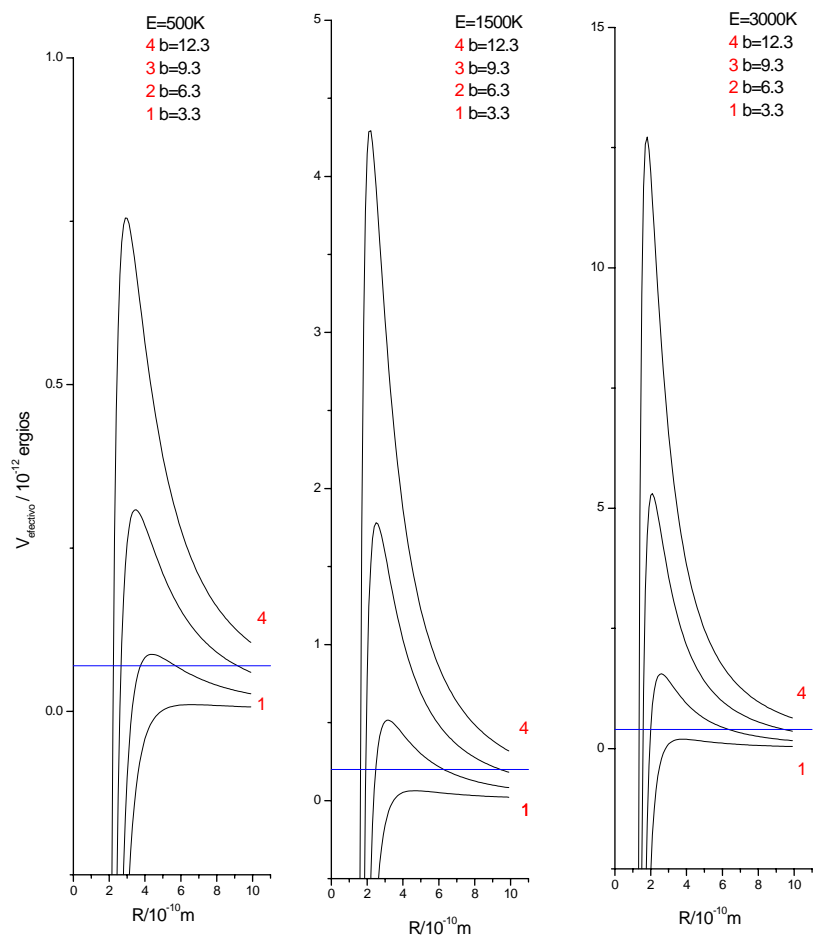
Potencial multipolar efectivo para $CH+CO$ Aproximación lineal ($\theta_1=0^\circ, \theta_2=0^\circ, \xi=0^\circ$)

Figura 6.5 Región de largo alcance del potencial efectivo para el sistema $CH(A^2\Delta) + CO$ en orientación lineal con energías de colisión de 500, 1500 y 3000K ($1K = 1.380662 \times 10^{-16}$ ergios). La línea horizontal representa la energía de la colisión. Cada curva representa el potencial para un valor del parámetro de impacto b ; cuanto mayor es éste, la barrera de potencial es más alta. El parámetro de impacto está expresado en Å.

Potencial multipolar efectivo para CH+CO

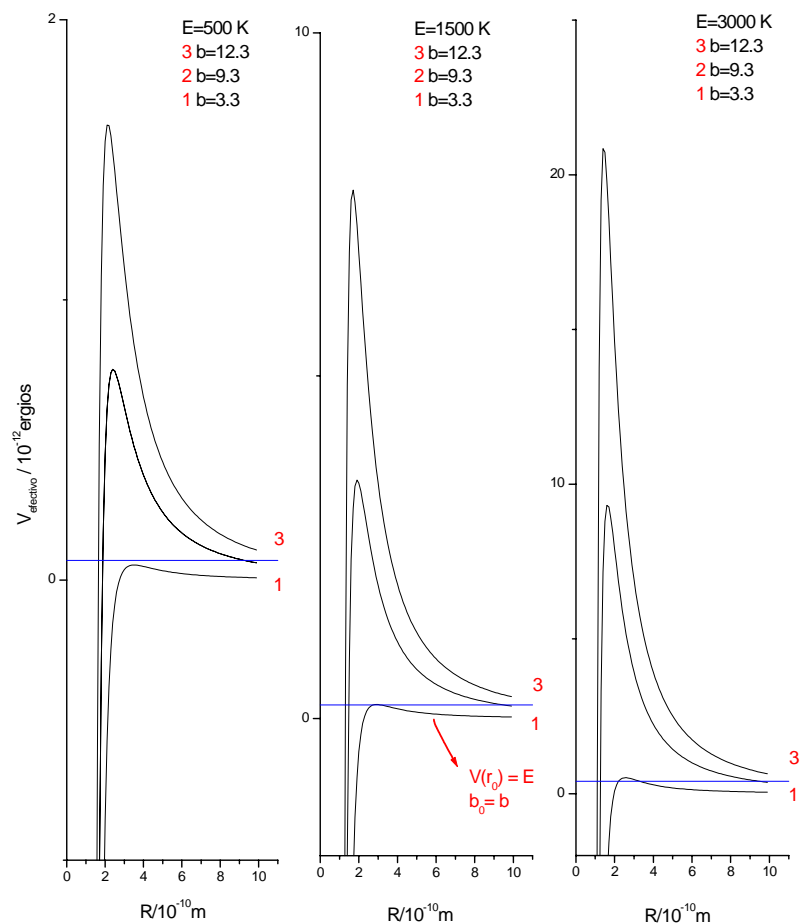
Aproximación en T ($\theta_1=0^\circ, \theta_2=90^\circ, \xi=0^\circ$)

Figura 6.6 Región de largo alcance del potencial efectivo para el sistema $CH(A^2\Delta) + CO$ orientado en forma de T para energías de colisión de 500, 1500 y 3000K ($1K=1.380662 \times 10^{-16}$ ergios). La línea horizontal representa la energía de la colisión. Cada curva representa el potencial para un valor del parámetro de impacto b ; cuanto mayor es éste, la barrera de potencial es más alta. El parámetro de impacto está expresado en Å.

Se han evaluado los valores que toman los distintos términos multipolares del potencial efectivo (**Tabla 6.1**) para analizar cuáles son las contribuciones dominantes. Este cálculo se ha efectuado tanto con el potencial dependiente de la orientación como con el potencial promediado espacialmente.

En el primer caso se han seleccionado las dos orientaciones mencionadas arriba (lineal y en T) para un valor concreto de la energía de colisión, $E=500$ K, y del parámetro de impacto, $b=9.3$ Å; y se han evaluado todos los términos cuando la distancia de separación intermolecular corresponde al máximo del potencial efectivo. Los resultados se muestran en la **Tabla 6.5**

Tabla 6.5 Contribuciones de los términos multipolares al potencial efectivo dependiente de la orientación en el sistema $CH(A^2\Delta)+CO$. Todos los términos en unidades de 10^{-15} ergios.

Parámetros angulares y distancia intermolecular	Dipolo-dipolo	Dipolo-cuadrupolo	Cuadrupolo-cuadrupolo	Dipolo-dipolo inducido	Dispersión
$\theta_1=\theta_2=\xi=0^\circ$ $r=3.5$ Å	-4.51	-39	-65.12	-1.86	-77.46
$\theta_1=\xi=0^\circ, \theta_2=90^\circ$ $r=2.4$ Å	-0.41	98.55	214.2	-17.66	-578.99

La distancia intermolecular corresponde a la del máximo del potencial efectivo. Los valores de los momentos dipolares, polarizabilidades y potenciales de ionización son los de la **Tabla 6.3**
 $E = 500$ K, $b = 9.3$ Å.

En el caso del potencial promediado espacialmente se han calculado los valores de los términos multipolares a temperatura 298 K, evaluándolos de nuevo en el máximo del potencial efectivo y para los mismos valores de E y b que antes. Los valores obtenidos se resumen en la **Tabla 6.6**.

Tabla 6.6 Contribuciones al potencial de interacción promediado espacialmente del sistema $CH(A^2\Delta)+CO$. Todos los términos en unidades de 10^{-15} ergios.

Dipolo-dipolo	Dipolo-cuadrupolo	Cuadrupolo-cuadrupolo	Dipolo-dipolo inducido	Dispersión
-0.20	-78.69	-37.46	-2.05	-74.21

Los términos están evaluados en el máximo del potencial efectivo ($r = 3 \text{ \AA}$). Los valores de los momentos dipolares, polarizabilidades y potenciales de ionización son los de la **Tabla 6.3**.
 $T = 298 \text{ K}$, $E = 500\text{K}$, $b = 9.3 \text{ \AA}$.

En ambos casos las contribuciones más importante son las correspondientes a las fuerzas de dispersión y a las interacciones dipolo-cuadrupolo y cuadrupolo-cuadrupolo. El término de dispersión es debido a la atracción que se establece entre los dipolos inducidos mutuamente por las dos moléculas. Ésta suele ser una contribución importante incluso aunque se trate de moléculas con momentos dipolares grandes. En cambio el término debido a la existencia de momentos dipolares permanentes es muy pequeño; más, incluso, que el término de inducción que de por sí suele ser poco importante en la interacción entre moléculas neutras[Hi54].

6.2.3.3 Sistema CH+Xe

Los parámetros utilizados en la integración se resumen en la **Tabla 6.3** mientras que en la **Tabla 6.7** se muestran los resultados obtenidos.

En el sistema $CH(A^2\Delta)+Xe$ la dependencia de la sección eficaz respecto a la orientación relativa es muy pequeña. Este comportamiento isótropo, también queda de manifiesto comparando la sección eficaz máxima obtenida en ($\theta_1=160.4^\circ$, $\theta_2=114.6^\circ$ y $\xi=45.8^\circ$) con la sección eficaz promedio: $\sigma_{cf}^{max}/\sigma_{cf}^{prom}=108/107$. En la **Figura 6.7** se recogen algunas representaciones radiales de la sección eficaz frente a la orientación.

De la representación del potencial efectivo en la aproximación lineal y la aproximación en T para el sistema $CH(A^2\Delta)+Xe$, considerando distintas energías de colisión y varios parámetros de impacto se siguen las siguientes conclusiones: al igual que en el caso de colisiones con CO la barrera de potencial aumenta con la energía de la colisión y cuanto mayor es el parámetro de impacto; en cambio, a igualdad de E y b, la altura de la barrera en ambas orientaciones es similar, lo que resulta coherente con la isotropía observada en la sección eficaz.

A continuación, en las siguientes tablas (**Tabla 6.8** y **Tabla 6.9**) se muestran, respectivamente, los valores de los términos multipolares que contribuyen al potencial dependiente de la orientación y al potencial promediado espacialmente. En ambos casos el potencial se ha evaluado en el máximo. La contribución más importante es la debida a las fuerzas de dispersión.

Tabla 6.7 Resultados experimentales y calculados mediante el modelo multipolar para los sistemas $CH/D+Xe$.

Sistema colisionante	$\sigma_q(N_{\min})/\sigma_q(N_{\max})^a$	$(\sigma_{cf}^{\max}/\sigma_{cf}^{\text{prom}})^b$	$(\sigma_{cf}^{\max}/\sigma_{cf}^{\text{prom}^*})^c$
CH+Xe	2.9/1.3	108/107	108/73
CD+Xe	3.8/3.3	108/107	108/73

^a En esta columna se reflejan las mismas magnitudes que en la correspondiente de la **Tabla 6.4**, a pesar de que la dependencia de la sección eficaz con N, creciente a bajas N y decreciente para N altos (véase **Figura 5.7** del Capítulo 5), indica un comportamiento complejo que se discutirá más adelante. Esto es, $\sigma_q(N_{\min})$ y $\sigma_q(N_{\max})$ representan las secciones eficaces experimentales de desactivación electrónica del $CH/D(A^2\Delta)$ por colisión con Xe para los niveles con número rotacional N más alto y más bajo, respectivamente, de los analizados.

^b σ_{cf}^{\max} es la sección eficaz calculada mediante el modelo multipolar en la orientación más favorable. $\sigma_{cf}^{\text{prom}}$ es la sección eficaz promedio obtenida utilizando el potencial dependiente de la orientación.

^c $\sigma_{cf}^{\text{prom}^*}$ es la sección eficaz obtenida utilizando el potencial promediado espacialmente.

El modelo no incluye ningún efecto isotópico por lo que el cálculo es el mismo para CH y CD.

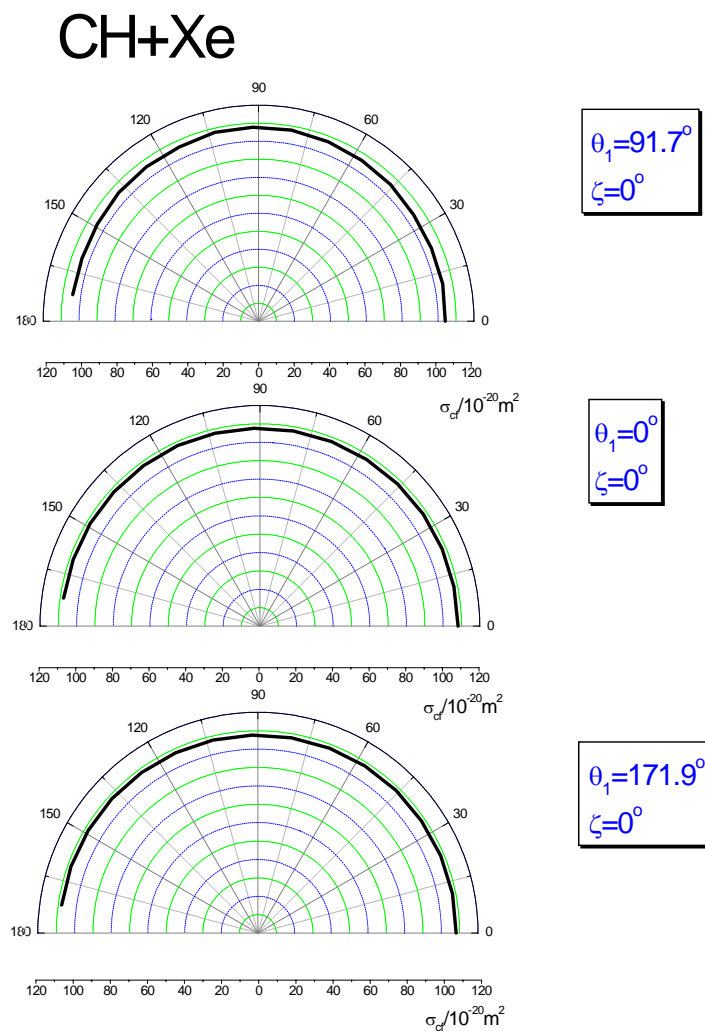


Figura 6.7 Modelo de fuerzas multipolares. Representación radial de la sección eficaz de formación del complejo como función de la orientación relativa entre el radical $\text{CH}(A^2\Delta)$ y la molécula desactivadora Xe . Los ángulos que indican la orientación son los de la **Figura 6.1**. Los parámetros utilizados en el cálculo se resumen en la **Tabla 6.3**.

Tabla 6.8 Contribuciones de los términos multipolares al potencial efectivo en el sistema $CH(A^2\Delta)+Xe$. Todos los términos en unidades de 10^{-15} ergios.

Parámetros angulares y distancia intermolecular	Dipolo-dipolo	Dipolo-cuadrupolo	Cuadrupolo-cuadrupolo	Dipolo-dipolo inducido	Dispersión
$\theta_1=\theta_2=\xi=0^\circ$ $r=3.6 \text{ \AA}$	0	0	0	-3.2	-150.56
$\theta_1=\xi=0^\circ, \theta_2=90^\circ$ $r=3.6 \text{ \AA}$	0	0	0	-3.2	-147.4

La distancia intermolecular corresponde es la correspondiente al máximo del potencial efectivo. Los valores de los momentos dipolares, polarizabilidades y potenciales de ionización se han tomado de la **Tabla 6.3**.

$E = 500K$, $b = 9.3 \text{ \AA}$.

Tabla 6.9 Contribuciones al potencial de interacción promediado espacialmente del sistema $CH(A^2\Delta)+Xe$. Todos los términos en unidades de 10^{-15} ergios.

Dipolo-dipolo	Dipolo-cuadrupolo	Cuadrupolo-cuadrupolo	Dipolo-dipolo inducido	Dispersión
0	0	0	-8.00	-265.89

Los términos están evaluados en el máximo del potencial efectivo ($r = 2.7 \text{ \AA}$). Los valores de los momentos dipolares, polarizabilidades y potenciales de ionización se han tomado de la **Tabla 6.3**.

$T = 298 \text{ K}$, $E = 500K$, $b = 9.3 \text{ \AA}$.

6.2.3.4 Sistema CH+H₂

Las constantes de velocidad y, por tanto, las secciones eficaces de desactivación electrónica de CH(A²Δ) por H₂ medidas experimentalmente en este trabajo crecen al aumentar el número rotacional. Este comportamiento no responde a las predicciones del modelo basado en la participación de un complejo de colisión cuya formación está gobernada por fuerzas atractivas dependientes de la orientación. A diferencia de otros hidruros diatómicos, la desactivación del CH en estados excitados por H₂ y otros colisionantes no muestra un claro decrecimiento al aumentar el número rotacional [Re88] o no varían de forma significativa con el nivel rotacional. La constante de velocidad de desactivación de CH(A²Δ y B²Σ) por acetona aumenta con el número rotacional para los niveles rotacionales altos, aunque se observa un pequeño decrecimiento para niveles rotacionales bajos [Co94]; la desactivación del estado A²Δ del CH y del CD por cetena y cetena deuterada, respectivamente, aumenta ligeramente con la excitación rotacional [Lu94, Al96] mientras que este aumento es claramente significativo en la desactivación del CD por H₂ [Ma97]. Por otro lado, la variación de la constante de velocidad con la temperatura es la opuesta a la predicha por este modelo ya que se ha observado que la sección eficaz aumenta con la temperatura [He95a, He95b], excepto con algunos desactivadores fuertemente polares [Cr89].

El aumento observado experimentalmente de las constantes de desactivación con la temperatura sugiere la existencia de una energía de activación o barreras de potencial en la superficie de interacción de las especies colisionantes. Vegiri y Farantos han estudiado la desactivación electrónica colisional del CH(A) por H₂ mediante cálculos *ab initio* de las superficies de energía potencial correspondientes a las geometrías C_{2v} y C_s [Ve90]. Estos autores hallan una primera barrera de 0.15 eV (aproximadamente 15 KJ/mol) en el canal de entrada de la superficie de energía potencial 2²A' en la que ocurre inicialmente la colisión, que explicaría la tendencia de la sección eficaz respecto al aumento de temperatura. A continuación encuentran una segunda barrera mucho más alta, de unos 0.6 eV (alrededor de 58 KJ/mol), que hace esperar un aumento aun mayor de la constante de velocidad de desactivación si el sistema posee la energía suficiente para superar dicha barrera.

Posteriormente, Heinrich y Stuhl [He95b] han estudiado la cinética del radical CH(A) en el rango de temperaturas 240-1000 K. En su trabajo muestran la existencia de una energía de activación de unos 6 KJ/mol (aproximadamente unos 0.06 eV) en la desaparición del CH(A) en presencia de H₂. En este caso, los autores determinan experimentalmente la sección eficaz de desactivación colisional de CH(A) por H₂ en el rango 240-1000 K y a continuación comparan estos valores con los calculados mediante el modelo de fuerzas multipolares suponiendo que la sección eficaz de desactivación es proporcional a la sección eficaz de formación del complejo ($\sigma_q = P\sigma_{cf}$). Añadiendo la energía de activación mencionada antes al potencial efectivo obtienen un buen ajuste lineal de los datos con $P=0.14$.

La energía de activación calculada por Heinrich y Stuhl es mucho menor que la barrera calculada por Vegiri y Farantos. Estos últimos ya indican en su trabajo que la barrera de 0.15 eV es demasiado alta para colisiones que tengan lugar a temperatura ambiente lo que significa que para justificar la desactivación colisional a esas energías el efecto túnel debería ser importante. Por su parte, Heinrich y Stuhl hacen notar que en el sistema NH(a¹Δ)+H₂ la barrera calculada es también muy alta [Mä91] mientras que la energía de activación experimental es de 6.4 KJ [Co85b], y sugieren que tales barreras podrían ser características de la aproximación de una molécula de H₂ al estado Δ de un hidruro diatómico.

Teniendo en cuenta estos resultados previos, en este trabajo se han efectuado dos tipos de cálculo para analizar el sistema CH+ H₂: uno con el potencial efectivo basado únicamente en términos multipolares:

$$V_{ef}(r) = \frac{E b^2}{r^2} + V(r)$$

Expresión 6.5

y otro en el que se ha modificado el potencial efectivo del modelo multipolar añadiendo una energía de activación:

$$V_{ef}(r) = \frac{Eb^2}{r^2} + V(r) + E_a$$

Expresión 6.6

En ambos casos se ha calculado la sección eficaz de desactivación del $\text{CH}(\text{A}^2\Delta)$ por H_2 siguiendo el método descrito en el Apéndice A. Los parámetros utilizados en la integración se resumen en la **Tabla 6.3** y los resultados se muestran en la **Tabla 6.10**. En esta última se ha preferido mantener la misma estructura para presentar los resultados que en los otros dos sistemas estudiados, aunque de lo dicho al introducir este punto se deduce que en el caso del sistema $\text{CH} + \text{H}_2$ la relación $\sigma_q(N_{\min})/\sigma_q(N_{\max})$ frente a $\sigma_{cf}^{\max}/\sigma_c^{\text{prom}}$, carece del significado descrito en el apartado **6.2.2**.

El resultado obtenido considerando la energía de activación de 6 KJ/mol es compatible con el obtenido en [He95b] a 300 K: utilizando el valor anteriormente citado de la probabilidad de que se produzca la desactivación colisional una vez formado el complejo ($P=0.14$) se puede obtener una estimación de la sección eficaz de desactivación, σ_q , a partir de la sección eficaz promedio de formación del complejo, $\sigma_{cf}^{\text{prom}}$. Esta ha resultado ser 0.56 \AA^2 mientras que en la referencia citada la sección eficaz experimental obtenida a 300 K es de 0.53 ± 0.02 (en \AA^2).

También se ha realizado el cálculo añadiendo al potencial promediado espacialmente una energía de activación de 0.15 eV. El resultado no se ha incluido en la **Tabla 6.10** ya que la sección eficaz de formación del complejo colisional que se obtiene con el potencial promediado espacialmente es menor que la sección eficaz experimental promediada (0.13 \AA^2 frente a 0.5 \AA^2 , respectivamente).

En la **Tabla 6.11** se resumen los resultados obtenidos al calcular las contribuciones de los distintos términos multipolares al potencial efectivo en el sistema $\text{CH}(\text{A}^2\Delta) + \text{H}_2$. En la **Tabla 6.12** se muestran los valores de los términos dominantes del potencial promediado espacialmente. La contribución más importante es la debida a las fuerzas de dispersión.

Tabla 6.10 Resultados experimentales y calculados mediante el modelo para los sistemas $CH/D+H_2$.

Sistema colisionante	$\sigma_q(N_{\min}) / \sigma_q(N_{\max})$	$\sigma_{cf}^{\max} / \sigma_{cf}^{\text{prom}} (\sin E_a)$	$\sigma_{cf}^{\max} / \sigma_{cf}^{\text{prom}*} (\sin E_a)$	$\sigma_{cf}^{\max} / \sigma_{cf}^{\text{prom}} (\text{con } E_a=6 \text{ KJ/mol})$	$\sigma_{cf}^{\max} / \sigma_{cf}^{\text{prom}*} (\text{con } E_a=6 \text{ KJ/mol})$
CH+H ₂	0.5/2.5	62/50	62/47	5/4	5/4
CD+H ₂	0.5/2.1 ^a				

$\sigma_q(N_{\min})$ y $\sigma_q(N_{\max})$ representan las secciones eficaces experimentales de desactivación electrónica del $CH/D(A^2\Delta)$ por colisión con H_2 para los niveles con número rotacional N más alto y más bajo, respectivamente, de los analizados.

σ_{cf}^{\max} es la sección eficaz calculada mediante el modelo multipolar en la orientación más favorable

$\sigma_{cf}^{\text{prom}}$ es la sección eficaz promedio calculada utilizando el potencial dependiente de la orientación.

$\sigma_{cf}^{\text{prom}*}$ es la sección eficaz obtenida utilizando el potencial promediado espacialmente.

El modelo no incluye ningún efecto isotópico por lo que el cálculo es el mismo para CH y CD.

^a [Ma97]

Tabla 6.11 Contribuciones de los términos multipolares al potencial efectivo en el sistema $CH(A^2\Delta)+H_2$. Todos los términos en unidades de 10^{-15} ergios.

Parámetros angulares y distancia intermolecular	Dipolo-dipolo	Dipolo-cuadrupolo	Cuadrupolo-cuadrupolo	Dipolo-dipolo inducido	Dispersión
$\theta_1=\theta_2=\xi=0^\circ$ $r=2.2 \text{ \AA}$	0	74.38	175.19	-12.01	-351.14
$\theta_1=\xi=0^\circ, \theta_2=90^\circ$ $r=2.7 \text{ \AA}$	0	-16.35	-31.38	-3.51	-82.25

La distancia intermolecular es la del máximo del potencial efectivo. Los valores de los momentos dipolares, polarizabilidades y potenciales de ionización son los de la **Tabla 6.3**.

T = 298 K, E = 500 K, b = 6.3 Å.

Tabla 6.12 Contribuciones al potencial de interacción promediado espacialmente del sistema $CH(A^2\Delta)+H_2$. Todos los términos en unidades de 10^{-15} ergios.

Dipolo-dipolo	Dipolo-cuadrupolo	Cuadrupolo-cuadrupolo	Dipolo-dipolo inducido	Dispersión
0	-59.79	-58.05	-5.38	-197.56

Los términos están evaluados en el máximo del potencial efectivo ($r = 2.2 \text{ \AA}$). Los valores de los momentos dipolares, polarizabilidades y potenciales de ionización son los de la **Tabla 6.3**.
 $T = 298 \text{ K}$, $E = 500 \text{ K}$, $b = 9.3 \text{ \AA}$.

Tanto si se considera una energía de activación como si no, la barrera del potencial efectivo aumenta con la energía de la colisión y cuanto mayor es el parámetro de impacto; por otro lado, a igualdad de E y b , la altura de la barrera es mayor en el caso de la aproximación lineal que en el caso de la aproximación en T , así que esta última es una orientación más favorable para la formación del complejo dando lugar a un mayor valor de la sección eficaz.

Los resultados de la integración muestran que la sección eficaz de desactivación del $CH(A^2\Delta)$ por H_2 depende de la orientación relativa de ambas moléculas. En la **Figura 6.8** se muestran algunos ejemplos de esta dependencia. El cálculo se ha realizado añadiendo al potencial centrífugo una energía de activación de 6 KJ/mol . Cuando no se tiene en cuenta ninguna energía de activación adicional se obtienen secciones eficaces mayores pero, como es de esperar, no aparecen diferencias significativas en lo que se refiere a la dependencia de la sección eficaz respecto a la orientación. La sección eficaz máxima se ha encontrado en la orientación relativa caracterizada por $\theta_1=0^\circ$, $\theta_2=91.7^\circ$ y $\xi=0^\circ$.

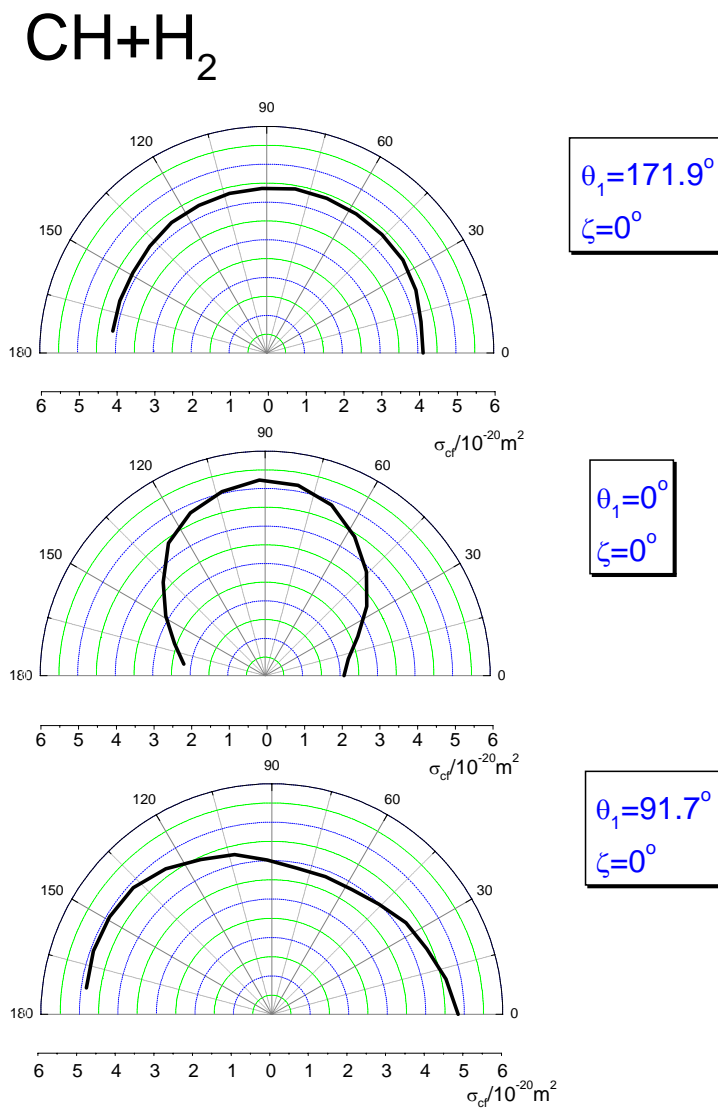


Figura 6.8 Modelo de fuerzas multipolares incluyendo una energía de activación, E_a , de 6 KJ/mol. Representación radial de la sección eficaz de formación del complejo como función de la orientación relativa entre el radical $\text{CH}(\text{A}^2\Delta)$ y la molécula desactivadora H_2 . Los ángulos que indican la orientación son los de la **Figura 6.1**. Los parámetros utilizados en el cálculo se resumen en la **Tabla 6.3**.

6.3 MODELO DE LENNARD-JONES MODIFICADO

6.3.1 Potencial de Lennard Jones

El potencial de Lennard-Jones es un potencial intermolecular que describe apropiadamente la interacción entre moléculas no polares:

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Expresión 6.7

Los parámetros σ y ε (que tienen dimensiones de longitud y energía, respectivamente) son constantes que dependen de las moléculas consideradas. A grandes separaciones ($r \gg \sigma$) domina el término atractivo que depende de r^{-6} , a pequeñas separaciones es la componente repulsiva, el término en r^{-12} , la que predomina. Cuando $r = \sigma$ la energía potencial es cero, así que σ es la distancia de máxima aproximación entre las dos moléculas que colisionan con energía cinética relativa inicial nula. El parámetro ε es la energía de atracción máxima de las dos moléculas, que se alcanza cuando la separación entre ellas es $r = 2^{1/6}\sigma$.

Los coeficientes del potencial de Lennard-Jones de especies neutras se obtienen a partir de medidas de viscosidad o a partir del cálculo del segundo coeficiente del virial. En el caso de que se trate de una mezcla de dos especies distintas, es habitual considerar las siguientes relaciones empíricas:

$$\sigma = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2) \quad ; \quad \varepsilon = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}$$

Expresión 6.8

donde σ_1 , ε_1 y σ_2 , ε_2 son los parámetros correspondientes de cada una de las especies, mientras que σ y ε son los parámetros que describen la mezcla de las dos especies.

Para moléculas polares, se suele utilizar una función de energía potencial que es la suma del potencial de Lennard-Jones y unos términos adicionales que tienen en cuenta la interacción electrostática de los dos dipolos [Hi54]:

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \left(1 + \frac{\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1}{4\varepsilon \sigma^6} + \frac{2\gamma}{3} \frac{\mu_2^2 \mu_1^2}{4\varepsilon \sigma^6 k_b T} \right) \right]$$

Expresión 6.9

donde μ y α son los momentos dipolares y las polarizabilidades, respectivamente, de las especies colisionantes 1 y 2. La ecuación anterior puede expandirse añadiendo los correspondientes términos de interacción dipolo-cuadrupolo y cuadrupolo-cuadrupolo, que son proporcionales a $(r^8 k_b T)^{-1}$ y $(r^{10} k_b T)^{-1}$ respectivamente.

En los cálculos se ha considerado $\gamma=1/4$ tal y como se indica en [Ba99]; esta referencia recoge las observaciones de otros autores que hacen notar que los términos multipolares promediados sobre todas las orientaciones (**Tabla 6.1**) son los términos de menor orden que resultan de truncar una serie de potencias en $1/k_b T$. Para que estos términos coincidan con la expansión en serie correspondiente a un fluido sometido a un potencial central es necesario tomar $1/4 < \gamma < 1/2$, en lugar del valor habitualmente utilizado, $\gamma=1$. El valor de $\gamma=1/4$ es el que proporciona la mejor representación de la viscosidad de especies puras de baja densidad para un amplio rango de componentes polares.

6.3.2 Resultados de la integración

En este apartado se resumen los valores de la sección eficaz de formación del complejo de colisión calculados con el potencial de Lennard-Jones modificado para los distintos sistemas estudiados. El procedimiento de cálculo ha sido el descrito en el Apéndice A tomando como potencial de interacción $V(r)$ la **Expresión 6.9** a la que se le

han añadido los términos de interacción dipolo-cuadrupolo y cuadrupolo-cuadrupolo promediados espacialmente (ver **Tabla 6.1**).

En el caso del radical $\text{CH}(A^2\Delta)$ no se ha encontrado ninguna referencia explícita acerca de los parámetros ε y σ , así que se han utilizado los resultados obtenidos en [Jo85] para el grupo CH calculados por optimización de la función potencial intermolecular mediante simulación de Monte-Carlo. Kippenstein y Marcus, en su estudio sobre la disociación de CH_2CO en CH_2 y CO [Ki89], han utilizado previamente los resultados mencionados de [Jo85] para construir un potencial que describa los fragmentos disociados.

Por otra parte, en otros radicales y iones se ha observado que la profundidad del pozo de potencial intermolecular cuando se trata de una especie en un estado electrónico excitado excede a la del estado fundamental en un factor entre 2-10 [Pa79]. Suponiendo que esto se verificara también en el CH y que σ no cambia apreciablemente hemos efectuado un segundo cálculo utilizando una estimación similar de la profundidad del pozo en el estado excitado, ε^* , tomando un valor 4 veces superior al del estado fundamental. Para expresar los resultados obtenidos se utilizará la siguiente notación:

- σ_{cf} es la sección eficaz calculada utilizando ε y σ .
- σ_{cf}^* es la sección eficaz calculada utilizando ε^* y σ .

6.3.2.1 Sistema CH+CO

La **Figura 6.9** muestra el potencial efectivo Lennard-Jones modificado (es decir, incluyendo los términos de interacción dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido, dipolo-cuadrupolo y cuadrupolo-cuadrupolo) del sistema CH+CO en unidades reducidas, esto

es con $\frac{E}{\varepsilon} \left(\frac{b}{\sigma} \right)^2 = 1$. Los parámetros σ y ε se han calculado de acuerdo con la **Expresión**

6.8 a partir de los datos de la **Tabla 6.13**. La separación intermolecular, r , en la que se alcanza el máximo del potencial efectivo es aproximadamente 7 Å.

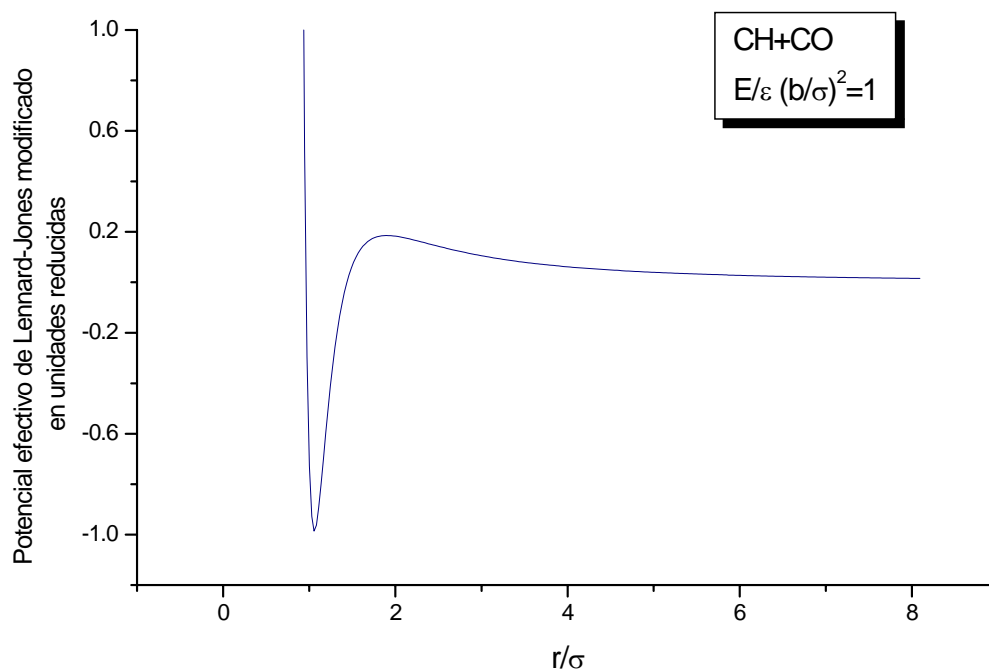


Figura 6.9 Potencial efectivo de interacción en unidades reducidas del sistema $\text{CH}+\text{CO}$ considerando el potencial de Lennard-Jones modificado. ϵ y σ se han tomado de [Jo85].

Tabla 6.13 Parámetros utilizados en el cálculo de la sección eficaz de formación del complejo utilizando el potencial de Lennard-Jones modificado con los términos multipolares

	$\sigma/\text{\AA}$	ϵ/K	ϵ^*/K
CH	3.80 ^a	58.03 ^a	220.51 ^c
CO	3.590 ^b	104.04 ^b	
Xe	4.055 ^b	222.0 ^b	
H ₂	2.968 ^b	37.21b ^b	

^a [Jo85]

^b [Hi54]

^c Estimación de ϵ^* para $\text{CH}(\text{A}^2\Delta)$ a partir de los datos de [Pa79] y [Jo85].

En la **Tabla 6.14** se indican los valores de los distintos términos del potencial evaluados en el máximo. El término dominante es el debido a las fuerzas de dispersión. A diferencia de lo que ocurre con el potencial multipolar promediado espacialmente, los términos en los que intervienen los momentos cuadrupolares no son comparables al término de dispersión, sino que son mucho más pequeños. La sección eficaz de formación del complejo de colisión calculada con el modelo de Lennard-Jones en la desactivación del CH por CO es 9.34 \AA^2 (**Tabla 6.15**).

Tabla 6.14 Contribuciones de los distintos términos del potencial de interacción de Lennard-Jones modificado del sistema $\text{CH}(\text{A}^2\Delta)+\text{CO}$. Todos los términos en unidades de 10^{-18} ergios

Dipolo-dipolo	Dipolo-cuadrupolo	Cuadrupolo-cuadrupolo	Dipolo-dipolo inducido	Dispersión $4\epsilon (\sigma / r)^6$
-0.34	-86.73	-7.79	-13.90	-928.27

Los términos están evaluados en el máximo del potencial de la **Figura 6.9** ($r = 7 \text{ \AA}$). Los valores de los momentos dipolares, momentos cuadrupolares y polarizabilidades son los de la **Tabla 6.3**

ϵ y σ se han tomado de la **Tabla 6.13**.

El término dipolo-dipolo está evaluado a $T=298\text{K}$.

Tabla 6.15 Sección eficaz de formación del complejo de colisión de $\text{CH}+\text{CO}$ calculada según el modelo de Lennard-Jones modificado.

$\sigma_{\text{cf}} / \text{ \AA}^2$	$\sigma_{\text{cf}}^* / \text{ \AA}^2$
9.34	18.07

σ_{cf} es la sección eficaz calculada utilizando ϵ y σ .

σ_{cf}^* es la sección eficaz calculada utilizando ϵ^* y σ .

6.3.2.2 Sistema CH+Xe

La **Figura 6.10** muestra el potencial efectivo de Lennard-Jones modificado del sistema CH+Xe en unidades reducidas. Los parámetros σ y ε se han calculado a partir de los datos de la **Tabla 6.13** de acuerdo con la **Expresión 6.8**. El máximo del potencial se alcanza cuando la separación intermolecular es aproximadamente 7.2 \AA . A esta distancia, el único término significativo es el debido a las fuerzas de dispersión (ver **Tabla 6.16**). La sección eficaz de formación del complejo de colisión obtenida tras la integración es 7.11 \AA^2 (**Tabla 6.17**)

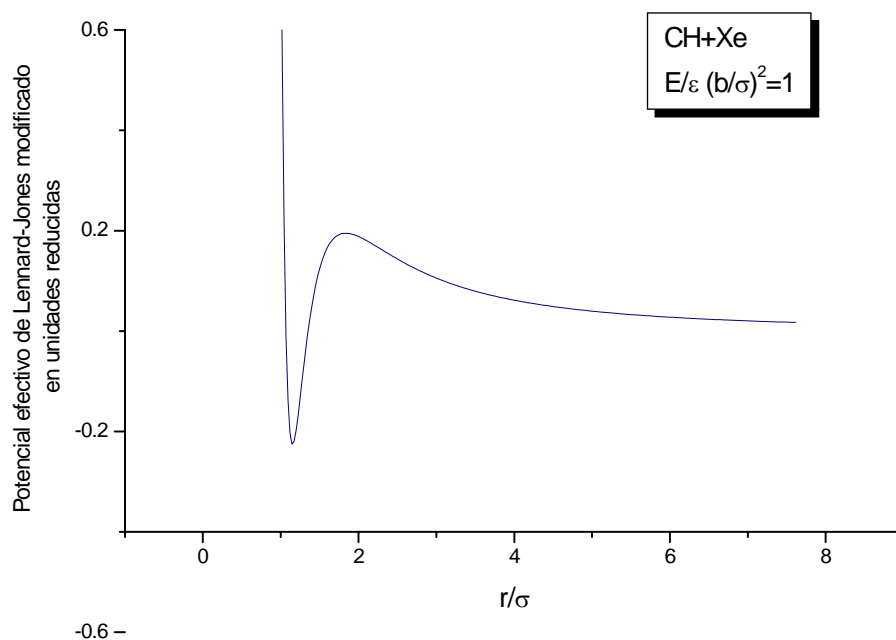


Figura 6.10 Potencial efectivo de interacción en unidades reducidas del sistema CH+Xe considerando el potencial de Lennard-Jones modificado. ε y σ se han tomado de [Jo85].

Tabla 6.16 Contribuciones de los distintos términos del potencial de interacción de Lennard-Jones modificado del sistema $CH(A^2\Delta)+Xe$. Todos los términos en unidades de 10^{-18} ergios.

Dipolo-dipolo	Dipolo-cuadrupolo	Cuadrupolo-cuadrupolo	Dipolo-dipolo inducido	Dispersión $4\varepsilon (\sigma / r)^6$
0	0	0	-22.48	-1652.67

Los términos están evaluados en el máximo del potencial de la **Figura 6.10** ($r = 7.2 \text{ \AA}$). Los valores de los momentos dipolares, momentos cuadrupolares y polarizabilidades son los de la **Tabla 6.3**. ε y σ se han tomado de la **Tabla 6.13**.

Tabla 6.17 Sección eficaz de formación del complejo de colisión de $CH+Xe$ calculada según el modelo de Lennard-Jones modificado.

$\sigma_{cf} / \text{\AA}^2$	$\sigma_{cf}^* / \text{\AA}^2$
7.11	22.56

σ_{cf} es la sección eficaz calculada utilizando ε y σ .
 σ_{cf}^* es la sección eficaz calculada utilizando ε^* y σ .

6.3.2.3 Sistema $\text{CH}+\text{H}_2$

La **Figura 6.11** muestra el potencial efectivo de Lennard-Jones modificado del sistema $\text{CH}+\text{H}_2$ en unidades reducidas. Los parámetros σ y ε se han calculado a partir de los datos de la **Tabla 6.13** de acuerdo con la **Expresión 6.8**. El máximo del potencial se obtiene para $r=6.3 \text{ \AA}$ aproximadamente.

Como se puede ver en la **Tabla 6.18** en la que se evalúan los distintos términos del potencial en el máximo, la contribución más importante es la del término de dispersión. La sección eficaz de formación del complejo de colisión del sistema $\text{CH}+\text{H}_2$ calculada con el potencial de Lennard-Jones es 1.25 \AA^2 (**Tabla 6.19**).

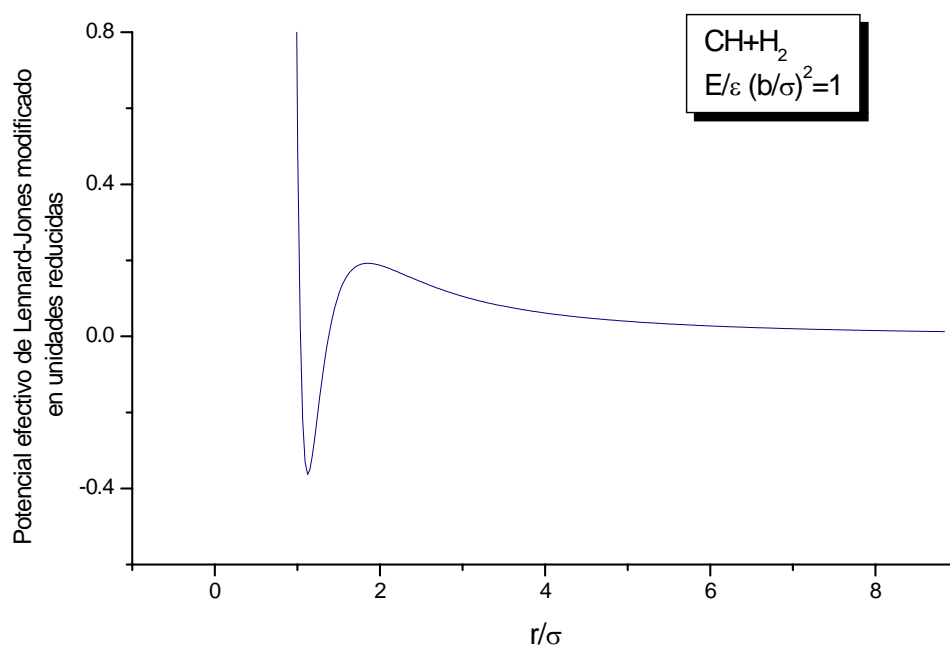


Figura 6.11 Potencial efectivo de interacción en unidades reducidas del sistema $\text{CH}+\text{H}_2$ considerando el potencial de Lennard-Jones modificado. ε y σ se han tomado de [Jo85].

Tabla 6.18 Contribuciones de los distintos términos del potencial de interacción de Lennard-Jones modificado del sistema $CH(A^2\Delta)+H_2$ en unidades de 10^{-18} ergios.

Dipolo-dipolo	Dipolo-cuadrupolo	Cuadrupolo-cuadrupolo	Dipolo-dipolo inducido	Dispersión $4\varepsilon (\sigma / r)^6$
0	-3.72	-0.34	-4.03	-254.67

Los términos están evaluados en el máximo del potencial de la **Figura 6.11** ($r = 7.3 \text{ \AA}$). Los valores de los momentos dipolares, momentos cuadrupolares y polarizabilidades son los de la **Tabla 6.3**. ε y σ se han tomado de la **Tabla 6.13**

Tabla 6.19 Sección eficaz de formación del complejo de colisión de $CH+H_2$ calculada según el modelo de Lennard-Jones modificado.

$\sigma_{cf} / \text{Å}^2$	$\sigma_{cf}^* / \text{Å}^2$
1.25	4.04

σ_{cf} es la sección eficaz calculada utilizando ε y σ .

σ_{cf}^* es la sección eficaz calculada utilizando ε^* y σ .

6.4 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

6.4.1 Comparación de los resultados experimentales con los modelos

En este apartado se comparan los resultados experimentales recogidos en el Capítulo 5 con los proporcionados por los dos modelos descritos en esta Memoria. A continuación, en la **Tabla 6.20**, se resumen las secciones eficaces experimentales promediadas (**Tabla 5.12**) junto con las secciones eficaces teóricas de formación del complejo de colisión.

Tabla 6.20 Resumen de resultados: secciones eficaces experimentales promediadas y secciones eficaces calculadas, en Å^2 .

	$\sigma_{\text{exp}}^{\text{prom}}$		$\sigma_{\text{cf}}^{\text{prom}*}$	$\sigma_{\text{cf}}^{\text{prom}}$	$\sigma_{\text{cf}}(\text{L-J})$	
	CH	CD			L-J ^b	L-J ^{*c}
CO	6.1	5.1	66	79	9.34	18.07
Xe	2.9	4.0	73	107	7.11	22.56
H ₂	0.5	0.45 [*]	47 4 ^a	50 4 ^a	1.25	4.04

$\sigma_{\text{exp}}^{\text{prom}}$: Secciones eficaces experimentales promediadas.

$\sigma_{\text{cf}}^{\text{prom}*}$: Sección eficaz de formación del complejo de colisión calculada utilizando el potencial multipolar promediado espacialmente.

$\sigma_{\text{cf}}^{\text{prom}}$: Promedio de la sección eficaz de formación del complejo de colisión calculada con el potencial multipolar dependiente de la orientación.

^{*} [Ma97]

^a Según el modelo del potencial de interacción multipolar modificado por la adición de una energía de activación de 6 KJ/mol.

^b Según el modelo del potencial de Lennard-Jones modificado por los términos de interacción multipolar. Los valores de ϵ y σ son de [Jo85].

^c Según el modelo del potencial de Lennard-Jones modificado por los términos de interacción multipolar. Utilizando una estimación de ϵ^* a partir de los resultados de [Pa79b].

6.4.1.1.1 Modelo multipolar

Las secciones eficaces calculadas con el modelo multipolar resultan ser un orden de magnitud mayores que las experimentales cuando se trata de CO y Xe. Lo mismo ocurre en el caso del H₂ cuando se introduce una energía de activación.

Se han obtenido valores de las secciones eficaces experimentales, $\sigma_{\text{exp}}^{\text{prom}}$, similares para colisiones de CD con CO y Xe: 5 y 4 Å^2 , respectivamente. También resultan similares las secciones eficaces promedio, $\sigma_{\text{cf}}^{\text{prom}}$, iguales a 66 y 73 Å^2 para colisiones con CO y Xe, respectivamente. Para colisiones con H₂ (donde el valor experimental es aproximadamente un orden de magnitud menor que para CO) el modelo sólo da un resultado comparativamente bueno cuando se considera una energía de activación de 6 KJ/mol.

6.4.1.1.2 Modelo de Lennard-Jones

Las secciones eficaces de formación del complejo colisional calculadas utilizando el potencial de Lennard-Jones modificado son del mismo orden de magnitud que las secciones eficaces experimentales y, por lo tanto, mucho menores que las obtenidas con el modelo multipolar.

Al igual que en el modelo multipolar, en el caso del CD con CO y con Xe las secciones eficaces promedio calculadas con el potencial de Lennard-Jones tienen valores próximos ($\sigma_{cf} = 9$ y 7 \AA^2 , respectivamente) igual que ocurre con los resultados experimentales ($\sigma_{exp}^{prom} = 5$ y 4 \AA^2 , respectivamente). Asimismo el modelo predice una fuerte disminución de la sección eficaz con H_2 . Sin embargo, las secciones eficaces obtenidas mediante el modelo de Lennard-Jones son muy sensibles a la elección de los parámetros del potencial ϵ y σ . En la **Tabla 6.20** se puede ver como al aumentar la profundidad del pozo del CH, tomando ϵ^* , la sección eficaz aumenta en un factor entre 2 y 3 respecto a la obtenida con ϵ (para las definiciones de ϵ y ϵ^* véase **6.3.2**). Por lo tanto, sería necesario disponer de valores precisos de dichos parámetros para obtener secciones eficaces de formación del complejo más fiables.

6.4.1.2 Probabilidad de la desactivación

En un proceso colisional entre una molécula excitada AB^* y un “desactivador” Q se suele interpretar el cociente $P = \sigma_q / \sigma_{cf}$ como la probabilidad de que la colisión sea efectiva; esto es, que se produzca la desactivación una vez formado el complejo de colisión $[ABQ]$ (recuérdese que σ_q denota la sección eficaz experimental de desaparición de la molécula AB^* y σ_{cf} la sección eficaz de formación del complejo de colisión, $[ABQ]$). $1-P$ es la probabilidad de que la colisión sea inefectiva, es decir, el complejo se separa finalmente en las especies iniciales $AB^* + Q$.

En el caso de que la colisión sea efectiva, la desaparición de la molécula excitada puede ocurrir por varios caminos:

$\text{AB}^* + \text{Q} \leftrightarrow [\text{ABQ}] \rightarrow \text{AB} + \text{Q}$ (con AB en el estado fundamental o en estados excitados más bajos que el de partida)

$\text{AB}^* + \text{Q} \leftrightarrow [\text{ABQ}] \rightarrow \text{productos de reacción}$

Por ejemplo, en el caso de $\text{CH}(A^2\Delta)$ el proceso de colisión puede generar como producto final $\text{CH}(X^2\Pi)$, o dar lugar a la formación de CH_2 o CH_3 (en el caso de colisiones con H_2), o conducir a la formación de $\text{CH}(a^4\Sigma)$ (aunque ésta última vía es más improbable ya que implica la no-conservación del “spin”). La probabilidad de desaparición de una molécula excitada será mayor cuantos más caminos energéticamente favorables existan.

A continuación se comparan los resultados obtenidos en este trabajo con otros resultados publicados en la literatura.

6.4.1.2.1 Modelo multipolar

Para situar los resultados obtenidos en este trabajo en el conjunto de estudios realizados acerca de la desactivación electrónica colisional $\text{CH}(A^2\Delta)$, se han recogido los resultados disponibles en la literatura en la **Figura 6.12**. En ella se representa la sección eficaz experimental de desactivación electrónica frente a la sección eficaz de formación del complejo de colisión calculada mediante el modelo multipolar. La dispersión de los datos es grande, esto indica que la probabilidad $P = \sigma_q / \sigma_{cf}$ de que una vez formado el complejo de colisión se produzca la desactivación depende en gran medida de la naturaleza del gas que actúa como desactivador. Se observa que en hidrocarburos y alcoholes la probabilidad es cerca de un orden de magnitud superior a la obtenida para CO , O_2 , Xe e H_2 . En los primeros, la participación de caminos reactivos energéticamente favorables contribuye a la probabilidad de desaparición del $\text{CH}(A)$ una vez formado el complejo de colisión, mientras que en los segundos la principal contribución parece proceder del acoplamiento entre estados electrónicos.

La probabilidad de desactivación del radical $\text{CH}(A^2\Delta)$ obtenida en este trabajo mediante el modelo multipolar puede compararse con los valores que se han obtenido para otras moléculas diatómicas con momentos dipolares similares, como el OH. Con CO como gas desactivador se ha obtenido una probabilidad, $P = \sigma_q/\sigma_{cf}$, del orden de 0.07 que resulta pequeña si se compara, por ejemplo, con la probabilidad de desactivación electrónica estimada en colisiones de OH con CO y otros gases que es del orden de 0.4 [Fa83].

En el caso del Xe, la probabilidad según el modelo multipolar es aún más baja ($P=0.034$) pero, en este caso es del mismo orden que la calculada en el caso del OH con varios gases inertes y con N_2 ($P<0.1$) en [Ke91]; es similar también a las probabilidades de desactivación de $\text{CH}(A^2\Delta)$ por O_2 calculadas por varios autores y resumidas en [Ch98].

En cuanto a la desactivación de $\text{CH}(A^2\Delta)$ por H_2 , se ha indicado anteriormente que la probabilidad obtenida en este trabajo cuando se añade una energía de activación al potencial multipolar ($P=0.125$) es similar a la probabilidad obtenida para el mismo sistema en [He95b] en el rango de temperaturas de 240 a 1000K ($P=0.14$).

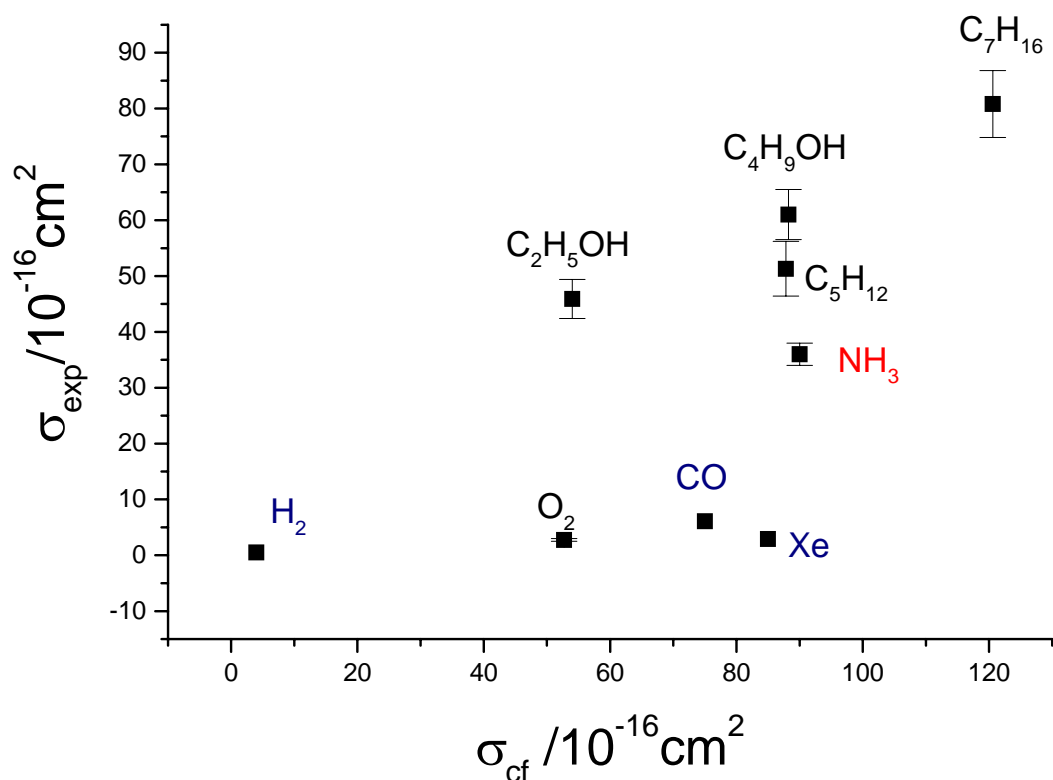


Figura 6.12 Sección eficaz experimental de desactivación electrónica de $CH(A^2\Delta)$ por distintos colisionantes frente a la sección eficaz de formación del complejo de colisión calculada mediante el modelo multipolar. Resultados para CO , H_2 y Xe en este trabajo; para hidrocarburos y alcoholes de [Ch98]; para NH_3 de [He95a].

6.4.1.2.2 Modelo de Lennard-Jones

En la **Figura 6.13** se ha representado la sección eficaz experimental de desactivación de los radicales CD y CH frente a la sección eficaz de formación del complejo de colisión calculada con el modelo de Lennard-Jones. En el caso del CD se obtiene un buen ajuste lineal aunque sólo se dispone de tres puntos. Suponiendo que P es independiente del gas desactivador podemos obtener su valor a partir de la pendiente de la recta de regresión lineal. En el caso del CD resulta $P = 0.550 \pm 0.015$.

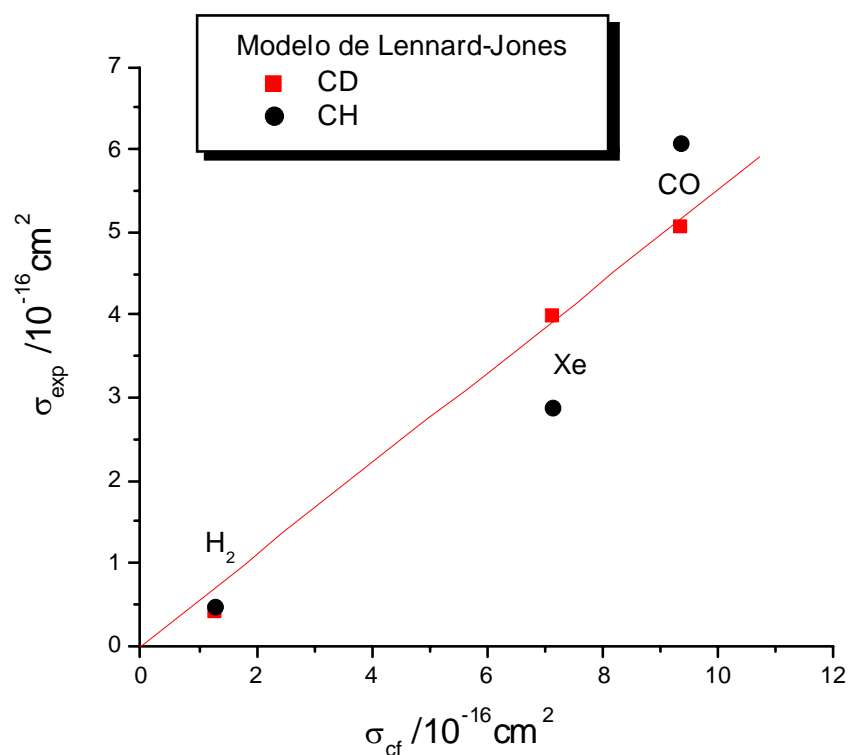


Figura 6.13 Sección eficaz experimental de desactivación electrónica de CH y CD en el estado electrónico $A^2\Delta$ por colisiones con CO, Xe y H₂ frente a la sección eficaz de formación del complejo de colisión calculada mediante el modelo de Lennard-Jones. La sección eficaz experimental de desactivación de CD por H₂ se ha tomado de [Ma97]. La recta es un ajuste por mínimos cuadrados, constreñido a pasar por el origen y que incluye sólo los resultados relativos al CD.

6.4.1.3 Influencia de la rotación

A continuación se analiza la información que proporciona el modelo multipolar acerca de la influencia de la rotación en la sección eficaz de formación del complejo de colisión.

En la **Tabla 6.21** se compara el cociente $\Gamma_{cal} = \sigma_{cf}^{max} / \sigma_{cf}^{prom}$ con $\Gamma_{exp} = \sigma_q(N_{min}) / \sigma_q(N_{max})$ en el caso del CH. Un valor de $\Gamma_{exp} / \Gamma_{cal} \approx 1$ indicaría que la anisotropía del potencial utilizado en este modelo describe razonablemente bien la dependencia rotacional del proceso de desactivación electrónica. Para el CD se hace lo mismo en la **Tabla 6.22**.

Tanto en el caso del CH como en el del CD se han obtenido valores mayores que 1 cuando el colisionante es CO o Xe, y menores que 1 cuando el gas desactivador es H₂. El resultado obtenido en el caso del H₂ no es sorprendente ya el comportamiento experimental observado contradice los resultados que predice el modelo multipolar acerca de la dependencia de la sección eficaz. No hay diferencias en el valor de $\Gamma_{\text{exp}}/\Gamma_{\text{cal}}$ cuando se añade la energía de activación, ya que esta sólo influye en el comportamiento de la sección eficaz frente a la temperatura. Por otro lado, en el caso del CO y del Xe la discrepancia entre el valor obtenido para $\Gamma_{\text{exp}}/\Gamma_{\text{cal}}$ podría ser incluso mayor teniendo en cuenta que el valor de Γ_{exp} debe considerarse sólo como un límite inferior ya la sección eficaz podría seguir disminuyendo para niveles rotacionales con número N mayor del máximo aquí estudiado. En el caso de CO este resultado indica que los términos anisótropos del potencial de interacción deben tener una contribución más importante que la considerada por el potencial multipolar.

Tabla 6.21 Comparación del cambio calculado producido en la sección eficaz de desactivación electrónica del CH(A) debido a la rotación con el cambio encontrado experimentalmente.

Q	CH(A)		
	Γ_{cal}^a	Γ_{exp}^b	$\Gamma_{\text{exp}}/\Gamma_{\text{cal}}$
CO	1.6	4.6	2.9
Xe	1.0	2.2	2.2
H ₂	1.2	0.2	0.17

$$^a \Gamma_{\text{cal}} = \sigma_{\text{cf}}^{\text{max}} / \sigma_{\text{cf}}^{\text{prom}}$$

$$^b \Gamma_{\text{exp}} = \sigma_{\text{q}}(N_{\text{min}}) / \sigma_{\text{q}}(N_{\text{max}}).$$

Tabla 6.22 Comparación del cambio calculado producido en la sección eficaz de desactivación electrónica del CD(A) debido a la rotación con el cambio encontrado experimentalmente.

Q	CD(A)		
	$\Gamma_{\text{cal}}^{\text{a}}$	$\Gamma_{\text{exp}}^{\text{b}}$	$\Gamma_{\text{exp}}/\Gamma_{\text{cal}}$
CO	1.6	2.1	1.3
Xe	1.0	1.15	1.15
H ₂	1.2	0.2	0.17

^a $\Gamma_{\text{cal}} = \sigma_{\text{cf}}^{\text{max}}/\sigma_{\text{cf}}^{\text{prom}}$
^b $\Gamma_{\text{exp}} = \sigma_{\text{q}}(N_{\text{min}})/\sigma_{\text{q}}(N_{\text{max}})$.

6.4.1.4 Efectos isotópicos

En este apartado se discute la dependencia con la sustitución isotópica de la desactivación colisional del estado $A^2\Delta$ del radical metilideno.

Los resultados experimentales muestran que, cualitativamente, las especies protonada y deuterada se comportan de forma similar respecto a la rotación: las secciones eficaces aumentan con el número cuántico rotacional N cuando el desactivador es H₂, disminuyen cuando se trata de CO, y en el caso de Xe aparece un comportamiento complejo. Asimismo, las constantes de velocidad a una energía rotacional dada toman valores próximos para ambas especies isotópicas.

Respecto a las secciones eficaces promediadas, la relación entre las constantes de velocidad promediadas de la especie protonada y deuterada es $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.22$, 1.12 para CO y H₂, respectivamente; mientras que para Xe, la relación inversa $k_{\text{D}}/k_{\text{H}}$ toma el valor 1.38. Reacciones con alta dependencia con la sustitución isotópica [Al02] se caracterizan por una relación entre las constantes de la especie deuterada y la protonada significativamente mayor que la unidad, mientras que valores en el rango 1.005-1.252 son característicos de efectos isotópicos débiles [Be02].

Por otro lado, el comportamiento observado en la desactivación colisional del radical metilideno es compatible con un potencial de interacción invariante respecto a la sustitución isotópica (como ocurre con los potenciales multipolares). En ese caso, un mecanismo para introducir las pequeñas diferencias observadas entre CH y CD podría ser la presencia de estados resonantes entre el estado de partida y el conjunto de niveles rovibracionales del estado fundamental; esto afectaría a la probabilidad de desactivación una vez formado el complejo de colisión que estaría favorecida en el caso de que hubiera dichos estados casi resonantes con el de partida. El mayor efecto observado en el caso del Xe podría indicar efectos resonantes en la desactivación del complejo de colisión implicando la participación de estados de distinta multiplicidad al de partida.

6.4.2 Conclusiones

La diferente dependencia rotacional de las secciones eficaces encontrada para cada uno de los desactivadores estudiados en este trabajo, indica la presencia de tres mecanismos diferentes de desactivación. La dependencia rotacional en el caso de la desactivación por CO es consistente con la existencia de un potencial de interacción atractivo. La sección eficaz calculada mediante el modelo multipolar está de acuerdo con los resultados experimentales de otros hidruros diatómicos como $\text{OH}(A^2\Sigma^-)$ y $\text{NH}(A^3\Pi)$. Sin embargo, como se ha indicado anteriormente en la **Tabla 6.21**, al comparar los valores calculados con los resultados experimentales obtenidos en este trabajo se encuentra que el cálculo mediante el modelo multipolar conduce a $\sigma_{\text{cf}}^{\text{max}}/\sigma_{\text{cf}}^{\text{prom}}=1.6$, significativamente menor que $\sigma_{\text{q}}(N_{\text{min}})/\sigma_{\text{q}}(N_{\text{max}})=4.6$.

Secciones eficaces decrecientes al aumentar el número rotacional pueden obtenerse en mecanismos de desactivación colisional que ocurren por medio de un complejo intermedio fuertemente ligado [Qu75]. La desactivación colisional del estado electrónico excitado más bajo del metilideno, $a^4\Sigma^-$, (situado a 5844 cm^{-1} sobre el estado fundamental) por CO parece ocurrir a través de la formación del radical estable CHCO como complejo intermedio [Ya96, Me96]: las dos moléculas, aproximándose a lo largo de la superficie de energía potencial del $\text{CHCO}(a^4A'')$ encuentran una pequeña barrera, seguida de un pozo en el que quedaría atrapado temporalmente el CHCO. Finalmente un cruce entre las superficies de potencial $a^4A'' \rightarrow X^2A''$ da como resultado la

formación de CHCO en el estado fundamental con un alto grado de excitación vibracional, que se disocia rápidamente en $\text{CH}(X^2\Pi)+\text{CO}$. Cálculos *ab initio* han proporcionado información acerca de la geometría y de la profundidad del pozo del complejo intermedio correspondiente y sobre la localización de la superficie de intersección con el estado más bajo $X^2\Pi$ [Ya96]. Se necesitarían cálculos similares para el estado superior $A^2\Delta$ con el fin de asegurar la participación del mecanismo mencionado arriba y para dilucidar la posible participación del estado fundamental o de estados excitados del radical CHCO como intermediarios.

El aumento de las secciones eficaces al aumentar la energía rotacional observado en la desactivación por H_2 es compatible con la presencia de una barrera en la superficie de energía potencial, como predicen los cálculos teóricos [Ve90] y como evidencia la dependencia de las constantes de velocidad con la temperatura ([He95b], [Ch98]). La presencia de una barrera podría proporcionar también una explicación para los pequeños valores de las constantes de velocidad medidas en este trabajo para la desactivación del metilideno excitado, más de un orden de magnitud más lentas que para otros hidruros excitados con el mismo desactivador [Co85].

La desactivación por Xe muestra una compleja dependencia con el nivel rotacional que sugiere que los estados rotacionales con bajo y alto número cuántico “muestran” regiones distintas del potencial de interacción. En este caso, la contribución a las secciones eficaces de desactivación de las regiones de interacción de corto o largo alcance de la superficie de energía potencial podrían depender de distinta forma del estado rotacional del CH. La participación de acoplamiento entre diferentes estados electrónicos del radical podría también representar un papel. El análisis de los datos obtenidos para distribuciones de población termalizadas indican que el Xe es un desactivador de los estados $A^2\Delta$ y $B^2\Sigma^-$ varios órdenes de magnitud más rápido que el Ar, y varias veces más eficiente que el H_2 . Esto podría indicar que la presencia del átomo pesado hace aumentar las constantes de velocidad debido a un cruce entre sistemas que involucra el estado energéticamente inferior $a^4\Sigma^-$. Tal mecanismo sería también compatible con secciones eficaces con dependencia compleja del nivel rotacional según que dichos niveles se encuentren próximos a resonancias.

7. Conclusiones

1. Se ha estudiado la transferencia de energía rotacional en el estado $A^2\Delta$ del radical metilideno deuterado, CD, por Ar. Los resultados experimentales son compatibles con un conjunto de constantes de relajación rotacional que responden al modelo exponencial de salto en el que la constante de cada nivel rotacional depende exponencialmente de la cantidad de energía rotacional cedida o ganada en la colisión.
2. Se han determinado experimentalmente las constantes de desactivación por Xe de los niveles vibracionales $v=0$ y 2 del estado A del metilideno obteniéndose que la desactivación es independiente de la excitación vibracional.
3. Se han determinado experimentalmente las constantes de desactivación por Xe de metilideno en los niveles vibracionales $v=0$ y 1 del estado electrónico excitado B, obteniéndose que las constantes de desactivación son muy cercanas a las obtenidas para el estado A, mostrando una pequeña tendencia a incrementarse con la excitación vibracional.
4. Se han medido experimentalmente las constantes de desactivación electrónica de distintos niveles rotacionales del metilideno por colisiones con Xe, CO e H_2 y del radical deuterado frente a Xe y CO. La sección eficaz experimental de desactivación colisional del radical metilideno en el estado electrónico $A^2\Delta, v=0$ por CO decrece al aumentar la energía rotacional. Dicha dependencia es consistente con la existencia de un potencial al que contribuyen interacciones atractivas multipolares de largo alcance. Frente a H_2 las secciones eficaces aumentan al incrementarse la energía rotacional. Esta dependencia es compatible con la presencia de una barrera en la superficie de energía potencial. La desactivación por Xe muestra una compleja dependencia con el número cuántico rotacional: la sección eficaz experimental toma valores crecientes para los niveles con energía por debajo de 1000 cm^{-1} y decrece para los niveles rotacionales altos reflejando un mecanismo de interacción más complejo que el proporcionado por el modelo de potencial multipolar.
5. Las probabilidades de desactivación del radical CH/D($A^2\Delta$) por CO, Xe e H_2 , $P = \sigma_q/\sigma_{cf}$ (obtenidas como el cociente entre las secciones eficaces experimentales, promediadas rotacionalmente y las secciones eficaces de formación del complejo de colisión, proporcionadas por el modelo de

potencial multipolar), son un orden de magnitud más lentas que las reportadas para pares de colisión alcoholes e hidrocarburos. Esto indica que en el caso de los sistemas estudiados en este trabajo la principal contribución a la desaparición del hidruro excitado, tras la formación del complejo de colisión, es debida a acoplamiento electrónico.

6. Para el sistema $\text{CH/D(A)} + \text{CO}$, $\sigma_q(N_{\min})/\sigma_q(N_{\max})$ (cociente entre secciones eficaces experimentales obtenidas respectivamente para los niveles rotacionales mínimo y máximo) es mayor que $\sigma_{\text{cf}}^{\max}/\sigma_{\text{cf}}^{\text{prom}}$ (cociente entre las secciones eficaces obtenidas por modelo de potencial multipolar respectivamente para la orientación más favorable y la promediada sobre todas las orientaciones). Este resultado indica que los términos anisótropos del potencial de interacción deben tener una contribución más importante que la considerada por el potencial multipolar.
7. La comparación entre las secciones eficaces experimentales de metilideno protonado y deuterado indica que los efectos isotópicos son muy débiles para los colisionantes CO e H_2 lo cual es compatible con un potencial de interacción invariante respecto a la sustitución isotópica (como son los potenciales multipolares).

Apéndice A: Cálculo de la sección eficaz

A.1 Dinámica de la colisión

Si se considera el sistema centro de masas, la fuerza entre las moléculas colisionantes depende sólo de la separación relativa, r , entre ellas. Normalmente no hay fuerzas externas actuando sobre el sistema y, por tanto, el movimiento del centro de masa no es perturbado y su energía cinética es constante durante la colisión. Entonces, se puede sustraer esta constante y trabajar con el resto, que es la energía cinética del movimiento relativo, T :

$$T = \frac{1}{2} \mu v^2,$$

Expresión A. 1

de modo que:

$$E = T + V(r) = \text{constante}$$

Expresión A. 2

A medida que se acercan las partículas cambia su energía cinética relativa, T , pero la energía total de colisión se conserva. Esta energía total constante es igual a la energía cinética relativa a una distancia de separación suficientemente grande para que las fuerzas sean despreciables ($V(r) \cong 0$). Por otro lado, el movimiento relativo de dos partículas bajo la influencia de una fuerza que depende sólo de su separación mutua, está confinado a un plano. Por tanto, es suficiente usar dos coordenadas para especificar el movimiento relativo: el vector de posición \mathbf{r} puede determinarse mediante su longitud, r , y su orientación con respecto a una dirección fija, Ψ . De esta manera, llamando $r' = \frac{dr}{dt}$ y $\psi' = \frac{d\Psi}{dt}$, la energía cinética relativa se puede escribir de la siguiente forma:

$$T = \frac{1}{2} \mu (\mathbf{r}')^2 = \frac{1}{2} \mu \left\{ (r')^2 + r^2 (\Psi')^2 \right\}$$

Expresión A. 3

A partir de la conservación del momento angular, se puede expresar Ψ' en función del llamado parámetro de impacto, b , que es la distancia de máxima aproximación de las moléculas en ausencia de interacción:

$$\Psi' = \frac{b \cdot v}{r^2}$$

Expresión A. 4

siendo v la velocidad relativa a distancia suficientemente grande para que las fuerzas sean despreciables.

Sustituyendo la **Expresión A. 4** en la **Expresión A. 3**, se obtiene:

$$T = \frac{1}{2} \mu \left\{ (r')^2 + v^2 \frac{b^2}{r^2} \right\} = \frac{1}{2} \mu (r')^2 + \frac{Eb^2}{r^2}$$

Expresión A. 5

Con frecuencia, es conveniente considerar la energía centrífuga y la energía potencial juntas, como un “potencial efectivo”

$$V_{ef}(r) = V(r) + \frac{Eb^2}{r^2}$$

Expresión A. 6

de manera que:

$$E = \frac{1}{2} \mu (r')^2 + V_{ef}(r)$$

Expresión A. 7

La energía centrífuga actúa como una contribución repulsiva al $V_{ef}(r)$, con frecuencia llamada barrera centrífuga, que pone un límite a la aproximación de las partículas colisionantes. A medida que las partículas se aproximan, su energía centrífuga (debida a la rotación del vector de separación relativa \mathbf{r}), $\frac{Eb^2}{r^2}$ aumenta. Puesto que la energía total se conserva, este incremento es a expensas de la energía potencial y cinética radial.

A.2 Formación del complejo de colisión

Si las moléculas colisionantes tienen suficiente energía traslacional para superar la barrera de energía y alcanzar la región donde se producen la formación del complejo de colisión, podrán tener lugar los procesos de desactivación o de reacción química. En el caso de una reacción sin “umbral” de energía, la única barrera al movimiento de aproximación de los reactantes es la barrera centrífuga. Para una cierta energía, E , y un parámetro de impacto, b , la región de largo alcance del potencial efectivo compuesta por la energía centrífuga y la suma de las interacciones multipolares tiene un máximo local en algún punto $r=r_0$, donde r_0 es, en general, una función de E y b . Este máximo es debido a la influencia combinada de la repulsión centrífuga y la parte atractiva de $V(r)$. Por tanto, el criterio para que la reacción ocurra es que las moléculas alcancen $r=r_0$ con energía cinética suficiente para que puedan entrar en la zona de reacción, es decir:

$$\frac{1}{2} \mu (r')^2_{r=r_0} = \left[E - V(r_0) - \frac{Eb^2}{r_0^2} \right] \geq 0$$

Expresión A. 8

Por otro lado, para cada energía de colisión, E , existirá un valor del parámetro de impacto, b_0 , donde el máximo del potencial efectivo sea igual a E . Para $b < b_0$, la barrera es menor que E y el par colisionante puede formar el complejo de colisión que, al menos brevemente, queda atrapado al otro lado de la barrera. Para $b > b_0$, la barrera es mayor que E y el par no puede superarla, es decir, no puede acercarse a una distancia menor que r_0 y formar el complejo. Así pues, $b_0(E)$ es la máxima separación a la que se puede formar el complejo siendo E la energía de la colisión y se determina como solución de la ecuación:

$$\left[E - V(r_0) - \frac{Eb_0^2}{r_0^2} \right] = 0$$

Expresión A. 9

Es decir, el máximo valor del parámetro de impacto, b_0 , es aquel en el que:

$$E = V_{ef}(r_0, b_0)$$

Expresión A. 10

donde E es la energía de la colisión y r_0 la distancia relativa donde se alcanza el máximo del potencial efectivo $V_{ef}(r)$

Si además de la barrera centrífuga existe un umbral de energía (o energía de activación), E_a , entonces basta con modificar la condición para que la reacción se produzca quedando como sigue:

$$\frac{1}{2} \mu(r')_{r=r_0} = \left[E - V(r_0) - \frac{Eb^2}{r_0^2} - E_a \right] \geq 0$$

Expresión A. 11

A.3 Cálculo de la sección eficaz de formación del complejo

El valor del parámetro de impacto que satisface $E = V_{ef}(r_0, b_0)$ define la sección eficaz de colisión clásica:

$$\sigma_{cf} = \pi b_0^2(E)$$

Expresión A. 12

donde σ_{cf} se define como la sección eficaz de formación del complejo.

Para comparar con los datos experimentales hay que integrar la sección eficaz considerando todas las posibles energías de colisión, E, a una cierta temperatura T:

$$\sigma_{cf}(T) = (k_b T)^{-2} \int_0^{\infty} \sigma_{cf}(E) E \exp(-E/k_b T) dE$$

Expresión A. 13

Se trata entonces de determinar para una energía de colisión determinada, E, dónde se encuentra el máximo de potencial y cuál es el parámetro de impacto máximo. En principio, r_0 se determina resolviendo la ecuación:

$$\left(\frac{dV_{ef}(r)}{dr} \right)_{r=r_0} = 0$$

Expresión A. 14

En el caso de un solo término atractivo es posible encontrar soluciones analíticas, pero para un potencial con más de un término multipolar el cálculo es demasiado complejo, así que se ha optado por un método de aproximación numérica. Para una energía dada, E, se elige un valor pequeño del parámetro de impacto, b, y una distancia

de separación inicial del par colisionante. Se calcula $V_{ef}(r)$ disminuyendo el valor de la distancia relativa, r , hasta que se encuentra el máximo en $r=r_0$, el valor $V_{ef}(r_0)$ se compara con la energía. Se incrementa el valor del parámetro de impacto b y se repite el proceso hasta que $V_{ef}(r_0)=E$; el valor correspondiente de b es el parámetro de impacto máximo, b_0 , para esa energía. El proceso se repite incrementando E , y el conjunto resultante de pares (E, b_0) se utiliza para obtener $\sigma_{cf}(T)$ mediante la integración numérica de la **Expresión A. 13**.

Apéndice B: Programa de cálculo

B.1 Descripción del programa

Para efectuar el cálculo de la sección eficaz se ha elaborado un programa en lenguaje C que se describe a continuación, y cuyos diagramas de flujo se muestran en **Figura B. 1** a **Figura B. 5**. El programa comienza con una función principal, **Main()** que permite salir del programa o acceder a la función **Menu()** que, a su vez, presenta varias opciones: la introducción del nombre del fichero de resultados mediante la función **Nombre()**; la introducción de los datos necesarios para el cálculo como son los momentos dipolares y cuadrupolares, las polarizabilidades, los potenciales de ionización, etc., a través de la función **Datos()**; y finalmente el cálculo de la sección eficaz mediante la función **Seccion()**.

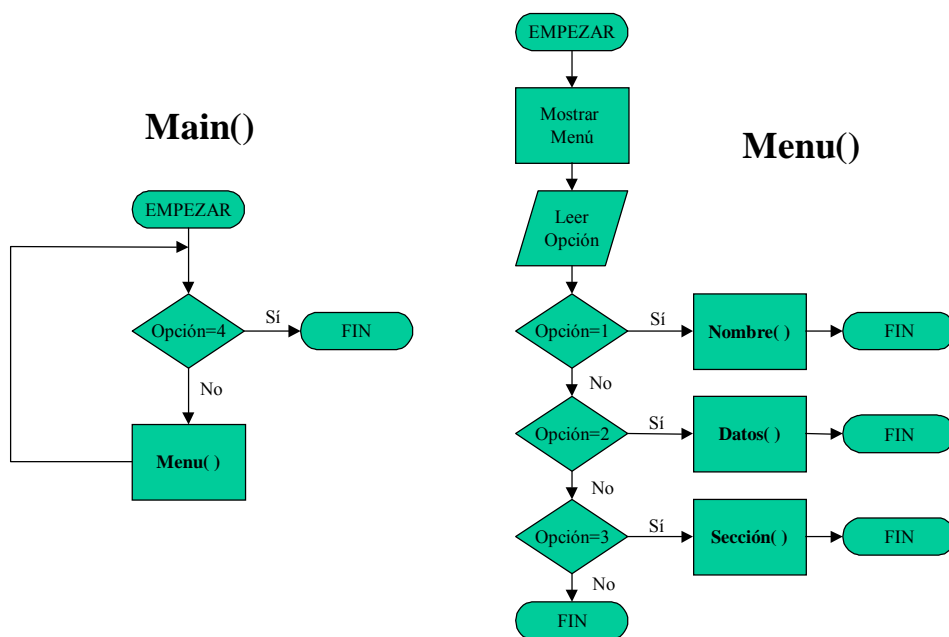
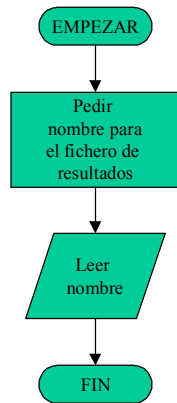


Figura B. 1. Diagrama de flujo del programa de cálculo de la sección eficaz. Funciones *Main()* y *Menu()*.

La función **Seccion()** calcula la sección eficaz de formación del complejo, σ_{cf} , para todas las orientaciones posibles del par de colisión, y para ello genera dos tipos de ficheros: uno en el que se almacenan los resultados finales (fichero de resultados F2) y un conjunto de ficheros auxiliares (fichero nombre F1), tantos como orientaciones posibles. En el fichero de resultados escribe el valor de σ_{cf} (**Expresión A. 13**) y la orientación a la que corresponde, mientras que en cada uno de los ficheros auxiliares se escriben los pares de energías de colisión, E1, y parámetro de impacto, b, para los cuales la energía de la colisión coincide con el máximo del potencial efectivo. La propia función va construyendo sus nombres a partir de la orientación a la que corresponden. El proceso es el siguiente:

1. La función **Seccion()** selecciona una orientación determinada y recurre a la función llamada **Max_Pot()**.
2. La función **Max_Pot()** determina, para cada par de valores de la energía de colisión y del parámetro de impacto, si dicha energía coincide con el máximo del potencial efectivo. En caso afirmativo devuelve E1 y b, que se escriben en el fichero auxiliar correspondiente. Este proceso se repite hasta recorrer todos los pares de valores de la energía de colisión y del parámetro de impacto.
3. La existencia de un máximo en el potencial efectivo se determina analizando si se produce un cambio de signo en la pendiente de las dos secantes que se podrían trazar en la gráfica del potencial efectivo utilizando tres puntos "consecutivos" de su dominio: esto es, entre $r[0]$ y $r[1]$, y entre $r[1]$ y $r[2]$; donde $r[i+1]= r[i]+$ incremento de r (r es la distancia intermolecular); para ello utiliza la función **Potencial()**.
4. La función **Potencial()** evalúa el potencial efectivo en los puntos que le indica la función **Max_Pot()**.
5. Una vez completado cada fichero auxiliar F1, la función **Seccion()** llama a la función **Integral()** que calcula σ_{cf} según la **Expresión A. 13** y devuelve el resultado para que se guarde en el fichero F2 junto con la orientación a la que corresponde.
6. La función **Seccion()** selecciona otra orientación y repite los pasos anteriores. Cuando se recorren todas, el programa retorna a la función **Menu()**.

Nombre()



Datos()

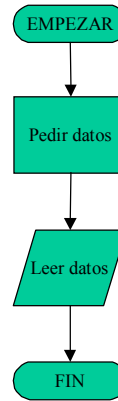


Figura B. 2. Diagrama de flujo del programa de cálculo de la sección eficaz. Funciones Nombre() y Datos().

Sección()

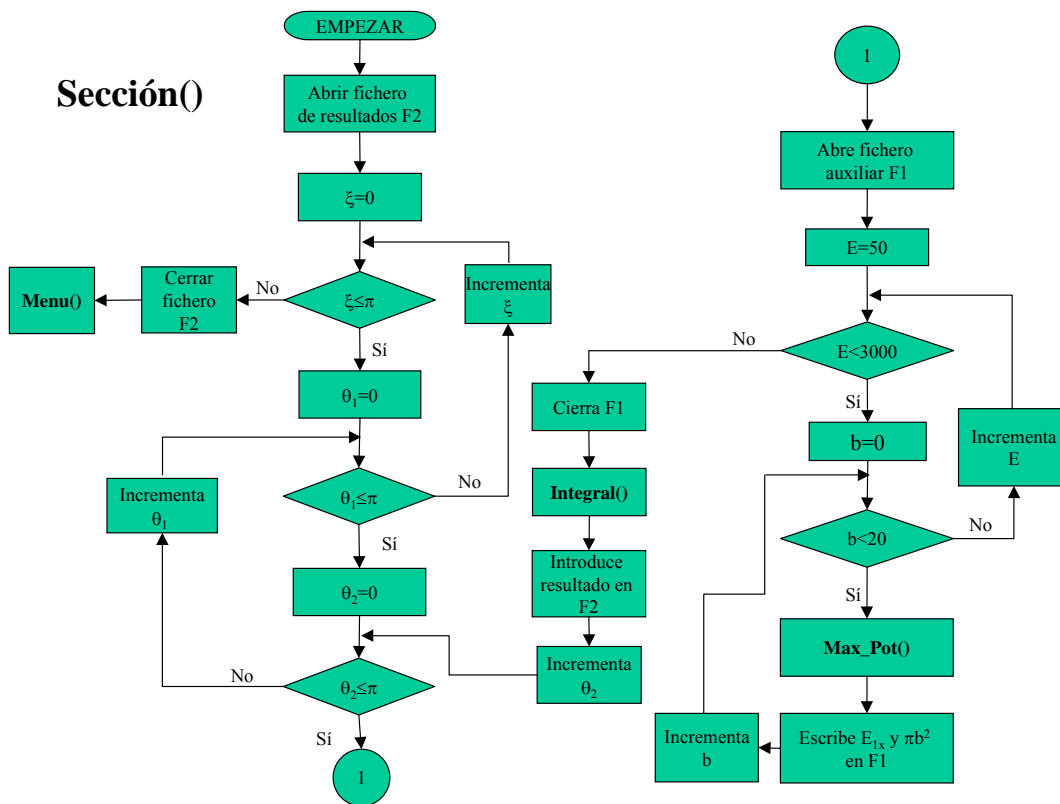


Figura B. 3. Diagrama de flujo del programa de cálculo de la sección eficaz. Función Sección().

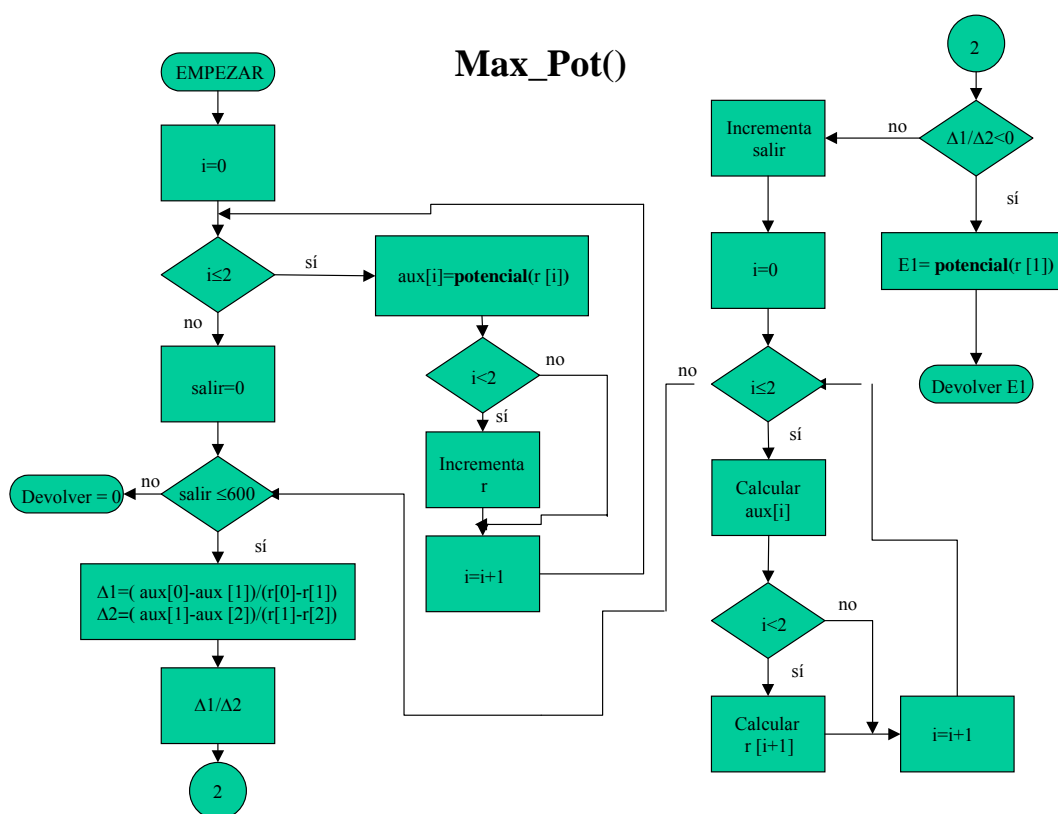


Figura B. 4. Diagrama de flujo del programa de cálculo de la sección eficaz. Función Max_Pot().

B.2 Parámetros del cálculo

El rango de variación de las variables que intervienen se detalla a continuación: Los ángulos θ_1, θ_2 y ξ se han variado entre 0 y π cada 0.2 radianes para obtener la sección eficaz de formación del complejo en las posibles orientaciones relativas. Las moléculas se han acercado desde una distancia inicial entre los centros de masa de las moléculas, r , igual a 10 \AA disminuyendo r cada 0.1 \AA . Como al aumentar la energía traslacional la distancia a la que se forma el complejo de colisión es cada vez menor se ha fijado la separación mínima de las moléculas aproximadamente como la suma de las distancias interatómicas de los colisionantes [Ch98]. El parámetro de impacto, b , se ha variado entre 0 y 20 \AA con incrementos de 0.1 \AA . La integración sobre los valores de las secciones eficaces obtenidas a cada energía (**Expresión A. 13**) se ha realizado en el caso del potencial multipolar en el rango de 50 a 3000 K, con un paso de integración de 100 K; en el caso del potencial de Lennard-Jones, la integración se ha realizado entre 10

y 300 K con un paso de integración de 1 K. Los límites de integración se han elegido teniendo en cuenta el rango de energías dónde la sección eficaz es apreciable. Para la elección del paso de integración se ha buscado el compromiso entre la convergencia de la integral y la economía del tiempo empleado en el cálculo.

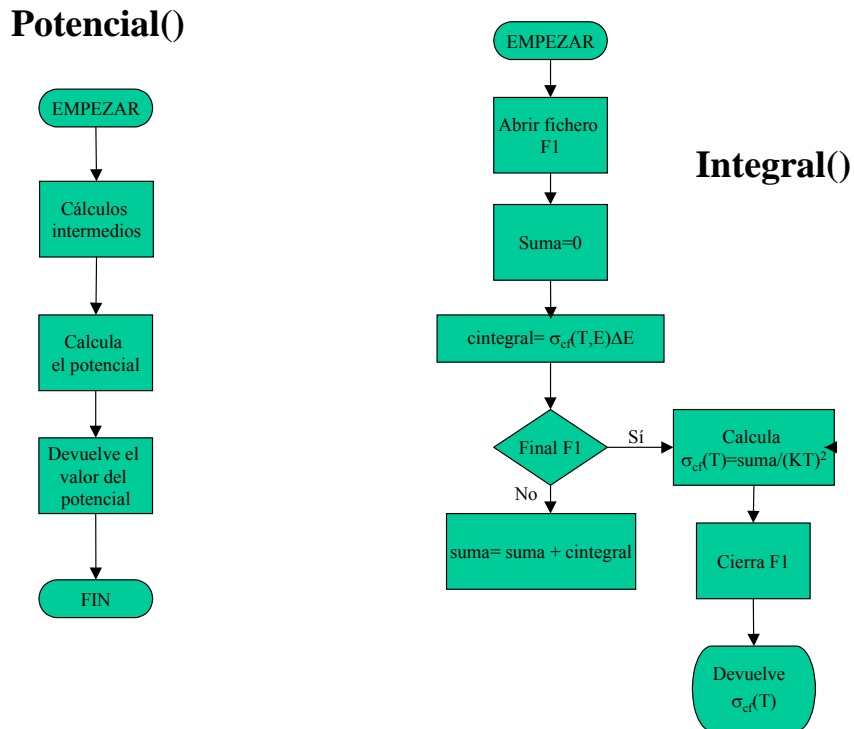


Figura B. 5. Diagrama de flujo del programa de cálculo de la sección eficaz. Funciones Potencial() e Integral().

REFERENCIAS

- [Ab72] *Handbook of Mathematical Functions*, M. Abramovitz; I.A. Stegun. National Bureau of Standards Monograph 55; U.S Government Printing Office: Washington, DC, 1972; pp 374-379 y 417-429.
- [Ab99a] “*State-resolved collisional energy transfer in highly excited NO₂. I. Cross sections and propensities for J, K and m_j changing collisions*”, B. Abel, N. Lange, F. Reiche y J. Troe, *J. Chem. Phys.* 110(1999), 1389.
- [Ab99b] “*State-resolved collisional energy transfer in highly excited NO₂. II. Vibrational energy transfer in the presence of strong chemical interaction*”, B. Abel, N. Lange, F. Reiche y J. Troe, *J. Chem. Phys.* 110(1999), 1404.
- [Al96] “*Collisional removal of CD(A²Δ, B²Σ and C²Σ⁺) by deuterated ketene*”, A. Alonso, M. Ponz y M. Martín, *Chem. Phys. Lett.* 258(1996), 465.
- [Al02] “*A gas-phase kinetic study of the sylene addition reaction SiH₂+C₂D₄ as a function of temperature and pressure: isotope effects and mechanistic complexities*”, N. Al-Rubaiey, R. Becerra y R. Walsh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4(2002), 5072.
- [Ba74] “*Analysis of the intensity distribution in the rotational structure of the electronic spectra of diatomic molecules by computer simulation*”, R.C. Baas y C.I.M. Beenakker, *Comp. Phys. Comm.* 8(1974), 236.
- [Ba89] “*Lifetimes measurements of GeH and CH in the A²Δ, v’=0 state by laser-induced fluorescence*”, W. Bauer, B. Engelhardt, P. Wiesen y K. H. Becker, *Chem. Phys. Lett.* 158(1989), 321.
- [Ba97] “*Collisional quenching of OH(A²Σ⁺, v’=0) by N₂, O₂ and CO₂ between 204 and 294 K. Implications for atmospheric measurements of OH by laser-induced fluorescence*”, A. E. Bailey, D. E. Heard, P.H. Paul y M. J. Pilling, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* (1997), 2915.

- [Ba99] “Collisional quenching of $OH(A^2\Sigma^+, v'=0)$ by H_2O between 211 and 294 K and the development of a unified model for quenching”, A.E. Bailey, D. H. Heard, D.A. Henderson y P.H. Paul, Chem. Phys. Lett. 302(1999), 132.
- [Be89] “Measurements of the $CH(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi)$ Chemiluminiscence in the $C_2H_2 + O$ D Flame and Quenching Rate Constant for Different Reactants at 297 K”, K. H. Becker y P. Wiesen, Z. Phys. Chem. Neue Folge Bd. 161(1989), 131.
- [Be02] “The gas-Phase Reaction of Sylene with Acetaldehyde. 2.. Theoretical Calculations of Isotope effects for SiH_2 versus SiD_2 Addition”, R. Becerra, J. P. Cannady y R. Walsh, J. Phys. Chem. A. 106(2002), 11558.
- [Bl99] “Experimental Study of Temperature and CH Radical Location in Partially Premixed CH_4 /Air Coflow Flames”, L.G. Blevins, M.W. Renfro, K.H. Lile, N.M. Laurendeau, y J.P. Gore, Combust. Flame 118(1999), 684.
- [Br88] “Acuchem: a computer program for modelling complex chemical reaction systems”, W. Braun, J.T. Herron y D. Kahaner, Int. J. Chem. Kinet. 20(1988), 51.
- [Br96] “Pressure and temperature dependence of the rate constants for the association reactions of CH radicals with CO and N_2 between 202 and 584 K”, R.A. Brownsword, L.B. Herbert, I.W.M. Smith y D.W.A. Stewart, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 92(1996), 1087.
- [Bu88] “Collisional deactivation rates for $A^2\Sigma^+(v'=1)$ state of OH”, J. Burris, J. J. Butler, T. J. McGee y W. S. Heaps, Chem. Phys. 124(1988), 251.
- [Ch92] “Collisional quenching of $CH(A^2\Delta)$ at 300 K by O_2 , alkane, chloromethane and CS_2 ”, C. Chen, X. Wang, S. Yu, Q. Lu y X. Ma, Chem. Phys. Lett. 197(1992), 286.
- [Ch93] “Time-resolved kinetic studies on quenching of $CH(A^2\Delta)$ and $B^2\Sigma$ by $(CX_3)_2CO$, CF_3COOX , and $CXCl_3$ ($X=H$ or D) and alkane molecules”, C. Chen, Q. Ran, S. Yu, y X. Ma, J. Chem. Phys. 99(1993), 1070.

- [Ch94] "Investigation of the collisional quenching of CH ($A^2\Delta$ and $B^2\Sigma$) by Ar, O₂, CS₂, alcohol, and halomethane molecules", Congxiang Chen, Yue Sheng, Shuqin Yu, y Xingxiao Ma, J. Chem. Phys. 101(7), 1994
- [Ch97] "Kinetics of C₂H Radical Reactions at the temperatures of Interstellar Clouds", D. Chastaing, P.L. James, I.R. Sims y I.W.M. Smith, CLF_Annual Report 1997/98, Science-Laser for Science Facility Programme-Chemistry, 97.
- [Ch98] "Temperature effect on quenching of CH($A^2\Delta$)", C. Chen, F. Wang, Y. Chen, X. Ma, Chem. Phys. 230 (1998), 317.
- [Cl90] "Fast Chemical Reactions: Theory Challenges Experiments", D.C. Clary, Ann. Rev. Phys. Chem. 41(1990), 60.
- [Co84] "Rotational level dependence of electronic quenching of OH($A^2\Sigma^+$, $v=0$)", R. A. Copeland y D. R. Crosley, Chem. Phys. Lett. 107(1984), 295.
- [Co85] "Rotational-level-dependent quenching of OH and OD", R. A. Copeland, M. J. Dyer y D. R. Crosley, J. Chem. Phys. 82(1985), 4022.
- [Co85b] "Temperature-dependent reaction kinetics of NH($a^1\Delta$)", J. W. Cox, H. H. Nelson y J. R. McDonald, Chem. Phys. 96(1985), 175.
- [Co86] "Temperature dependent electronic quenching of OH($A^2\Sigma^+$, $v=0$) between 230 and 310 K", R. A. Copeland y D. R. Crosley, J. Chem. Phys. 84(1986), 3099.
- [Co88] "Vibrational energy transfer and quenching of hydroxyl ($A^2\Sigma^+$, $v'=1$)", R. A. Copeland, M. L. Wise y D. R. Crosley, J. Phys. Chem. 92(1988), 5710.
- [Co93] "Rotational and vibrational energy transfer in CH($A^2\Delta$)", J.L. Cooper y J.C. Whitehead, J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 89(1993), 1287.
- [Co94] "Rotational dependence of the quenching of electronically excited CH($A^2\Delta$) and CH($B^2\Sigma$) produced by laser photolysis of acetone at 193 nm", S. Couris, N. Anastasopoulou y C. Fotakis, Chem. Phys. Lett. 223(1994), 561.

- [Cr88] D. R. Crosley, K. J. Rensberger y R. A. Copeland en *Selectivity in Chemical Reactions*, ed J.C. Whitehead, Kluwer Ac. Publishers, 1988, p.543.
- [Cr89] "Rotational and Translational Effects in Collisions of Electronically Excited Diatomic Hydrides", D. R. Crossley, J. Phys. Chem. 93(1989), 6273.
- [Da65] *Some electrical and optical aspects of molecular behaviour*, M. Davies; Pergamon press: Oxford, 1965
- [Da96] *The Chemical Dynamics and Kinetics of Small Radicals*, P.J. Dagdigian. World Scientific, Singapur, 1996.
- [Di87] "Collisionally Induced Rotational Energy Transfer within the $A^2\Delta$ State of CH" R.N. Dixon, D.P. Newton y H. Rieley, J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 283(1987), 675.
- [Fa83] "Collisional quenching of $A^2\Sigma^+$ OH at elevated temperatures", P.W. Fairchild, G. Smith, y D. R. Crosley, J. Chem. Phys. 79(1983), 1795.
- [Fe71] "Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames", C.P. Fenimore, Proc. Combust. Inst. 13(1971), 373.
- [Ga85] "Energy transfer processes in CH $A^2\Delta$ and $B^2\Sigma$ in an atmospheric pressure flame", N. L. Garland y D. R. Crosley, Appl. Opt. 24(1985), 4229.
- [Ga87] "Collisional quenching of CH $A^2\Delta$, $v'=0$ at 1300 K", N. L. Garland y D. R. Crosley, Chem. Phys. Lett. 134(1987), 189.
- [Ga89] "Rotational level dependent quenching of the $A^3\Pi$, $v'=0$ state of NH", N. L. Garland y D. R. Crosley, J. Chem. Phys. 90(1989), 3566.
- [Ge41] "Das bandenspektrum des CD-moleküls", L- Gerö, Z. Physik 117(1941 a), 709.
- [He69] "New spectra of the CH molecule", G. Herzberg y J.W.C. Johns, Astrophys. J. 158(1969), 399.

- [He88] "Collisional quenching at 300K: $CH(A^2\Delta)$ by H_2O , NH_3 and other gases and $NH(A^3\Pi)$ by H_2O ", P. Heinrich, R.D. Kenner y F. Stuhl, Chem. Phys. Lett. 147(1988), 575.
- [He91] "Collisional quenching of $A^2\Sigma^+$ NO and $A^2\Delta$ CH in low pressure flames", D. E. Heard, J.B. Jeffries y D. R. Crosley, Chem. Phys. Lett. 178(1991), 533.
- [He95a] "Electronic quenching of $CH(A^2\Delta)$ and $NH(A^3\Pi)$ between 300 and 950 K", P. Heinrich y F. Stuhl, Chem. Phys. 199(1995), 105.
- [He95b] "Temperature dependent quenching of $CH(A^2\Delta)$, $NH(A^3\Pi)$, $NH(c^1\Pi)$, and $PH(A^3\Pi)$ by H_2 ", P. Heinrich y F. Stuhl, Chem. Phys. 199(1995), 297.
- [Hi54] *Molecular theory of gases and liquids*, J.O. Hirschfelder, C. E. Curtis y R. B. Bird; Wiley: London, 1954.
- [Ho82] "Rates of collision-induced electronic relaxation of single rotational levels of $SO_2(\tilde{A}1\Delta_2)$: quenching mechanism by collision complex formation", D.L. Holtermann, E.K.C. Lee y R. Nanes, J. Chem. Phys. 77(1982), 5327.
- [Ho85] "Electronic quenching, rotational relaxation and radiative lifetime of $NH(A^3\Pi, v'=0, N')$ ", A. Hofzumahaus y F. J. Stuhl, J. Chem. Phys. 82(1985), 3152.
- [Ho96] "Experimental study of the rotational relaxation of electronically excited $NH/ND(c^1\Pi)$ radicals in collisions with He and Ar", J.Hohmann y F. Stuhl, J. Chem. Phys. 105(1996), 3586.
- [Jo85] "Optimised Intermolecular Potential Functions for Amides and Peptides. Structure and Properties of Liquids Amides", W.L. Jorgensen, J. Am. Chem. Soc. 107(1985), 569
- [Ke89] "Electronic quenching of imidogen ($c^1\Pi$)", R. D. Kenner, F. Rohrer y F. Stuhl, J. Phys. Chem. 93(1989), 7824.
- [Ke89b] "Collisional quenching of $PH(A^3\Pi, v=0)$ at 296 and 415 K", R. D. Kenner, S. Pfannenber y F. Stuhl, Chem. Phys. Lett. 156(1989), 305.

- [Ke91] “*Electronic Quenching of CH(A²Δ), NH(A³Π), and PH(A³Π) between 240 and 420 K*”, R. D. Kenner, S. Pfannenberger, P. Heinrich y F. Stuhl, J. Phys. Chem. 95(1991), 6585.
- [Ko97] “*Semiclassical model of A-doublet states in diatomic molecules*”, L.J. Kovalenko y J.B. Delos, J. Chem. Phys. 107 (1997), 5460.
- [Ko79] “*On rotational relaxation of hydrogen halides*”, K. Koura, J. Chem. Phys. 70(1979), 5913.
- [La99] “*Diamond thin film growth by pulsed microwave plasma at high power density in a CH₄-H₂ gas mixture*”, T. Lamara, M. Belmahi, J. Bougdira, F. Bénédic, G. henrion y M. Rémy, Surf. Coat. Technol.174-175(2003), 784.
- [Le74] *Molecular Reaction Dynamics*, R. D. Levine y R. B. Bernstein, Oxford University Press: New York 1974.
- [Le75] “*Rotational dependence of vibrational relaxation in a²Σ⁺ OH*”, R. K. Lengel y D. R. Crosley, Chem. Phys. Lett. 32(1975), 261.
- [Le78] “*Energy transfer in A²Σ⁺ OH.II. Vibrational*”, R. K. Lengel y D. R. Crosley, J. Chem. Phys. 68(1978), 5309.
- [Le87] “*Molecular reaction dynamics and chemical reactivity*”, R. D. Levine y R. B. Bernstein, Oxford University Press, 1987.
- [Le88] R. K. Lengel y D. R. Crosley, Chem. Phys. 124(1988), 251.
- [Li79] “*The role of intermolecular potential well depths in collision-induced state changes*”, H. M. Lin, M. Seaver, K. J. Tang, A. E. W. Knight y C.S. Parmenter, J. Chem. Phys. 70 (1979), 5442
- [Lu92] “*Estudios sobre la formación de estados electrónicos excitados del metilideno mediante métodos cinéticos y de fotodisociación*”, Jorge Luque, Tesis doctoral, U.C.M., Madrid, 1992.
- [Lu94] “*Rotationally resolved rate constant measurements for removal of CH (A²Δ and b²Σ) by ketene*”, J. Luque, J. Ruiz y M. Martín, Laser Chem. 14(1994), 207.

- [Ma81] *Intermolecular Forces. Their origin and determination*, G. Maitland, M. Rigby, Oxford Clarendon Press 1981.
- [Ma97] "Vibrational and rotational dependence of the removal of CD ($A^2\Delta$, $B^2\Sigma$ and $C^2\Sigma^+$) by H_2 ", M. Martín y M. Castillejo, Chem. Phys. Lett. 226(1997), 111.
- [Mc82] "Radiative lifetimes and quenching rate coefficients for directly excited rotational levels of OH($A^2\Sigma^+$, $v=0$)", I. S. McDermond y J. B. Laudenslager, J. Chem. Phys 76(1982), 1824.
- [Mc95] A.J. McCaffery en *Frontiers of Chemical Dynamics*, E. Yurtsever ed., Kluwer Academic Publishers, 1995; p 331.
- [Me96] "Rate constants for removal of CH(D) ($v=0$ and 1) by collisions with N_2 , CO, O_2 NO and NO_2 at 298 K and with CO_2 at $296 \leq T/K \leq 873$ ", C. Mehlmann, M. J. Frost, D. H. Heard, B. J. Orr y P.J. Nelson, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 92(1996), 2335.
- [Mi89] "Mechanism and Modelling of Nitrogen Chemistry in Combustion", J.A. Miller y C.T. Bowman, Prog. Energy Combust. Sci. 15(1989), 287.
- [Mo98] "Pollutant formation and interaction in the combustion of heavy liquids fuels", L.J. Molero, Tesis Doctoral, University of London, 1998.
- [Mu31] "The interpretation of band spectra: IIC ", R.S. Mulliken, Rev. Mod. Phys. 3(1931), 89.
- [Ne82] "Collision transfers between BH, $A^1\Pi$, $v'=0$ rotational states, induced by He, Ar, or H_2 : Experiments", O. Nédélec y J. Dufayard, J. Chem. Phys. 76(1982), 378.
- [No84] "Time-resolved kinetic studies of electronically excited CH radicals II. Quenching efficiencies for CH($A^2\Delta$)", C. J. Nokes y R. J. Donovan, Chem. Phys. 90(1984), 167.

- [Os94] "A fitting law for rotational transfer rates: An angular momentum model with predictive power", M.A. Osborne y A.J. McCaffery, J. Chem. Phys. 101(1994), 5604.
- [Pa79a] "The role of intermolecular collision-induced state changes", H.M. Lin, M. Seaver, K.Y. Tang, E.W. Knight y C.S. Parmenter, J. Chem. Phys. 70(1979), 5442.
- [Pa79b] "A method to estimate intermolecular potential well depths for species in both ground and excited electronic states", C. S. Parmenter y M. Seaver, J. Chem. Phys. 70(1979), 5458.
- [Pa94] "A model for temperature-dependent collisional quenching of OH ($A^2\Sigma^+$)", P.H. Paul, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer Vol. 51, n°3(1994), 511.
- [Pa95] "Collisional electronic quenching of OH $A^2\Sigma$ ($v'=0$) measured at high temperature in a shock tube", P.H. Paul, J.L. Durant Jr., J.A. Gray y M. R. Furlanetto, J. Chem. Phys. 102(1995), 8378.
- [Po72] "Mechanism of Rotational Relaxation", J. C. Polanyi, K. B. Woodall, J. Chem. Phys. 56(1972), 1563.
- [Qu75] M. Quack, J. Troe, Ber. Bunsenges Physik. Chem, 79(1975), 170.
- [Re88] "Time-Resolved CH($A^2\Delta$ and $B^2\Sigma$) Laser-Induced Fluorescence in Low Pressure Hydrocarbon Flames", K.J. Rensberger, M.J. Dyer y R.A. Copeland, Appl. Opt. 27(1988), 3679.
- [Ro92] "Unexpensive automated system for laser pump/probe experiments in pulsed molecular flows", M. Rodríguez, M. Martín y J. Ruiz, Meas. Sci. Techn. 3(1992), 229.
- [Ru95] "Fotodisociación de un haz molecular de ceteno a 193 nm. Procesos de uno y dos fotones", J. Ruiz del Castillo, Tesis doctoral, U.C.M., Madrid; 1995.
- [Sa88] "Kinetics and Mechanisms of Methylidyne Radical Reactions" W. A. Sanders y M. C. Lin en *Chemical Kinetics of Small Organic Radicals. Vol III: Reactions of Special Radicals*. Z. B. Alfassi, CRC Press Inc. Boca Raton, Florida, 1988.

- [Sc74] E.A. Scarf y F.W. Dalby, *Can. J. Phys.* 52(1974), 1429.
- [Sm99] G.P. Smith, D.M. Golden, M. Frenklach, N.W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C.T. Bowman, R.K. Hanson, S. Song, W.C. Gardiner, V. Lissiansky y Z. Qin. GRI-Mech 3.0 web site, http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/ (1999).
- [Sm02] "Chemistry amongst the stars: reaction kinetics at a new frontier", I. W. M. Smith. *Chem. Soc. Rev.* 31(2002), 137.
- [St91] "Scaling Laws for Inelastic Collision Processes in Diatomic Molecules", J.I. Steinfeld, P. Rattenberg, G. Millot, G. Fanjoux y B. Lavorel, *J. Phys. Chem.* P5(1991), 9638.
- [St92] "Fast Reactions between diatomic and polyatomic molecules", T. Stoecklin y D. C. Clary, *J. Phys. Chem.* 96(1992), 7346.
- [Tu74] "Collision complex model for spin forbidden reactions: quenching of $O(^1D)$ by N_2 ", J.C. Tully, *J. Chem. Phys.* 61(1974), 61
- [Ve90] "Ab initio potential energy surfaces for studying the quenching of $CH(A^2\Delta)$ by $H_2(X^1\Sigma_g^+)$ ", A. Vegiri y S. C. Farantos, *Chem. Phys. Lett.* 167(1990), 278.
- [Wi87] P. Wiesen, Conferencia, Bergisches Universität, Wuppertal (1987).
- [Ya95] "The rotational relaxation of $NH(c^1\Pi)$ in collisions with Ar: A combined theoretical and experimental investigation", M. Yang, M.H. Alexander, H. Werner, J. Hohmann, L. Neitsch, F. Stuhl y P.J. Dagdigan, *J. Chem. Phys.* 102(1995), 4069.
- [Ya96] "Quenching of $CH(a^4\Sigma)$ by $C(X^1\Sigma^+)$: Surfaces of Intersection, Spin-Orbit Interactions, and the Incorporation of Kramers' Degeneracy", D. R. Yarcony, *J. Phy. Chem.* 100(1996), 17439.
- [Za75] G. E. Zahr, R. K. Preston y W. H Miller, *ibid.* 62 (1975), 1127.

PUBLICACIONES

Parte de los resultados discutidos en esta Memoria han sido publicados en los siguientes artículos:

1. *Collisional removal of CD(A²Δ and B²Σ) by Xe. Dependence on rotational and vibrational excitation"*

M. Martín y C. Cerezo

Chemical Physics Letters 288(1998), 799-803

2. *Rotational energy transfer in CD(A²Δ, v=0) in collisions with Ar*

C. Cerezo, R. Torres, J. Ruiz y M. Martín

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 132(2000), 19-24

3. *Rotational level dependence in the collisional removal of CH/D(A²Δ)*

C. Cerezo y M. Martín

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 134(2000), 127-132

Collisional removal of CD($A^2\Delta$ and $B^2\Sigma^-$) by Xe. Dependence on rotational and vibrational excitation

Margarita Martin, Carolina Cerezo

Instituto de Química Física "Rocasolano", C.S.I.C., Serrano 119, 28006 Madrid, Spain

Received 19 February 1998; in final form 20 March 1998

Abstract

The collisional removal by Xe of several rovibrational levels of deuterated methyldyne in the $A^2\Delta$ and $B^2\Sigma^-$ states has been studied. The quenching of the $CD(A^2\Delta, v=0)$ state depends on rotational quantum number: for quantum numbers $N' = 4-12$ the quenching rates increase from 2.7×10^{-11} to 4.0×10^{-11} $\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$, remain nearly constant for $N' = 12-16$ and decrease to 2.3×10^{-11} $\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$ for $N' = 20$. The $A^2\Delta$ and $B^2\Sigma^-$ states are quenched at similar rates. The quenching of both states does not depend on vibrational excitation. © 1998 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The collisional quenching of $CH(A^2\Delta)$ (and the less predissociated deuterated substitute), with quenchers such as ketene [1,2], hydrogen [3] and acetone [4] has been found to increase with rotational quantum number. Quenching rate constants have also been found to increase with temperature for a large number of collisional partners [5,6]. These results cannot be fitted in with the mechanism involving anisotropic long-range attractive forces, which has been invoked in the collisional removal of other excited diatomic hydrides [7–9].

The dependence on vibrational excitation of the quenching rate constants may reveal coupling effects between selected energy levels [9,10]. It has been suggested that coupling between rotational levels of the $A^2\Delta, v=2$ and $B^2\Sigma^-, v=1$ states could play a role in the removal of the $v=1$ level of $CD(B^2\Sigma^-)$ by hydrogen [3].

In a search for more information about the interactions and coupling effects involved in the quenching processes of the methyldyne radical, we have studied the collisional quenching of several electronically excited states of CD with Xe at different levels of rotational and vibrational excitation of the radical.

2. Experimental

The experimental system is similar to that described in previous work [1,2]. CD was formed in the ArF laser multiphoton dissociation of ketene- d_2 . Samples of 0.1 Torr of ketene- d_2 , 10 Torr of Ar and variable pressures of Xe were photolyzed in a glass cell equipped with quartz windows. Excited CD photofragment fluorescence, orthogonal to the laser beam, was dispersed by a monochromator and viewed by a photomultiplier (Hamamatsu R928). Time-resolved fluorescence was recorded, at different pres-

tures of the quencher, by a Tektronix 2430A digital oscilloscope (40 MHz, 12 ns risetime and 8 bits of vertical resolution); 256 decay traces were averaged before being transferred to a microcomputer.

Samples containing ketene- d_2 , Ar and Xe (with a constant ketene to Ar ratio 1:100) were premixed and stored for several hours prior to the experiments.

Pressures were measured by capacitive manometers MKS Baratron, type 221, with ranges up to 10 and 100 Torr.

Deuterated ketene was obtained from pyrolysis of deuterated acetic anhydride (Cambridge Isotope Laboratories D6, 98%).

Xe (UCAR 99.995%) and Ar (SEO 99.995%) were used.

3. Results and discussion

3.1. Quenching of the rotationally resolved $CD(A^2\Delta, v=0)$ emission

The effective lifetimes of several rotationally resolved emissions of the $CD(A^2\Delta, v=0)$ were measured as a function of Xe pressure. For low rotational levels, $N'=4-6$, emission from the P-branch was recorded, whereas for $N'=11-16, 18$ and 20 , measurements were carried out on the corresponding R-branch emission lines. Each rotational line is partially overlapped by emissions starting in $v=1$, with the same, or displaced by one unit, rotational quantum number. Under the present spectral resolution of

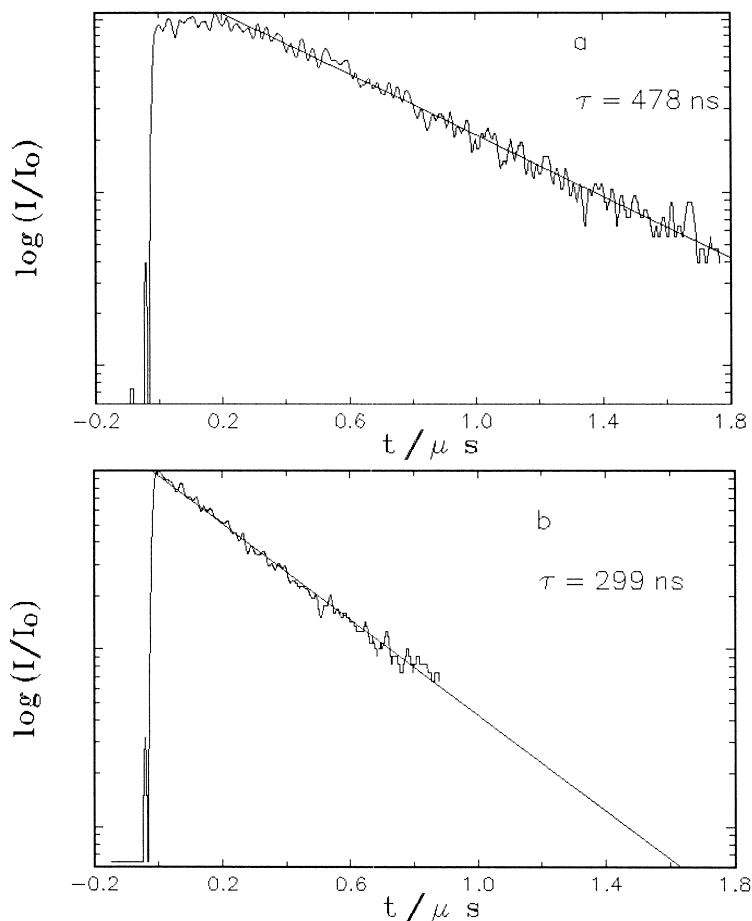


Fig. 1. Quenching of $CD(A^2\Delta, v=0, N')$ by Xe. Semilogarithmic decay traces obtained in the ArF laser photolysis of 0.1 Torr of ketene- d_6 , 10 Torr of Ar and Xe. The straight line is the best fit to a single exponential. (a) Emission from $N'=5$, with 0.5 Torr of Xe. (b) Emission from $N'=13$, with 0.2 Torr of Xe.

0.064 nm, the contribution of the $v' = 1 \rightarrow v'' = 1$ emission lines was estimated, from spectral simulation, to be less than one-third of the total emission intensity.

The rotational relaxation effects induced by the addition of 10 Torr of Ar on the $CD(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi)$ time-resolved fluorescence has been discussed in previous work [3]. Rotational levels with $N' \geq 10$, in the absence of Xe, decay monoexponentially with an effective lifetime shorter than the radiative decay. In the presence of Xe, the decay of the emission can also be fitted to a single exponential; a typical trace is shown in Fig. 1a. The reciprocal of the pressure-dependent effective lifetimes of the decays were plotted in a Stern–Volmer representation to obtain the rate constants in Table 1. Typically, more than fifteen points, taken at pressures of the quencher in the range from 0 to 1.5 Torr, were used to define the linear Stern–Volmer plots.

For rotational levels with $N' \leq 6$, at zero pressure of Xe, the emission builds up in intensity for ~ 250 ns after the laser photolysis pulse; at times longer

Table 1

Removal rate constants for the disappearance of $CD(A^2\Delta$ and $B^2\Sigma^-)$ in the presence of xenon

Vibronic state	Rotational line ^a	k_Q^b (10^{-11} cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)
$A^2\Delta, v = 0, (1)$	P(4)	2.68 ± 0.23
	P(5)	2.81 ± 0.15
	P(6)	3.0 ± 0.3
	R(11)	3.58 ± 0.31
	R(12)	4.0 ± 0.4
	R(13)	3.86 ± 0.32
	R(14)	4.02 ± 0.43
	R(15)	3.99 ± 0.44
	R(16)	3.73 ± 0.43
	R(18)	2.93 ± 0.32
	R(20)	2.33 ± 0.28
	Q-branch	2.74 ± 0.16
$A^2\Delta, v = 2$	Q-branch	2.86 ± 0.12
$B^2\Sigma^-, v = 0$	R($N' < 13$)	2.53 ± 0.37
$B^2\Sigma^-, v = 1$	R($N' < 5$)	2.84 ± 0.46
	P(3), Q(7), R(14)	3.24 ± 0.26

^aThe number in parentheses is the rotational labeling of the upper state.

^bErrors are two standard deviations.

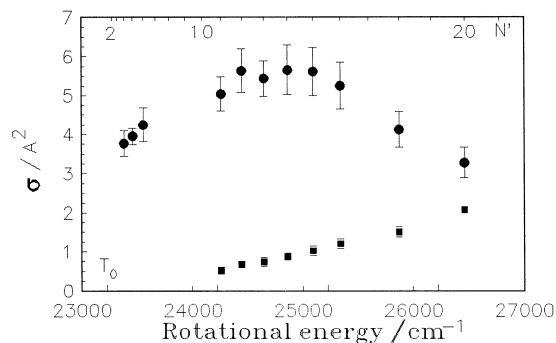


Fig. 2. Dependence on rotational level energy of the cross-sections for quenching of $CD(A^2\Delta, v = 0)$ by Xe (circles) and H_2 (squares). Rotational energy is referred to $X^2\Pi, v = 0$.

than 400 ns the decay of the emission can be fitted to a single exponential. The effective decay lifetimes, in the presence of Xe, were obtained from the exponential portion of the traces and analyzed in Stern–Volmer representations. A typical time-resolved emission for the low rotational levels, indicating the exponential part of the decay trace, used to obtain effective lifetimes, is shown in Fig. 1b.

The quenching rate constants are listed in Table 1; rate constants increase steadily with rotational quantum number up to $N' = 12$, remain nearly constant up to $N' = 15$ and at higher N' decrease with increasing rotational excitation. Cross-sections, obtained by the expression $\sigma_Q = k_Q / (8kT / \pi\mu)^{1/2}$, assuming room temperature, are represented in Fig. 2, together with results of previous work for quenching by H_2 [3]. The quenching dependence on rotational quantum number is significantly different for both non-polar quenchers. Cross-sections by Xe have values between ~ 3 and $\sim 6 \text{ \AA}^2$, which are eight times larger than for H_2 at $N' = 12$, but less than two times larger for $N' = 20$.

3.2. Quenching rate constants dependence on vibrational excitation of $CD(A^2\Delta$ and $B^2\Sigma^-)$

The dependence on vibrational excitation of the collisional removal of the $A^2\Delta$ and $B^2\Sigma^-$ states of CD was also studied. For the $A^2\Delta$ state, measurements were carried out on the rotationally unresolved Q-branch emissions of the $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$ and $v' = 2 \rightarrow v'' = 2$ bands. The rate constants are listed in

Table 1; no dependence on vibrational excitation was found. We note that due to the effect of the Ar buffer, the observed quenching rates are indicative of the quenching behaviour of a thermalized distribution of rotational states. This is consistent with the fact that the quenching rate obtained for $v = 0$ (rotationally unresolved) is close to the rate constants measured for rotationally resolved levels with $N' \leq 6$. The rotationally unresolved cross-section for the $A^2\Delta$ state is $\sim 4 \text{ \AA}^2$ which is somewhat larger than that measured with O_2 (for the protonated radical) [11], despite the number of reactive channels which are exoergic in the latter case [12]. Xe is also a much faster quencher than Ar; for the latter a cross-section of 0.07 \AA^2 has been measured for the protonated radical [11] and a similar value can be estimated for the deuterated radical [3]. A similar quenching enhancement by Xe has been observed for other excited states of diatomic hydrides in which intersystem crossing is an available quenching exit channel [10].

The quenching of several overlapping rotational levels of $v = 0$ and $v = 1$ in the $B^2\Sigma^-$ state was studied. For $v = 0$, the spectral region selected for the quenching measurements spanned several lines on the R-branch, with rotational quantum numbers $N' < 13$. For $v = 1$, the decay of the fluorescence was studied in two different spectral regions, near 367.1 and 368.7 nm, respectively; under the spectral resolution of the experiments, the former corresponds to emission from R-branch lines with $N' < 6$ and in the latter, levels with $N' = 3, 7$ and some small contribution from $N' = 14$ are involved. $v = 0$ and $v = 1$ are quenched at a similar rate within experimental errors. The measured rate constants are included in Table 1.

In summary, the quenching of the unresolved rotational emissions from $A^2\Delta, v = 2$ and $B^2\Sigma^-, v = 0$ and $v = 1$, are of similar magnitude; this result does not allow us to extract any conclusions about the participation in the quenching process of a coupling between selected rotational levels in $B^2\Sigma^-, v = 1$ and $A^2\Delta, v = 2$; the latter mechanism has been invoked to explain the decreasing rate constants with vibrational excitation, observed in the quenching of the $B^2\Sigma^-$ state by H_2 [3]. Rotational state selected measurements are needed in order to identify possible coupling effects unambiguously.

4. Final remarks and conclusions

It has been shown in this work that the quenching of $CD(A^2\Delta, v = 0)$ by Xe exhibits a complex dependence on rotational quantum number. Several effects might be taking place: different rotational states can be sampling different regions of the interaction potential surface. A recent semiclassical calculation [13] has obtained the result that the electron probability densities of Λ -doublet eigenstates, for a three-particle model consisting of two nuclei and one active electron, are highly dependent on molecular rotation; if this were the case for the present system, the interaction of the singly occupied highest σ molecular orbital of the $CD A^2\Delta$ state (arising from the dominant configuration $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi^2$) with the Xe atom would be sensitive to the rotational state of the diatomic molecule. In the region of the potential where the long-range dispersion forces dominate, the above-mentioned rotationally dependent electron probabilities would affect the interaction through the components of the molecular polarizability. Contributions to the quenching cross-section, coming from the short- or long-range interaction regions of the potential energy surface, might exhibit different dependences on CD rotational state. Coupling between different electronic states of the radical could also occur. Analysis of the data obtained for thermalized rotational population distributions indicates that Xe is a faster quencher of the $A^2\Delta$ and $B^2\Sigma^-$ states than Ar by orders of magnitude and several times more efficient than H_2 . This could indicate that the presence of the heavy atom enhances the quenching rate via intersystem crossing with the low-lying $a^4\Sigma^-$ state. Such a mechanism would also be compatible with cross-sections dependent on the excited rotational level and probably rather sensitive to the deuterated or protonated character of the radical.

Acknowledgements

Financial support from Spanish DGICYT (PB96-0844-CO2-01) and the HCM Programme of the European Community (CHRX-CT94-0485) is acknowledged.

References

- [1] J. Luque, J. Ruiz, M. Martin, *Laser Chem.* 14 (1994) 207.
- [2] A. Alonso, M. Ponz, M. Martin, *Chem. Phys. Lett.* 258 (1996) 465.
- [3] M. Martin, M. Castillejo, *Chem. Phys. Lett.* 266 (1997) 111.
- [4] S. Couris, N. Anastasopoulou, C. Fotakis, *Chem. Phys. Lett.* 223 (1994) 561.
- [5] P. Heinrich, F. Stuhl, *Chem. Phys.* 199 (1995) 105.
- [6] P. Heinrich, F. Stuhl, *Chem. Phys.* 199 (1995) 297.
- [7] R.A. Copeland, M.J. Dyer, D.R. Crosley, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 4022.
- [8] D.R. Crosley, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 6273.
- [9] J. Luque, D.R. Crosley, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 7340.
- [10] R.D. Kenner, F. Rohrer, F. Stuhl, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 7824.
- [11] C. Chen, Y. Sheng, S. Yu, X. Ma, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 5727.
- [12] J.L. Cooper, J.C. Whitehead, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 88 (1992) 2323.
- [13] L.J. Kovalenko, J.B. Delos, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 5460.

Rotational energy transfer in $CD(A^2\Delta, v=0)$ in collisions with Ar

Carolina Cerezo^a, Ricardo Torres^a, Javier Ruiz^b, Margarita Martín^{a,*}

^a Instituto de Química Física, Rocasolano, C.S.I.C. 28006 Madrid, Spain

^b Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Málaga, Spain

Received 15 October 1999; received in revised form 6 December 1999; accepted 9 December 1999

Abstract

The rotational relaxation in the $A^2\Delta$ state of the deuterated methylidyne radical, CD, by Ar is studied. Emission from $CD(A^2\Delta)$ formed in the ArF laser dissociation of deuterated ketene in the presence of several pressures of Ar was recorded with spectral and time resolution. Analysis of the temporal evolution of the emission led to a set of rotational relaxation rate constants that could be well represented by an exponential gap energy law with two adjustable parameters. The errors associated to the rate constant determination were found to be more important for the low rotational levels. Rate constants for $CD(A^2\Delta)$ were found to be smaller than the values reported in the literature for the undeuterated methylidyne. ©2000 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Ketene- d_2 ; Deuterated methylidyne radical; Rotational energy transfer

1. Introduction

The detailed understanding of the rotational energy transfer in diatomic molecules under collisions with atomic gases can provide a guidance to a better knowledge of the more complex processes involved in chemical reactivity [1]. State-to-state rotational relaxation rate constants for several electronically excited states of the diatomic hydrides have been obtained by different experimental techniques [2–4]. Some insight into the interaction potentials has been achieved through the measurement of propensities in the coupling between fine-structure levels; Λ -doublet and fine structure propensities have been observed in the collisional relaxation of high rotational levels of several electronic states of diatomic molecules [5–8].

Rotational energy transfer has been studied by performing calculations based on scattering theory with classical or quantum formulations [6]; semiempirical treatments of the experimental data have led to the formulation of fitting or scaling laws [9] that are based either on the amount of energy transferred in the collision or in the magnitude of angular momentum change [10]; the latter approach can provide some insight into the anisotropy of the intermolecular potential; the model has also been extended to deal with the much more complex case of rotational energy transfer in

polyatomic molecules [1]. Absolute rate constant values can be obtained through the above semiempirical formulations by the introduction of adjustable parameters.

The rotational relaxation of several diatomic hydrides as $BH(A^1\Pi)$ [11], and several excited states of NH and PH [4] can be adequately represented by the exponential gap law; the relaxation of molecules that have similar values of the rotational constant follow similar trends; in collisions with noble gases, rate constants only experiment a small increase with increasing mass of the atomic quencher and larger rate constants are measured for $ND(c^1\Pi)$ with respect to the undeuterated radical [4]. Rotational energy transfer in $CH(A^2\Delta, v=0)$ under collisions with He [2], Ar and N_2 [3], can also be represented by scaling or fitting laws. However, in contrast with the case of other excited states of diatomic hydrides, the rate constants with Ar are found to increase for about a factor of three with respect to those measured with He [3]. In this work aiming at obtaining more information about the rotational relaxation properties of the $A^2\Delta$ state of the methylidyne radical, we have studied the rotational quenching of the deuterated substitute, $CD(A^2\Delta)$, by Ar.

2. Experimental

$CD(A^2\Delta)$ was formed in the ArF multiphoton dissociation of ketene- d_2 . Samples containing 0.1 Torr of ketene- d_2 and several pressures of Ar, at room temperature, were flowed

* Corresponding author.
E-mail address: mmm@iqfr.csic.es (M. Martín).

through the photolysis cell. The $CD(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi)$ emission was collected at right angles to the dissociation laser, dispersed by a 0.5 m monochromator and viewed by a photomultiplier (Hamamatsu R928A).

The rotational relaxation in the manifold of states of the $A^2\Delta$ state, under collisions with Ar, was investigated. In a first set of experiments, the emission from a given rotational level was recorded with spectral and temporal resolution. In this case, the monochromator was set to the appropriate wavelength and resolution to select the emission from a single rotational level; the monochromated fluorescence was viewed by the photomultiplier and the output signals were sent to an oscilloscope (Tektronix 2430, 12 ns risetime, 8 bits vertical resolution, 50 Ω loading resistance).

In a second set of experiments, the rotational relaxation was studied measuring the time evolution of the $CD(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi)$ fluorescence spectrum; the spectrum was recorded integrating the emission over temporal windows of tens of nanoseconds selected at different delays with respect to the photolysis laser; then, the rotational population distribution corresponding to the selected time interval could be obtained from spectral analysis and simulation. For those experiments, the monochromator was scanned over the $CD(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi, \Delta v=0)$ emission spectrum and the photomultiplier signals were sent to a boxcar averager (Stanford Research System SRS 245, 50 Ω loading resistance) where the signals were gated over time intervals in the ranges from tens to hundreds of ns, starting the integration at different delays with respect to the photolysis laser. The output signal at each wavelength was normalized by an appropriated reference and averaged over several laser shots.

Ketene- d_2 was obtained by pyrolysis of deuterated acetic anhydride (99.6%) followed by trap-to-trap cryogenic distillation. Gas samples were premixed and stored for several hours prior to the experiments. Ar (SEO, 99.995%) was used.

3. Results and discussion

3.1. Time resolved emission from isolated rotational levels

The time resolved emission from several rotational levels of $v'=0$, obtained in the photolysis of the precursor molecule, ketene- d_2 , was recorded at three different pressures of Ar, 5, 10 and 15 Torr. At each pressure, 4, 7 and 12, respectively, different rotational lines were recorded with spectral and time resolution. Low rotational lines ($N' \leq 8$) are better resolved in the P-branch of the spectrum whereas for levels with $N' \geq 11$ the R-branch is less overlapped by other transitions. The contributions to the total intensity in each of the selected lines from other transitions were analysed making use of spectral simulation. At the resolution of the experiment, the lines belonging to the P-branch of $v'=0$ have some contribution from rotational levels belonging also to the P-branch of $v'=1$ (with N' values in $v'=1$ one unit larger

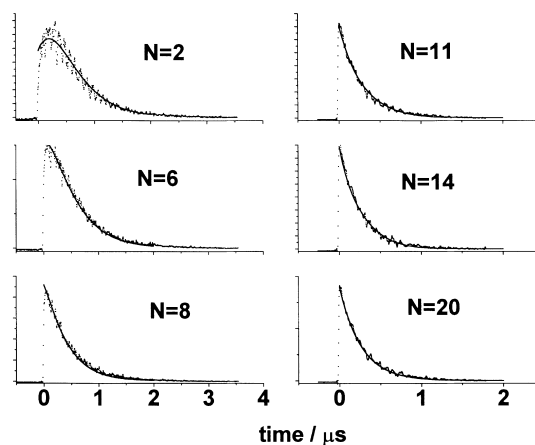


Fig. 1. Dotted lines: time resolved fluorescence emission from several rotational levels of $CD(A^2\Delta, v=0)$ obtained after photolysis of ketene- d_2 in the presence of 15 Torr of Ar. Superimposed to each trace as a continuous line is the result of the kinetic model described in Section 3.4 and with the rotational rate constants calculated with the parameters given in Table 1. Experimental and calculated traces are normalised to their respective areas.

than those in the P-branch of the $v'=0$ level); even in the most unfavourable overlap occurring for $P(N'=2)$ the estimated contribution amounts to less than 20% of the total intensity; the contribution from rotational levels of $v'=2$ only has appreciable intensity in the Q-branch overlapping the $P(N'=3)$ line of $v'=0$ but having negligible contribution to the emission intensity in the rest of the spectrum. At the resolution of the experiment, the rotational levels of $v'=0$ contribute to more than 90% of the total intensity in the R-branch transitions with $N' \geq 11$, with small contribution from R-branch rotational lines of $v'=1$ and from lines with high rotational quantum numbers ($N > 30$) of the Q-branch of $v'=0$. The spin-orbit and Λ -doublet components were not resolved except for rotational levels with $N' > 20$.

The time evolution of the traces showed a fast rise that follows the fast $CD(A^2\Delta)$ formation process due to laser photolysis of the parent molecule. Besides that, in traces from low N' rotational levels it was observed a delayed formation process lasting for several hundred nanoseconds, followed by a decaying emission that could be fitted to a single exponential function. With 15 Torr of Ar traces from rotational levels with $N' > 7$ only showed the fast rise, followed by a decay that can also be fitted to a single exponential. Figs. 1 and 2 show the time resolved emission traces originating in several rotational levels of $CD(A^2\Delta, v'=0)$ recorded in the presence of 15 and 10 Torr of Ar, respectively.

3.2. Time evolution of the $CD(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi, \Delta v=0)$ emission spectra

The $CD(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi, \Delta v=0)$ spectra were recorded in the presence of 10 and 15 Torr of Ar, within different gates selected at different delays with respect to the photolysis pulse. Fig. 3 plots spectra obtained in the presence of

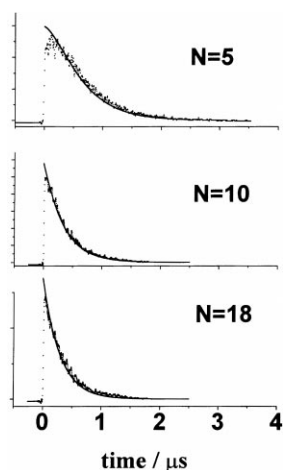


Fig. 2. Dotted lines: time resolved fluorescence emission from several rotational levels of CD($A^2\Delta$, $v=0$) obtained after photolysis of ketene- d_2 in the presence of 10 Torr of Ar. Superimposed to each trace as a continuous line is the result of the kinetic model calculations described in Section 3.4 with the rotational rate constants calculated with the parameters given in Table 1. Experimental and calculated traces are normalised to their respective areas.

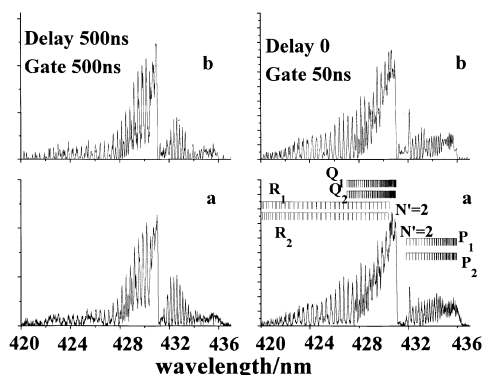


Fig. 3. (a) CD($A^2\Delta$ - $X^2\Pi$) emission spectra obtained after photolysis of 0.1 Torr of ketene- d_2 in the presence of 15 Torr of Ar. Spectral resolution is 0.048 nm. Right: recorded at zero delay with respect to the photolysis laser and integrating the photomultiplier signal from 0 to 50 ns. Left: recorded at 500 ns delay with respect to the photolysis laser and integrating the signal in the time interval between 500 and 1000 ns. (b) Simulated spectra calculated with the populations shown in Fig. 4.

15 Torr of Ar, recorded in two different temporal windows; the first was recorded at delay zero with respect to the photolysis laser over a 50 ns gate; in the second spectrum the emission intensity was recorded during a 500 ns wide gate, open 500 ns after the photolysis pulse. The first spectrum, recorded at the early stages of the fluorescence decay, shows that the lines corresponding to rotational levels with high N values have relatively high intensities; compared to this, in the delayed spectrum the emission intensity from the high rotational levels decreases relatively to that of the low rotational levels. Analysis of the rovibrational populations, respectively, giving rise to both spectra, provides information about the time evolution towards thermal equilibrium

of the rotational population distribution. This is described in the following section.

3.3. Time evolution of the rotational population distributions

The rotational population distributions giving rise to the spectra described in the previous section were obtained by spectral analysis and simulation. The method, based in a truncated singular decomposition value (TSVD) algorithm, has been described in detail elsewhere [12]. The RKR-V potential energy surfaces for the $X^2\Pi$ and $A^2\Delta$ states of CD have been calculated using the spectroscopic constants given by Herzberg et al. [13]. The contribution of the 0–0, 1–1 and 2–2 vibrational bands with up to 34 rotational levels in $v=0$ were included in the calculation. Wavenumbers for the P, Q and R rotational lines were taken from Geröet al. [14] for the $v'=0-v''=0$ and $v'=1-v''=1$ transitions and calculated from for the $v'=2-v''=2$ vibrational band. The Hönl–London factors were taken from Mulliken [15] corrected by typographical errors [16]; for all rotational levels Hund's b-type coupling case was assumed. Franck–Condon factors for each rovibrational transition were obtained calculating the square of the overlap integral between the upper and lower state rovibrational wavefunctions.

The rotational population distributions obtained from the spectra are represented as Boltzmann plots in Fig. 4 and the agreement between simulated and experimental spectra can be seen in Fig. 3. We note that the solutions provided by the TSVD method does not necessarily lead to a smooth set of values; the main error sources inherent to the method have been discussed elsewhere [12]. The rotational populations giving rise to the spectrum recorded during the first 50 ns after the photolysis laser, are close to a Boltzmann distribution at a

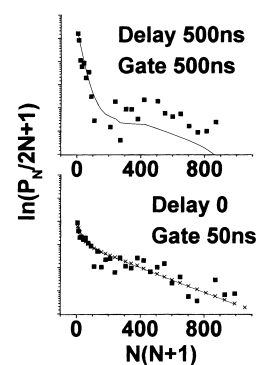


Fig. 4. Boltzmann plots of the rotational population distributions calculated from the experimental spectra shown in Fig. 3 by spectral analysis and simulation; lower plot is the population calculated from the experimental spectrum obtained integrating the signal from 0 to 50 ns. Upper plot is the population calculated from the experimental spectrum integrated between 500 and 1000 ns. Superimposed in each plot as a continuous line is the result of the kinetic model calculations, as described in Section 3.4 with the rotational rate constants calculated from Eq. (3) with the a and b parameters given in Table 1. (\times): rotational population distribution entered as input of the kinetic calculations.

temperature ~ 4000 K. The population distribution obtained from the spectrum recorded between 500 and 1000 ns is not fully relaxed; low rotational levels can be rather well characterised by a temperature of ~ 400 K but a remaining population in the higher levels that do not correspond to this temperature is observed; a similar effect has been reported in the rotational relaxation of $\text{CH}(\text{A}^2\Delta)$ [2,3].

3.4. Kinetic analysis

In order to extract rotational energy transfer rate constants from the experimental results described in the previous sections, we have solved the set of coupled differential equations that represents the time evolution of the rotational level populations.

Calling P_i the population of the rotational level i and Q the population of the quencher gas Ar, the time evolution of P_i can be written as:

$$-\frac{dP_i}{dt} = \frac{1}{\tau_{\text{rk}}} P_i + \sum_{i \neq j} k_{ij} P_i Q - \sum_{j \neq i} k_{ji} P_j Q \quad (1)$$

$1/\tau_{\text{rk}}$ includes the contribution of radiative lifetime and electronic quenching due to collisions with the parent molecule; for rotational levels with N' between 11 and 24, rate constants were taken from [17] and extrapolated values for the levels outside that interval. Electronic quenching by Ar was assumed to be negligible. For the undeuterated radical, vibrational energy transfer rates have been found to be more than one order of magnitude slower than rotational relaxation rates; therefore we assumed that the effect of vibrational energy transfer from $v'=1$ and 2 had negligible contribution on the rotational populations of $v'=0$. The rotational population distribution at $t=0$ was obtained making use of $\text{CD}(\text{A}^2\Delta - \text{X}^2\Pi)$ spectrum recorded in the photolysis of a molecular beam of ketene- d_2 ; analysis of the spectrum by the method based on a TSVD algorithm referred to in Section 3.3 led to a population that was close, although somehow broader, than a Boltzmann distribution near 4000 K; the distribution provided by the TSVD method, was smoothed and taken as the input distribution in the kinetic calculations; this input distribution is plotted in Fig. 4.

The rotational constants are fitted to an exponential gap law model following the expression [9]:

$$k_{if} = a(2J_f + 1) \Delta \exp(\Delta) K_1(\Delta) \exp(-b|2\Delta|) \quad (2)$$

$\Delta = (E_i - E_f)/2k_B T$ is the reduced energy gap between the two rotational levels initial i and final f involved in the collisionally induced transition; Δ takes positive or negative sign for downwards and upwards transitions, respectively. $K_1(\Delta)$ is the modified Bessel function of first order and second kind. In the above expression detailed balance is ensured by the inclusion of the factor $(2J_f + 1) \exp(\Delta)$. Translational equilibrium at $T=300$ K is assumed. Several approximations were introduced. $K_1(\Delta)$ can be approximated by $1/\Delta$

Table 1
Parameters of the kinetic model calculations^a

	$N_i - N_f = \pm 1$ $\Delta E < k_B T$	$N_i - N_f = \pm 1$ $\Delta E > k_B T$	$N_i - N_f = \pm 2$
a	1.34×10^{-11}	1×10^{-11}	0.5×10^{-11}
b	2.65	2.4	2.4

^a $\Delta E = |E_i - E_f|$; a is in $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

when $\Delta \ll 1$; this only holds for transitions between two adjacent rotational levels with low J ; for transitions between higher rotational levels the same simplified expression was used, partially accounting for the qualitative behaviour of the $K_1(\Delta)$ function by giving lower values to the parameter a for increasing Δ values. The rotational quantum number J , inclusive of spin, was substituted by N , applying similar considerations than those given in the case of $\text{CH}(\text{A}^2\Delta)$ in ref. [2]. Under the above approximations the rotational rate constants were calculated according to the expression:

$$k_{if} = a(2N_f + 1) \exp\left(\frac{E_i - E_f}{2k_B T}\right) \exp\left(-b \left|\frac{E_i - E_f}{k_B T}\right|\right) \quad (3)$$

The parameters a and b were varied until a good fitting to the experimental results were obtained; a and b are listed in Table 1. Transitions with $N_f - N_i = \pm 1$ and ± 2 were included in the model and the calculated rotational rate constants are depicted in Fig. 5.

The set of coupled differential equations was solved by numerical integration using the routine ACUCHEM [18]. In Figs. 1 and 2 the time evolution of the rotational level populations calculated by the model are compared to the experimental traces, for selected rotational levels at two different pressures of Ar. The calculated traces account for the delayed formation process observed at short times in the low rotational levels and also reproduce the quasi exponential decays observed in the experimental time resolved traces; the traces calculated for the high rotational levels show a quasi monoexponential decay, similarly to the behaviour observed for the time resolved traces recorded experimentally.

In Fig. 4 the populations obtained by the kinetic model calculations, added over the appropriated time intervals (i.e.,

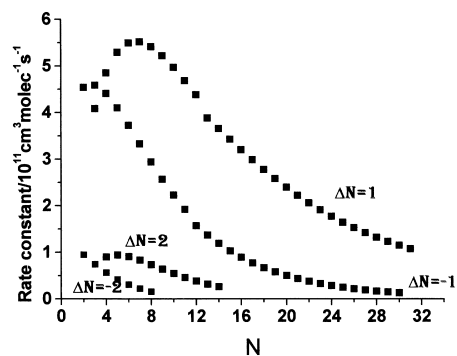


Fig. 5. Rate constants for rotational relaxation in $\text{CD}(\text{A}^2\Delta, v=0)$ with Ar, obtained from the exponential gap law model given by Eq. (3), with the parameters a and b listed in Table 1.

from 0 to 50 ns and from 500 to 1000 ns) are compared with the populations obtained from the experimental spectra (obtained respectively in the same temporal windows). As it can be observed in Fig. 4, with the set of rate constants used in the model, the kinetic calculations lead to the result that the rotational populations corresponding to the spectra over the 50 ns after photolysis change in very small extent with respect to the nascent rotational distribution; in agreement with that, the calculated population shown in Fig. 4 departs only slightly from the input distribution of the kinetic model. The populations obtained by the kinetic model calculations integrating over the interval of 500–1000 ns exhibit strong rotational relaxation; the Boltzmann plot depicted in Fig. 4 can be well fit to a straight line up to rotational levels below $N'=14$; a rotational temperature near 400 K was obtained from the slope in close agreement with that obtained from the experimental observations. At higher rotational energies, several effects can be responsible for the somehow larger deviations observed. The $v'=1$ manifold starts at energies near those of $N'=16$ in $v'=0$ and some contribution from vibrational energy transfer, although small, could play a role.

4. Final discussion and conclusions

The rotational relaxation within $\text{CD}(\text{A}^2\Delta, v=0)$ by Ar has been studied. From the experimental data a set of rate constants that fit to an exponential energy gap law has been obtained. Accordingly, the predominant quenching mechanism involves transitions with $\Delta N=\pm 1$ with upward and downward steps related by detailed balance.

The main sources of error associated with the method followed in the present work can be better understood, combining the expressions (1) and (3). The rate constants given by the exponential law expression (3) can be substituted in Eq. (1); then, considering for simplicity only transitions with $\Delta N=\pm 1$ and the harmonic oscillator approximation, the time evolution of the fluorescence from a given rotational level N , given by Eq. (1) can be rewritten as:

$$-\frac{1}{P_N} \frac{dP_N}{dt} = \frac{1}{\tau_{\text{rk}}} + k_{N \rightarrow N-1} Q \times \left[(1 + \alpha) - \beta \frac{P_{N+1}}{P_N} - \gamma \frac{P_{N-1}}{P_N} \right] \quad (4)$$

where

$$\alpha = \frac{2N + 3}{2N - 1} \exp\left(-\frac{B(2N + 1)}{k_B T}\right) \exp\left(-b \frac{2B}{k_B T}\right)$$

$$\beta = \frac{2N + 1}{2N - 1} \exp\left(\frac{B}{k_B T}\right) \exp\left(-b \frac{2B}{k_B T}\right)$$

$$\gamma = \frac{2N + 1}{2N - 1} \exp\left(-\frac{2B N}{k_B T}\right)$$

$k_{N \rightarrow N-1}$ is the rotational rate constant from transfer between rotational levels N to $N-1$, B is the rotational constant of

the $\text{CD}(\text{A}^2\Delta, v=0)$ state, P_N , P_{N+1} and P_{N-1} are the time dependent populations of the N , $N+1$ and $N-1$ rotational levels, respectively; Q , τ_{rk} and the parameter b have been defined above. The right hand side of Eq. (4) could be interpreted as an effective lifetime made of two terms: the second term is dependent on Ar pressure and does either add to or subtract from $1/\tau_{\text{rk}}$ (the radiative decay of $\text{CD}(\text{A}^2\Delta, v=0, N)$ and electronic quenching rate by ketene). An additive or subtractive term, meaning shortening or lengthening of the emission depends on whether the factor in brackets of Eq. (4) takes positive or negative values. This factor includes the population ratios between adjacent levels, that depend on the initial populations at $t=0$, and, except at short times, are a nearly constant function of time, with values close to unit; the factor in brackets also depends on three coefficients, two of them α and β are dependent on the parameter b of expression (3). In Fig. 6 we have represented the reciprocal of the experimental lifetimes of the quasi exponential time resolved fluorescence decays, for several rotational levels at pressures of 10 and 15 Torr of Ar. In the same plot the lifetimes calculated by the kinetic model (for 15 Torr of Ar) are represented together with the $1/\tau_{\text{rk}}$ input values of the kinetic model calculation. From the plot of Fig. 6 it can be seen that the contribution from the second term in Eq. (4) is negative (resulting in lengthening of the effective decay lifetimes) up to values of N near 9; it can be also seen that the lengthening of the effective lifetimes with respect to the values without Ar is relatively small, whereas the shortening in lifetime observed above $N=9$ is a stronger effect. Also we note that the lengthening in lifetime shows only small differences upon changes in Ar pressure from 15 to 10 Torr, whereas clearly shorter lifetimes are observed at 15 Torr of Ar than at 10 Torr. These arguments together with the fact that, as described in Section 3.4 the $1/\tau_{\text{rk}}$ values used at

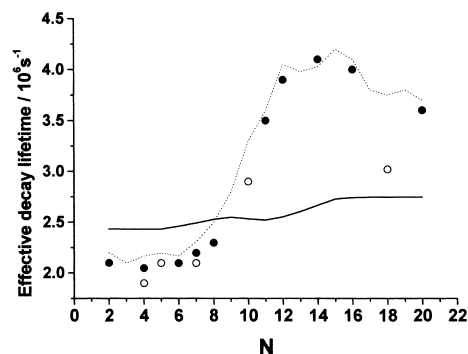


Fig. 6. Effective decay rates measured from the decaying interval of the time resolved fluorescence emission, obtained from several rotational levels of $\text{CD}(\text{A}^2\Delta, v=0)$; solid circles (●): in the presence of 15 Torr of Ar; open circles (○): in the presence of 10 Torr of Ar; the full traces recorded with 0.1 Torr of ketene- d_2 and 15 Torr of Ar are represented in Fig. 1. The dotted line connects the effective decay rates calculated with the kinetic model and the parameters given in Table 1. Solid line: effective decay rates in absence of Ar used as input values in the kinetic model (denoted as $1/\tau_{\text{rk}}$ in the text, include radiative decay of $\text{CD}(\text{A}^2\Delta, v=0, N)$ and electronic quenching rate by 0.1 Torr of ketene- d_2).

$N < 11$ are extrapolated values from experimental measurements carried out for N between 11 and 20, lead to the conclusion that the rotational rate constant values given in this work are better estimated at $N > 10$.

The rate constants can be compared with those obtained for the undeuterated radical, reported by Cooper et al. [3]. For the same N' value, rotational spacing between adjacent levels in $\text{CH}(\text{A}^2\Delta)$ is about 1.86 times larger than in the deuterated substitute; however it is found that the rotational relaxation of the deuterated species is significantly slower than that of the protonated radical for the low rotational levels; above $N=14$ the rotational rates given in this work for the deuterated species are faster than the values reported for the protonated methylidyne. The above differences are not significantly altered if thermally averaged cross sections (accounting for the differences in reduced masses of the colliders) instead of rate constants are compared. This behaviour is at variance with that observed in the $\text{c}^1\Pi$ state of NH and ND where the deuterated species exhibits slightly faster rotational relaxation rates, although in this case the fitting of the rate constants to an exponential gap law does not include detailed balance assumptions. At this point we note that a discussion of the above effects based on the fitting of experimental results to an exponential gap law is limited by the fact that, as it has been pointed out, the latter is only an empirical fitting law that have no basis in the physics of the interaction and no relationship to the intermolecular potential [1]. On the other hand, mechanisms for rotational energy transfer involving crossing between the hyperfine rotational level structure of the interacting system might play a role, then introducing some distinction between the two isotopic derivatives [6]. Finally, regarding the rate constants given here for CD we conclude that accurate measurements of the $1/\tau_{\text{rk}}$ values for the low rotational levels, would be needed to reduce the errors inherent to this method for the deter-

mination of rotational rate constants, from the experimental time resolved emission traces.

Acknowledgements

Financial support from Spanish DGESIC (PB96–0844-CO2–01) is acknowledged. R. Torres thanks the C.S.I.C. for a scholarship.

References

- [1] A.J. McCaffery, in: E. Yurtsever (Ed.), *Frontiers of Chemical Dynamics*, Kluwer Academic Publishers, 1995, p. 331.
- [2] R.N. Dixon, D.P. Newton, H. Rieley, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 2 83 (1987) 675.
- [3] J.L. Cooper, J.C. Whitehead, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89 (1993) 1287.
- [4] J. Hohmann, F. Stuhl, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 3586.
- [5] I.J. Wysong, J.B. Jeffries, D.R. Crosley, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 7547.
- [6] M. Yang, M.H. Alexander, H. Werner, J. Hohmann, L. Neitsch, F. Stuhl, P.J. Dagdigian, *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 4069.
- [7] S.M. Ball, G. Hancock, M.R. Heal, *J. Chem. Soc. Far. Trans.* 90 (1994) 1467.
- [8] X. Yang, P.J. Dagdigian, *Chem. Phys. Lett.* 297 (1998) 506.
- [9] J.I. Steinfeld, P. Rattenberg, G. Millot, G. Fanjoux, B. Lavorel, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 9638.
- [10] M.A. Osborne, A.J. McCaffery, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 5604.
- [11] O. Nédélec, J. Dufayard, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 378.
- [12] J. Ruiz, M. Martin, *Computers Chem.* 19 (1995) 417.
- [13] G. Herzberg, J.W.C. Johns, *Astrophys. J.* 158 (1969) 399.
- [14] L. Gerö, *Z. Physik* 117 (1941a) 709.
- [15] R.S. Mulliken, *Rev. Mod. Phys.* 3 (1931) 89.
- [16] R.C. Baas, C.I.M. Beenakker, *Comp. Phys. Comm.* 8 (1974) 236.
- [17] A. Alonso, M. Ponz, M. Martin, *Chem. Phys. Lett.* 258 (1996) 465.
- [18] W. Braun, J.T. Herron, D. Kahaner, *Int. J. Chem. Kinet.* 20 (1988) 51.

Rotational level dependence in the collisional removal of CH/D($A^2\Delta$)

Carolina Cerezo, Margarita Martín*

Instituto de Química Física 'Rocasolano', C.S.I.C., Serrano 119, 28006 Madrid, Spain

Received 3 February 2000; received in revised form 3 March 2000; accepted 6 March 2000

Abstract

The dependence on rotational level excitation of the cross sections for removal of CH($A^2\Delta$, $v=0$) (and the deuterated substitute CD) by CO is measured. Cross sections are found to decrease with increasing rotational level energy. The removal cross sections of the excited CH radical take values that decrease from 6.1 to 1.3 Å² for the rotational levels $N=4$ and 17, respectively. The quenching cross sections of CD($A^2\Delta$, $v=0$) by CO have slightly smaller values. Quenching cross sections of CH($A^2\Delta$, $v=0$) by H₂ and Xe have similar dependencies on rotational energy than those observed for the deuterated radical. The rotationally averaged cross sections for CO are about twice larger than for Xe and nearly one order of magnitude larger than for H₂. © 2000 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: CH/D($A^2\Delta$); Cross section; Electronic quenching

1. Introduction

Experimental and theoretical studies on the deactivation of the $A^2\Delta$ state of the CH radical with several collision partners, indicate that the mechanisms governing the quenching processes cannot be fitted within the simple models involving long range anisotropic attractive interactions, that have been shown to control the quenching of other excited diatomic hydrides [1–4]. Recent work has provided information about the temperature dependence of the deactivation rate constants of CH($A^2\Delta$) with several small molecules [5,6] and with larger polyatomic quenchers [7]. For most of the collision partners studied, the temperature dependencies are consistent with the presence of an activation barrier in the potential energy surface, although at least in the case of the small molecular quenchers, a simple model based on the formation of a collision complex, modified by an activation energy was unable to represent the temperature dependencies in the high temperature ranges [6].

Previous work carried out in our laboratory has focussed on the quenching dependence on rotational level energy [8–11]. Deactivation cross sections, were measured for several rotational levels of the deuterated radical CD($A^2\Delta$) with CD₂CO (deuterated ketene), H₂ and Xe. Different rotational dependencies were found for each quencher. In the case of hydrogen, although exothermal reaction channels are en-

ergetically available, the results were compatible with the presence of a repulsive barrier in the potential energy surface. These results are also qualitatively consistent with the rise of quenching cross section with temperature obtained for the same process [5]. With Xe, cross sections were found to increase with rotational energy for the low rotational levels and to decrease at higher levels, suggesting that a more complex quenching mechanism is involved [11].

Aiming at studying the effect of a collision partner that could form a strongly coupled intermediate with CH/D($A^2\Delta$), in this work we have selected CO as the quencher. Studies on the lower lying excited electronic state of methylidyne, indicate that the quenching by CO proceeds via an intermediate strongly bound collision complex involving several states of the stable CHCO radical [12–14]. Besides the latter, as isotope effects can provide some distinction between different deactivation mechanisms [15], in the present work, we have measured the rotational dependence of the removal rate constants of CH($A^2\Delta$) with H₂ and Xe, in order to compare the results with those previously measured for the deuterated radical [10,11].

2. Experimental section

The experimental set up has been described in previous work [9]. Methylidyne radical in the electronically excited $A^2\Delta$ state was produced in the ArF laser multiphoton dissociation of ketene at 193 nm. Premixed samples

* Corresponding author.
E-mail address: mmm@iqfr.csic.es (M. Martín)

containing fixed pressures of ketene and Ar (typically 0.1 and 15 Torr, respectively) and variable pressures of the quencher gas (in the range 0–1.5 Torr), were photolyzed by the focussed output of the laser, in a glass cell equipped with quartz windows. The fluorescence emission at right angles to the exciting laser beam was monochromated and detected by a photomultiplier. The spectral resolution of the monochromator was appropriated to isolate the emission originating in discrete selected rotational levels of the $A^2\Delta$, $v=0$ state. The time resolved photomultiplier signals, were recorded by an oscilloscope (Tektronix 2430, 12 ns rise time, 50 Ω loading resistance, 8 bits vertical resolution); typically 256 traces were averaged before being transferred to a microcomputer. Pressures were measured by capacitive manometers Baratron MKS.

Ketene was obtained by pyrolysis of acetic anhydride at 500°C and purified by trap to trap distillation from –107 to –196°C. The deuterated substituted ketene was obtained from deuterated acetic anhydride (Cambridge Isotope Laboratories D6, 98%).

Ar (SEO 99.995%), H₂ (Air Liquide 99.995%), CO (UCAR 99.997%) and Xe (UCAR 99.995%) were used without further purification.

3. Results and analysis

3.1. Rotational relaxation effects induced by the quencher

The experimental proceeding followed in this work analyzes the emission starting from a broad population distribution of rotational levels in CD/H($A^2\Delta$), formed in the photolysis of the parent molecule; then, the emission from each rotational level is spectrally isolated and the time resolved traces recorded at different pressures of the quencher are analyzed by the Stern–Volmer method to obtain quenching rate constants. A difficulty associated to this procedure is that the time resolved fluorescence from a given rotational level carries the contribution from electronic (or reactive) removal and rotational energy transfer induced by the quencher. To deconvolute the above effects, the experiments were carried out in the presence of excess of Ar as a buffer gas. Under these conditions, the time evolution of P_N can be written as

$$-\frac{dP_N}{dt} = \left(\frac{1}{\tau_{rk}} + k_N Q \right) P_N + \left(\sum_{N \neq M} k_{N \rightarrow M} \text{Ar} + \sum_{N \neq M} k'_{N \rightarrow M} Q \right) P_N - \left(\sum_{M \neq N} k_{M \rightarrow N} \text{Ar} + \sum_{M \neq N} k'_{M \rightarrow N} Q \right) P_M \quad (1)$$

where P_N , Q and Ar are the population densities of the rotational level N , quencher and buffer gas, respectively. $1/\tau_{rk}$ includes the contribution of radiative lifetime and electronic

quenching due to collisions with the parent molecule. k_N is the rate constant for electronic quenching from a given rotational level. $k_{N \neq M}$, $k'_{N \neq M}$, $k_{M \neq N}$ and $k'_{M \neq N}$ are the rate constants for rotational energy transfer between two rotational levels N and M . Electronic quenching by Ar was assumed to be negligible.

Assuming that the rate constants for rotational relaxation by Ar and quencher can be fitted to an exponential gap law model with upwards and downwards transitions related by detailed balance and considering for simplicity only $\Delta N = \pm 1$ transitions, the expression given above can be written as [16]

$$-\frac{1}{P_N} \frac{dP_N}{dt} = \frac{1}{\tau_{rk}} + K_{\text{rot}}(t, Q) + k_Q Q \quad (2)$$

where $K_{\text{rot}}(t, Q)$ is a function that includes the rotational relaxation rates induced by the buffer gas Ar and by the quencher [16]

$$K_{\text{rot}}(t, Q) = k_{N \rightarrow N-1} \text{Ar} \left[(1 + \alpha) - \beta \frac{P_{N+1}}{P_N} - \gamma \frac{P_{N-1}}{P_N} \right] + k'_{N \rightarrow N-1} Q \left[(1 + \alpha') - \beta' \frac{P_{N+1}}{P_N} - \gamma' \frac{P_{N-1}}{P_N} \right] \quad (3)$$

where $k_{N \neq N-1}$ and $k'_{N \neq N-1}$ are the rate constants for rotational energy transfer between the N and $N-1$ rotational levels; P_M/P_N are the time dependent ratios between the populations of adjacent rotational levels. The coefficients α , β and γ depend on the rotational constants and on the rotational quantum number of the excited radical CH/CD and the former two also depend on the exponential factor appearing in the expression of the rotational rate constants within the exponential gap law model [16].

The expression (2) can be assimilated to the Stern–Volmer equation under certain conditions that render the term $K_{\text{rot}}(t, Q)$ nearly independent on time and quencher pressure. If quencher pressures are kept to values 10 times lower than the pressure of Ar, in the expression of $K_{\text{rot}}(t, Q)$ the term dependent on quencher pressure can be neglected, unless the rotational relaxation rates induced by the quencher were unreasonably fast. Regarding the dependence on time, this is carried by the ratios P_M/P_N between pairs of adjacent rotational levels; if quenching rates vary only smoothly between adjacent rotational levels, the respective populations should decay with not too different total effective decay lifetimes, therefore leading to population ratios that are nearly time independent during a certain time interval. The latter condition is better fulfilled for the high rotational levels; in these, rotational relaxation is much less efficient and so is the population transfer from adjacent levels resulting in fluorescence decays that are close to single exponential functions.

From the above discussion we conclude that the analysis of the exponential portion of the time resolved fluorescence decays can provide values of the quenching rate constants within a reasonable degree of approximation.

3.2. Stern–Volmer analysis of the experimental time resolved fluorescence

The lifetimes of the exponential part of the time resolved decay emissions were measured at different pressures of the quenchers. Linear plots of the reciprocal of the effective lifetimes versus quencher pressure were obtained. Typical plots are shown in Figs. 1 and 2. The rate constants obtained from the slopes of the straight lines, for several rotational levels of $\text{CD}(\text{A}^2\Delta, v=0)$ with CO as the quencher, are listed in Table 1. The quenching rate constants for $\text{CH}(\text{A}^2\Delta, v=0)$ with H_2 , Xe and CO, are listed in Table 2. These rate constants can be compared with the rotationally averaged values reported in the literature; assuming that the rotational distribution in the presence of Ar is not far from Boltzmann rotational equilibrium at 300 K, the rate constants given in Table 2 can be averaged over the rotational population distribution; the averaged values obtained are 5.2×10^{-11} and 0.94×10^{-11} for quenching of $\text{CH}(\text{A}^2\Delta)$ with CO and H_2 , respectively, in good agreement with values precisely reported in the literature [3].

In order to have some estimation of the errors introduced in the quenching rate constants obtained through the Stern–Volmer method followed here, we have solved numerically the set of coupled differential equations given by Eq. (1). The values of $1/\tau_{\text{rk}}$, rotational rate constants by Ar and the initial rotational population distribution in $\text{CD}(\text{A}^2\Delta, v'=0)$ were taken from previous work [16]. Regarding the

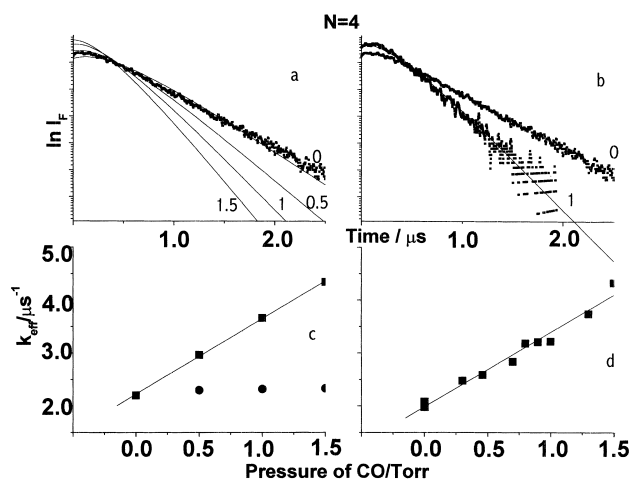


Fig. 1. Semilogarithmic plot of the decay traces for the rotational level $N=4$, obtained in the ArF photolysis of 0.1 Torr of ketene- d_2 , 15 Torr of Ar and CO. Dotted lines are the experimental traces obtained at pressures of 0 and 1 Torr of CO. Continuous lines are the result of the kinetic model calculations described in the text for pressures of CO of 0, 0.5, 1 and 1.5 Torr. In (a) and (b), some of the experimental and calculated traces are superimposed to allow comparison. In (c) and (d), calculated and experimental Stern–Volmer plots obtained representing the effective decay lifetimes measured from the analysis of the decay traces, some of them represented in (a) and (b). Full circles in (c) are the calculated effective lifetimes obtained from the kinetic model calculations when only rotational energy transfer by Ar and CO are included in the model.

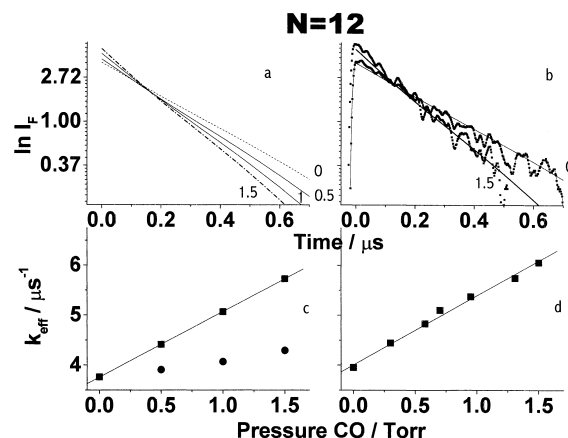


Fig. 2. Semilogarithmic plot of the decay traces for the rotational level $N=12$, obtained in the ArF photolysis of 0.1 Torr of ketene- d_2 , 15 Torr of Ar and CO. Dotted lines are the experimental traces obtained at pressures of 0 and 1 Torr of CO. Continuous lines are the result of the kinetic model calculations described in the text for pressures of CO of 0, 0.5, 1 and 1.5 Torr. In (a) and (b), some of the experimental and calculated traces are superimposed to allow comparison. In (c) and (d), calculated and experimental Stern–Volmer plots obtained representing the effective decay lifetimes measured from the analysis of the decay traces, some of them represented in (a) and (b). Full circles in (c) are the calculated effective lifetimes obtained from the kinetic model calculations when only rotational energy transfer by Ar and CO are included in the model.

rates for rotational relaxation with the quencher CO, values as high as three times larger than the corresponding values measured with Ar [16] were considered in the kinetic model calculations, therefore allowing the study of the rotational relaxation effects induced by the quencher under highly unfavourable conditions. Vibrational energy transfer from $v'=1$ to 2 was assumed to have a negligible effect during the lifetime of the emissions similarly to observe for other diatomic hydrides where vibrational relaxation rates have been found to be more than one order of magnitude slower than rotational quenching [17]. The input values of k_N , the rate constants for electronic quenching, were those measured in this work, listed in Table 1. The set of differential equations was

Table 1
Removal rate constants for disappearance of $\text{CD}(\text{A}^2\Delta, v=0)$ in the presence of CO^a

Rotational line ^b	k_Q (10^{-11} cm ³ per molecule s ⁻¹) ^c
P (4)	4.3 ± 0.19
P (5)	4.2 ± 0.36
P (7)	3.9 ± 0.14
R (11)	4.1 ± 0.37
R (12)	4.0 ± 0.4
R (14)	3.5 ± 0.3
R (15)	3.4 ± 0.14
R (16)	2.8 ± 0.3
R (18)	2.3 ± 0.24
R (20)	2.1 ± 0.28

^a Partial pressure of Ar is 15 Torr.

^b The number in brackets is the rotational labeling of the upper state.

^c Errors are two standard errors.

Table 2

Removal rate constants for disappearance of $\text{CH}(A^2\Delta, v=0)$ in the presence of H_2 , Xe and CO

Rotational line ^a	k_Q (10^{-11}cm^3 per molecule s^{-1}) ^b		
	H_2^c	Xe ^c	CO
P (4)	0.95 ± 0.09	2.1 ± 0.15	5.2 ± 0.45^d
P (6)	0.97 ± 0.11	2.8 ± 0.15	$4.8\pm 0.3^c,d$
P (8)	1.03 ± 0.11	3.1 ± 0.4	4.3 ± 0.16^c
R (12)	3.21 ± 0.19	3.2 ± 0.3	2.3 ± 0.1^c
R (14)		1.7 ± 0.12	
R (17)	4.85 ± 0.32	0.95 ± 0.07	1.1 ± 0.04^c

^a The number in brackets is the rotational labeling of the upper state.

^b Errors are two standard errors.

^c Partial pressure of Ar is 10 Torr.

^d Partial pressure of Ar is 15 Torr.

numerically integrated using the routine ACUCHEM [18], for fixed pressures of the parent molecule and buffer gas (0.1 and 15 Torr, respectively) and pressures of CO of 0, 0.5, 1 and 1.5 Torr. The output of the kinetic calculations gave the time evolution of each rotational level population. Stern–Volmer analysis of the latter traces was carried out in a similar way as in the experimental traces and the rate constants k_N retrieved from the slopes of the Stern–Volmer plots were compared to the k_N input values (obtained from the Stern–Volmer analysis of the experimental traces).

The results of the kinetic model calculations have been summarized in Figs. 1 and 2. It has been described in previous work [10,11,16] that, in the presence of 10–15 Torr of Ar, the time resolved decay emissions from rotational levels with $N\leq 8$ builds up for about 250 ns after the photolysis pulse and decays at longer times; the decaying portion at times longer than 400 ns can be fitted to a single exponential. For levels with $N\geq 11$ only quasi monoexponential decays are observed. In Figs. 1 and 2, experimental and calculated decay traces of rotational levels $N=4$ and 12, respectively, belonging to either regime described above are shown. Effective lifetimes obtained from the quasi monoexponential decay intervals for experimental and calculated traces are plotted versus pressure of CO in the same figures. The slope of the Stern–Volmer plot obtained from the calculated traces retrieves within errors smaller than $\pm 15\%$ the input quenching rate constants (obtained from Stern–Volmer analysis of the experimental traces).

4. Discussion

In order to compare the efficiency of the different quenchers, the rate constants k given in Tables 1 and 2 are converted to cross sections by the expression $k=\sigma\langle v\rangle$. The average speed $\langle v\rangle=(8k_B T/\pi\mu)^{1/2}$, is calculated assuming translational equilibrium at room temperature; k_B and μ are, respectively, the Boltzmann constant and the reduced mass of the collision pair. In Fig. 3, the quenching cross sections are plotted versus rotational level energy. Rotational aver-

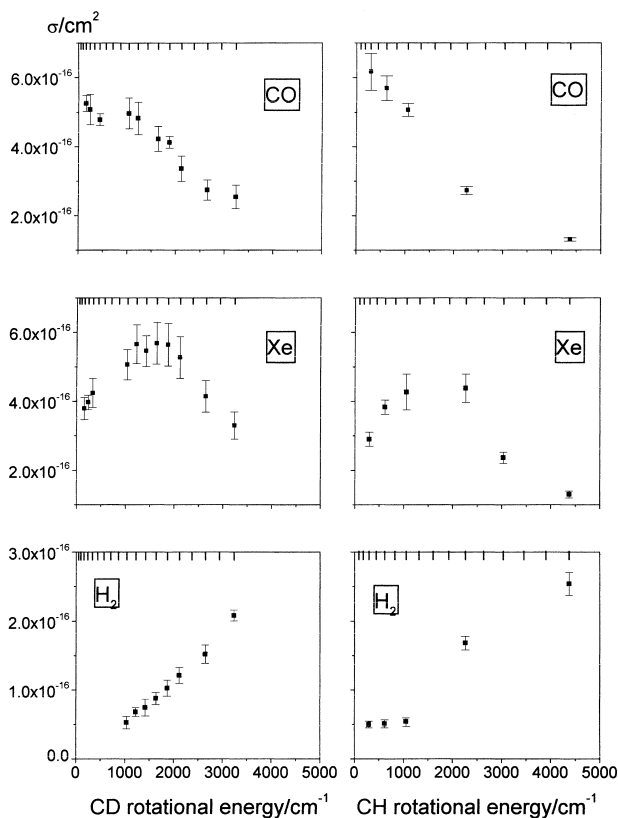


Fig. 3. Cross sections for the quenching of $\text{CD}/\text{H}(A^2\Delta)$ in the presence of H_2 , Xe and CO.

aged cross sections, obtained averaging the experimental values over a thermal rotational population distribution are depicted in Table 3.

The cross sections show a different dependence on rotational quantum number for each of the quenchers studied in this work. Quenching of $\text{CH}(A^2\Delta)$ by H_2 and Xe shows a behaviour similar to that previously observed for the deuterated radical. For the low rotational levels, cross sections with H_2 are constant within experimental errors, rising up to a factor of five with increasing rotational energy. Quenching by Xe takes increasing values with increasing rotational quantum number for levels with energy below $\sim 1000\text{cm}^{-1}$ and decreases for high rotational levels. Quenching of $\text{CD}(A^2\Delta)$ and $\text{CH}(A^2\Delta)$ by CO decreases smoothly with increasing rotational energy. For both CH and CD, at low rotational energies, H_2 is the slowest quencher, with cross sections about a fifth of the values measured for Xe and nearly one order of magnitude slower than for the fastest quencher CO.

The kinetic isotope effect [15], defined as the ratio of rate constants of normal and deuterated radicals, $k_{\text{CH}}/k_{\text{CD}}$, is very weak, if any, for quenching by CO; the low rotational levels of CH have slightly faster rate constants than in CD, but the differences can be considered to lie within experimental errors. A weak inverse isotope effect, is observed with Xe; for the latter, quenching of CH is about 80% slower than for the deuterated radical.

Table 3

Experimental cross section measured at the lowest and highest N values of CH and cross sections calculated at the most favourable orientation of the colliders and averaged^a

Molecule	$\sigma(N_{\min})/\sigma(N_{\max})$ (\AA^2)	$\sigma_{\max}/\sigma_{\text{av}}$ (\AA^2)	μ/D	$Q/10^{-21}$ esu cm ²	IP/EV	α (\AA^3)	α_{II} (\AA^3)	α_{\perp} (\AA^3)
CO	6.1/1.3	120/75	0.11 ^a	-2.5 ^c	14.5 ^d	1.95 ^a	2.6 ^b	1.625 ^b
CH(A)			0.88 ^e	2.28 ^f	8.25 ^g	2.2 ^g	2.7 ^g	2.0 ^h

^a Parameters of the long-range multipolar expansion potential used in the calculation.

^b See [21].

^c Taken from Fairchild et al. [22].

^d See [23].

^e Refer [24].

^f See [25].

^g Taken from Chen et al. [26].

^h Estimated from the data for a C–H bond in an aliphatic chain, given in [21].

The different rotational level dependence of the rate constants found for each of the quenchers studied in this work, seems to indicate that three different mechanisms are operating. The rotational dependence of cross sections in the quenching by CO indicate an attractive interaction potential. Cross sections calculated assuming that the interaction potential is due to the long range attractive terms of the multipolar expansion are in good agreement with experiment for other diatomic hydrides as OH($A^2\Sigma^+$) and NH($A^3\Pi$). This model does not provide information about cross section dependence on rotational quantum number; however, it has been shown [1,3] that, $\sigma_{\max}/\sigma_{\text{av}}$, the ratio between the maximum calculated cross section (obtained at the optimum orientation of the colliders) and the value calculated averaging over all possible relative orientations, can be related to $\sigma(N_{\min})/\sigma(N_{\max})$; $\sigma(N_{\min})$ is the experimental cross section obtained for quenching of the excited hydride in the lowest rotational state and $\sigma(N_{\max})$ corresponds to the limiting cross section value at high rotational energies. For the pair CH($A^2\Delta$) and CO, calculations within the above model are plotted in Fig. 4, using the multipole moments and ionization potentials of CO and CH given in Table 3. We obtain that the maximum cross section takes place at the collinear approach of the two molecules; in Table 3, the maximum and averaged cross sections calculated with the model are compared with the experimental values obtained in this work; the calculations lead to a ratio $\sigma_{\max}/\sigma_{\text{av}}$ of 1.6, significantly smaller than the experimental ratio $\sigma(N_{\min})/\sigma(N_{\max})$.

Cross sections that decrease with rotational quantum number can be obtained in quenching mechanisms proceeding via a strongly bound intermediate complex [19]. The quenching of the low lying $A^4\Sigma^-$ state of CH with CO appears to be driven by the formation of CHCO as the intermediate complex [13,14]; ab initio calculations have provided information about the geometry and well depth of the corresponding intermediate complex and on the location of the relevant portion of the surface of intersection with the lowest $X^2\Pi$ state [13]. Similar calculations would be needed for the higher lying $A^2\Delta$ state in order to assess the participation of the above mechanism and to elucidate

the possible participation of ground or excited states of the radical CHCO as the intermediate.

The increasing values of the rate constants with increasing rotational energy, observed in the quenching by H₂, are compatible with the presence of a barrier in the potential energy surface as predicted by theoretical calculations [20] and evidenced by the rate constant dependencies on temperature [6,7]. The presence of a barrier could also provide an explanation for the low rate constants measured in the

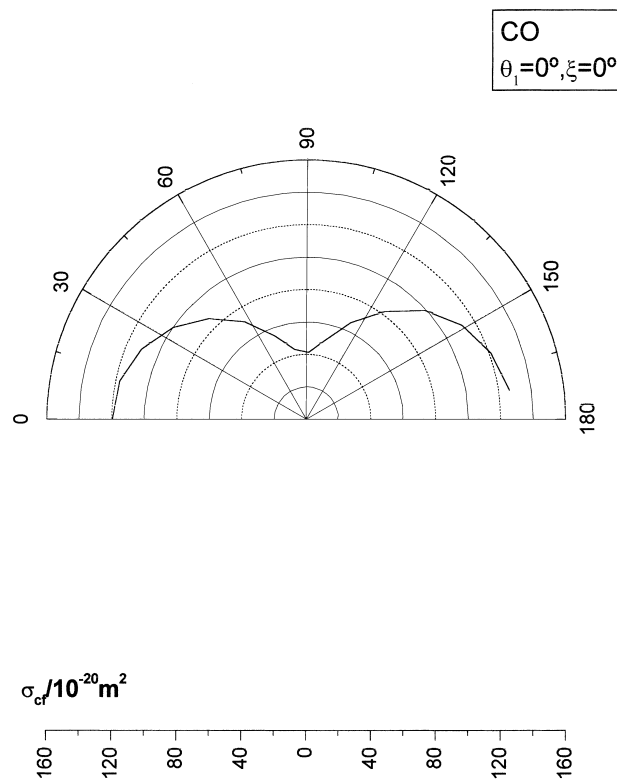


Fig. 4. Multipole forces model. Radial plot of the cross sections for complex formation as a function of the orientation of the molecules CH($A^2\Delta$) and CO. The orientation angles have been defined in [3]. In the inset are given the values of the orientation angles at which the maximum cross section occurs. The parameters of the calculation are listed in Table 3.

quenching of excited methylidyne, more than one order of magnitude slower than for other excited hydrides with the same quencher [1].

In the case of quenching by Xe, the rotational dependence of the rate constants has been discussed in previous work [11]; the present results add not enough evidence to clarify the mechanisms responsible for the bent dependence observed. The rate constants of both isotopic forms are a similar function of the rotational energy, with the maximum values at rotational energies near 1500 cm^{-1} , although somewhat slower quenching rates are observed for the protonated methylidyne. As the interaction potential between the colliders is expected to be invariant upon isotopic substitution, the kinetic isotopic effect observed may indicate that following the formation of a collision complex, the deuterated substitute could have a larger probability to relaxation into the lower states due to the higher density of states at similar energies.

5. Conclusions

The rotational dependencies of cross sections for removal of $\text{CD}(A^2\Delta)$ by CO and the same state of CH by H_2 , Xe and CO have been studied. The results indicate that the interaction with H_2 involves the presence of energy barriers in the potential surface; the removal by CO is governed by an attractive potential and a more complicated interaction seems to be present in the quenching by Xe. The nature of the attractive potential in the interaction with CO could be related to the formation as the intermediate of an excited electronic state of the stable radical CHCO.

Acknowledgements

Financial support from Spanish DGESIC (PB96-0844-CO2-01), is acknowledged.

References

- [1] R.A. Copeland, M.J. Dyer, D.R. Crosley, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 4022.
- [2] D.R. Crosley, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 6273.
- [3] R.D. Kenner, S. Pfannenber, P. Heirinch, F. Stuhl, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 6585.
- [4] A.E. Bailey, D.E. Heard, P.H. Paul, M.J. Pilling, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 2915.
- [5] P. Heinrich, F. Stuhl, *Chem. Phys.* 199 (1995) 105.
- [6] P. Heinrich, F. Stuhl, *Chem. Phys.* 199 (1995) 297.
- [7] C. Chen, F. Wang, Y. Chen, X. Ma, *Chem. Phys.* 230 (1998) 317.
- [8] J. Luque, J. Ruiz, M. Martin, *Laser Chem.* 14 (1994) 207.
- [9] A. Alonso, M. Ponz, M. Martin, *Chem. Phys. Lett.* 258 (1996) 465.
- [10] M. Martin, M. Castillejo, *Chem. Phys. Lett.* 266 (1997) 111.
- [11] M. Martin, C. Cerezo, *Chem. Phys. Lett.* 288 (1998) 799.
- [12] C.H. Hu, H.F. Schaefer III, Z. Hou, K.D. Bayes, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 6904.
- [13] D.R. Yarkony, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 17439.
- [14] C. Mehlmann, M.J. Frost, D.H. Heard, B.J. Orr, P.J. Nelson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 2335.
- [15] D. Lu, D. Maurice, D.G. Truhlar, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 6206.
- [16] C. Cerezo, R. Torres, J. Ruiz, M. Martin, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 132 (2000) 19.
- [17] J.L. Cooper, J.C. Whitehead, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 89 (1993) 1287.
- [18] W. Braun, J.T. Herron, D. Kahaner, *Int. J. Chem. Kinet.* 20 (1988) 51.
- [19] M. Quack, J. Troe, *Ber. Busenges. Physik. Chem.* 79 (1975) 170.
- [20] A. Vegiri, S. Farantos, *Chem. Phys. Lett.* 167 (1990) 278.
- [21] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtis, R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, 4th Edition, Wiley, New York, 1967, pp. 440, 947–950.
- [22] P.W. Fairchild, G.P. Smith, D.R. Crosley, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 1795.
- [23] *Handbook of Chemistry and Physics*, 66th Edition, CRC Press, Boca Raton, 1984.
- [24] E.A. Scarl, F.W. Dalby, *Can. J. Phys.* 52 (1974) 1429.
- [25] T. Stoecklin, C. Clary, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 7346.
- [26] C. Chen, X. Wang, S. Yu, Q. Lu, X. Ma, *Chem. Phys. Lett.* 197 (1992) 286.