

Javier Ruiz del Castillo

**FOTODISOCIACIÓN DE UN
HAZ MOLECULAR DE CETENA
A 193 nm.
PROCESOS DE UNO
Y DOS FOTONES.**



* 5 3 0 9 5 4 2 8 2 5 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

TESIS DOCTORAL

Directora:

Dra. Margarita Martín Muñoz
Investigadora científica

Departamento de Química Láser
Instituto de Química Física Rocasolano
C. S. I. C.

Departamento de Óptica
Facultad de Ciencias Físicas
Universidad Complutense de Madrid

Madrid 1995

Fe de erratas.

Pág. 7. Pie de la **Fig. 2.4.** Donde dice *representación topológica* debe decir *representación topográfica.*

Pág. 78. Pie de la **Fig. 2.4.** Donde dice *representación topológica* debe decir *representación topográfica.*

Durante toda la tesis. Donde dice fotomultiplicador *Hamamatsu* debe decir *Hamamatsu.*

Pág. 178. En pie de la **Fig. 4.2.** Donde dice $2p3s\ ^1P_1^o \rightarrow 2p_2\ ^1S_0$ debe decir $2p3s\ ^1P_1^o \rightarrow 2p^2\ ^1S_0.$

Pág. 191. En línea 16, donde dice ... *estará superpuesta a la intensa* debe decir *estará superpuesta a la débil, pero comparativamente más importante*

Pág. 195. En línea 29, donde dice *espectral* debe decir *espectral.*

Pág. 205. En línea 29, donde dice *de un función* debe decir *de una función.*

Pág. 224. En la línea 25, donde dice *espectral* debe decir *espectral.*

Pág. 226. Entre las líneas 14 y 15, faltan dos líneas que digan: ... *OH (X²II) que pudiera absorber un fotón del láser y promocionarse al estado electrónico excitado*

Pág. 275. En la línea 29, donde dice *selalando* debe decir *señalando.*

Pág. 290. En la *Bibliografía* del **Cap. 5,** entre las líneas 32 y 33, falta reseñar la referencia siguiente:

Grev R. S. y Schaefer III H. F., "Thermochemistry of CH_n, SiH_n (n=0-4), and the cations SiH⁺, SiH₂⁺, and SiH₃⁺: a converged quantum mechanical approach", *J. Chem. Phys.* 97(1992), 8389-8406.

Pág. 298. En la línea 6, donde dice *bofotónica* debe decir *bifotónica.*

Javier Ruiz del Castillo

***FOTODISOCIACIÓN DE UN
HAZ MOLECULAR DE CETENA
A 193 nm.
PROCESOS DE UNO
Y DOS FOTONES.***

TESIS DOCTORAL

**Directora:
Dra. Margarita Martín Muñoz
Investigadora científica**

**Departamento de Química Láser
Instituto de Química Física *Rocasolano*
C. S. I. C.**

**Departamento de Óptica
Facultad de Ciencias Físicas
Universidad Complutense de Madrid**

Madrid 1995

*Eh, ojo que no mira más allá no ayuda al pie,
eh, ojo que no mira más acá tampoco fue,
eh, ojo puesto en todo ya ni sabe lo que ve,
uh, oyeme ésto y díme, díme lo que piensas tú.*

*(Fábula de los tres hermanos,
Silvio Rodríguez)*

*A mis padres y hermanos,
que me apoyaron en todo momento.*

Y por supuesto, a Rut.

Deseo agradecer muy especialmente la exquisita dedicación, acompañamiento y cercanía que siempre me mostró *Marga*, a lo largo de todos los días de estos cerca de seis años que trabajé junto a ella, en la oscuridad del laboratorio, o detrás de una pantalla de ordenador.

Asimismo, mi reconocimiento y agradecimiento a todas las personas que de una u otra forma me ayudaron y apoyaron en la siempre grata tarea del trabajo de realización de esta *Tesis Doctoral*. Sin la desinteresada y profesional aportación de todos mis compañeros del grupo de *Química Láser*, así como de los profesionales de los distintos *Talleres* y de la *Biblioteca* del Instituto, esta Tesis, simplemente, no habría sido. Mención destacada merecen las aportaciones, en el campo de las ideas y en el de las realizaciones, de *D. Miguel Rodríguez Artigas (MRA)*, siempre dispuesto a echar una mano.

Quiero agradecer igualmente la siempre cercana y sincera compañía de mi *familia* y *amigos*, quienes siempre me comprendieron y apoyaron. Gracias a mis padres, por su constante ejemplo de trabajo y estudio. *Vicente* y *Sonia* me echaron frecuentemente una mano, no siempre adecuadamente agradecida. A *Rut*, gracias por acompañarme en todo momento (hasta en los peores momentos de redacción de tesis). A todos los que compartieron mis buenos y malos ratos, gracias. Sus ratos de amistad y de ocio fueron apoyo y estímulo permanente.

Índice general.

Cap. 1. Introducción.

***Cap. 2. Cálculo de poblaciones
vibro-rotacionales
a partir de espectros de emisión
en moléculas diatómicas.***

2.1. INTRODUCCIÓN.

***2.2. MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE POTENCIALES
INTERNUCLEARES EN MOLÉCULAS DIATÓMICAS.***

2.2.1. Métodos de evaluación.

2.2.2. Estados electrónicos ligados.

2.2.2.1. Región intermedia.

2.2.2.2. Región de cortas distancias.

2.2.2.3. Región de largas distancias.

2.2.3. Estados electrónicos disociativos.

2.3. SOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE ONDAS.

2.3.1. Estudio de la bondad de la función de ondas.

2.4. EVALUACIÓN DE LAS PROBABILIDADES DE TRANSICIÓN.

2.4.1. Fuerza de línea vibracional.

2.4.2. Fuerza de línea rotacional.

2.5. ERRORES DE ENTRADA EN EL CÁLCULO.

- 2.5.1. Errores en la determinación de potenciales.
- 2.5.2. Errores en el cálculo de frecuencias y probabilidades de transición.
- 2.5.3. Errores en el espectro experimental.

2.6. MÉTODO NUMÉRICO DE CÁLCULO.

- 2.6.1. Sistemas mal condicionados e inestabilidad numérica.
- 2.6.2. Principios y método de cálculo.
- 2.6.3. Procedimiento de regularización.

2.7. PRUEBAS SOBRE EL ALGORITMO.

- 2.7.1. Efecto del ruido espectral aleatorio.
- 2.7.2. Efecto del solapamiento de líneas espectrales.

2.8. CONCLUSIONES.

2.9. BIBLIOGRAFÍA.

Cap. 3. Dispositivos experimentales.

3.1. INTRODUCCIÓN.

3.2. SÍNTESIS Y PURIFICACIÓN DE LA CETENA.

- 3.2.1. Método de síntesis.
- 3.2.2. Purificación y análisis de pureza.

3.3. SISTEMA DE EXCITACIÓN.

- 3.3.1. Láseres de excímero.
 - 3.3.1.1. Láser de ArF.
 - 3.3.1.2. Láseres de excímero en tándem.
 - 3.3.1.3. Mezclas gaseosas; sistema de llenado y vaciado.
- 3.3.2. Láser de colorante.
 - 3.3.2.1. Descripción.
 - 3.3.2.2. Disoluciones utilizadas.
- 3.3.3. Sistema de focalización. Camino óptico.

3.4. CÁMARA DE HACES MOLECULARES.

- 3.4.1. Expansión en cámara de vacío en régimen pulsado.

3.4.2. Descripción.

3.4.2.1. Válvula pulsada.

3.4.2.2. Sistema de mezcla cetena/gas portador.

3.4.2.3. Elementos ópticos en la cámara.

3.4.3. Caracterización del haz molecular.

3.5. SISTEMA DE DETECCIÓN.

3.5.1. Registro de espectros de fluorescencia espontánea.

3.5.2. Registro de espectros de fluorescencia inducida por láser.

3.5.3. Medidas con resolución temporal.

3.5.4. Medidas de la dependencia de la señal de fluorescencia con la energía del láser.

3.6. DIGITALIZACIÓN DE LA SEÑAL Y SISTEMA DE CONTROL.

3.6.1. Integrador de puerta.

3.6.2. Digitalización de la señal y funciones de control de la unidad MRA-II.

3.6.3. Secuencia temporal de los pulsos de control.

3.6.4. Optimización de los retrasos de los pulsos de control.

3.7. TRATAMIENTO NUMÉRICO DE LOS DATOS.

3.7.1. Medidas de espectros de fluorescencia.

3.7.2. Medidas en tiempo real.

3.8. BIBLIOGRAFÍA.

**Cap. 4. Fotodisociación de cetena
a 193 nm.**

4.1. INTRODUCCIÓN.

4.2. FORMACIÓN DEL RADICAL CH_2 (b^1B_1 y a^1A_1).

4.2.1. Espectro de fluorescencia del radical CH_2 ($b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$).

4.2.2. Dependencia de la fluorescencia del radical CH_2 ($b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$) con la energía del láser.

4.2.3. Medidas con resolución temporal de la fluorescencia del radical CH_2 ($b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$).

4.2.4. Espectroscopía inducida por láser del radical CH_2 ($a^1A_1 \rightarrow b^1B_1$).

4.3. FORMACIÓN DEL RADICAL CH ($A^2\Delta$).

4.3.1. Espectro de fluorescencia del radical CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$).

4.3.2. Dependencia de la fluorescencia del radical CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$) con la energía del láser.

4.3.3. Medidas con resolución temporal de la fluorescencia del radical CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$).

4.3.4. Distribución de población ro-vibracional del radical CH ($A^2\Delta$).

4.3.5. Espectro de fluorescencia del radical CD ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$).

4.3.6. Distribución de población ro-vibracional del radical CD ($A^2\Delta$).

4.3.7. Formación del radical CH ($A^2\Delta$). Experimentos con dos láseres.

4.4. FORMACIÓN DEL ESTADO ATÓMICO C ($2p^2 \ ^1D_2$).

4.5. BÚSQUEDA DEL OH ($X^2\Pi$).

4.6. COMPARACIÓN DE LAS DISTINTAS EMISIONES.

4.7. BIBLIOGRAFÍA.

Cap. 5. Procesos en la fotofragmentación de ceteno a 193 nm.

5.1. INTRODUCCIÓN.

5.2. PROCESOS DE FRAGMENTACIÓN.

5.2.1. Termodinámica de los procesos involucrados.

5.2.2. Fragmentación por vía absorción bifotónica molecular.

5.2.3. Fragmentación por vía radical metileno.

5.2.4. Fragmentación por vía radical cetenilo.

5.2.5. Otras vías de fotofragmentación.

5.3. PROCESOS DE UN FOTÓN: FORMACIÓN DEL RADICAL CH_2 .

5.3.1. Análisis espectral de la emisión de fluorescencia del CH_2
($b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$).

5.3.2. Mecanismos de formación del radical CH_2 .

**5.4. PROCESOS DE DOS FOTONES: FORMACIÓN DEL RADICAL
CH.**

5.4.1. Distribución de población naciente en el radical CH.

5.4.2. Análisis del reparto de energía en el radical CH.

5.4.2.1. Análisis del reparto de energía para los
niveles de spin-órbita.

5.4.2.2. Análisis del reparto de energía para los
niveles de desdoblamiento-A.

5.4.2.3. Análisis del reparto de energía para los
niveles de simetría electrónica.

5.4.3. Reparto estadístico (Prior) de energía sobre el radical
CH, según distintos procesos de fotofragmentación.

5.4.4. Mecanismos de formación del radical CH.

5.5. BIBLIOGRAFÍA.

Cap. 6. Conclusiones.

Apéndice 1.

Programas de cálculo EMD.

Apéndice 2.

Modelo de reparto estadístico Prior.

Indice de figuras.

Fig. 2.1 a) Magnitud monótonamente decreciente de los valores singulares σ_i en un problema mal condicionado típico. b) Comportamiento comparativo de los valores absolutos de los coeficientes de Fourier $|u_i B|$ promediados (promedio de cada tres puntos). El centro del círculo representa el primer valor singular despreciado, elegido en la región donde se satisface la Condición de Picard Discreta. Los valores mostrados en el gráfico corresponden a la aplicación del algoritmo al ejemplo descrito en la sección 2.7.2 bajo condiciones de resolución espectral alta (FWHM de 0.03 nm) y sin ruido añadido a las intensidades espectrales.

Fig. 2.2 a) Magnitud monótonamente creciente de la norma del vector solución versus número de valores singulares despreciados en un problema mal condicionado típico. b) Magnitud monótonamente decreciente de la norma del vector de los residuos versus número de valores singulares despreciados en un problema mal condicionado típico. Los valores mostrados en el gráfico corresponden a la aplicación del algoritmo al ejemplo descrito en la sección 2.7.2 bajo condiciones de resolución espectral alta (FWHM de 0.03 nm) y sin ruido añadido a las intensidades espectrales.

Fig. 2.3 Representación de los errores en el espectro $\|AX-B\|_2$ y errores en la distribución de población $\|X-X_{imp}\|_2$ frente a número de valores singulares despreciados: a) en cálculos con resolución espectral alta (FWHM de 0.03 nm) y con un nivel de ruido aleatorio superpuesto al espectro original del 4.5 por ciento del máximo de la emisión; b) en cálculos con condiciones de resolución baja (FWHM de 0.16 nm) y sin ruido superpuesto. Las unidades dependen de las del espectro original.

Fig. 2.4 Páginas posteriores: Representaciones tridimensional y topológica que representan el error en las distribuciones de población como función del número de valores singulares despreciados y como función del nivel de ruido (gráficas a y c) o de la resolución espectral (gráfica b). Se representan todas las soluciones con errores espectrales menores que 0.054. a) Error en la población (eje z) obtenido despreciando diferente número de valores singulares, y con niveles de ruido espectral aleatorio diferentes (desde 0.5 por ciento hasta 12 por ciento del máximo de los espectros), calculados con resolución espectral de 0.03 nm. b) Error en la población obtenido para diferente número de valores singulares despreciados, y con resolución espectral entre 0.03 nm y 0.22 nm, sin ruido aleatorio superpuesto. c) Igual que a, pero con

resolución espectral de 0.16 nm. El centro de los círculos representa el error en la población obtenida cuando se selecciona la solución según el criterio de la curva-L.

Fig. 2.5 Curva-L que representa $|AX - B|_2$ versus $|X|_2$. Para cada curva-L, se muestran dos gráficas: una de ellas calculada antes de hacer cero las poblaciones negativas, y otra calculada después de hacer cero las poblaciones negativas (sin significado físico). a) Cuando se aplica el cálculo a espectros altamente resueltos (FWHM de 0.06 nm) y sin ruido aleatorio superpuesto. b) Cuando se aplica el cálculo a espectros con baja resolución (FWHM de 0.16 nm), y sin ruido aleatorio superpuesto. Los puntos computados como vértice de la curva-L se indican mediante un círculo abierto.

Fig. 3.1 Esquema experimental de los dispositivos láser utilizados.

Fig. 3.2 Esquema de la máquina de haces moleculares.

Fig. 3.3 Esquema del bulbo de mezclas utilizado para introducir los gases en la cámara de haces supersónicos.

Fig. 3.4 Curva de respuesta del sistema experimental de detección formado por monocromador Jarrell-Ash 82-000 y fotomultiplicador Hamamatsu R928.

Fig. 3.5 Esquema experimental de los dispositivos de detección utilizados en experimentos de fluorescencia de fotofragmentos.

Fig. 3.6 Esquema experimental de los dispositivos de detección utilizados en experimentos de fluorescencia inducida por láser.

Fig. 3.7 Esquema de las funciones de control del sistema experimental llevadas a cabo por la unidad MRA-II.

Fig. 3.8 Secuencia temporal de los pulsos de disparo generados por la unidad de control MRA-II.

Fig. 3.9 Configuración típica de disparo cuando se utiliza el generador de pulsos y retrasos SRS DG535. DE y DR son los diodos emisor y receptor, respectivamente.

Fig. 3.10 Secuencia típica de disparo del láser MPB y del pulso de corriente de la válvula pulsada.

Fig. 3.11 Configuración típica de disparo cuando se utiliza el generador de retrasos MRA-DG. GP, DE y DR son el generador de pulsos cuadrados y los diodos emisor y receptor, respectivamente.

Fig. 4.1 Representación del espectro de fluorescencia del sistema CH_2 ($b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$), tras la fotólisis de cetena en un haz molecular a 193 nm, en la región espectral comprendida entre

500 y 760 nm. La asignación de las transiciones más importantes se detallará en la Sección 5.3.

Fig. 4.2 Representación del espectro de fluorescencia del sistema CD_2 ($b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$), tras la fotólisis de cetena deuterada en un haz molecular a 193 nm, en la región espectral comprendida entre 500 y 760 nm.

Fig. 4.3 Representación logarítmica de la dependencia de la intensidad de fluorescencia del sistema CH_2 ($b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$), en función de la energía del láser de disociación. La pendiente de la recta, cercana a uno, indica que se trata de un proceso debido a la absorción de un fotón.

Fig. 4.4 a) Representación de la traza experimental del decaimiento de la fluorescencia del sistema CH_2 ($b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$) resuelta temporalmente. b) Porción de la traza seleccionada para el ajuste multiexponencial. c) Representación semilogarítmica de la porción seleccionada de la traza, donde se hace evidente la necesidad de ajustar la traza a más de una exponencial. La línea continua representa el mejor ajuste obtenido (a dos exponenciales). d) Representación de los residuos tras ajustar a dos exponenciales. e) Representación de la función de autocorrelación de los residuos, que muestra una rápida convergencia a cero, como debe corresponder a un buen ajuste. f) Representación de la distribución de los residuos alrededor del valor medio.

Fig. 4.5 Representación del espectro de fluorescencia inducida por láser del sistema CH_2 ($a^1A_1 \rightarrow b^1B_1$), tras la fotólisis de la cetena en un haz molecular a 308 nm, en la región espectral de prueba comprendida entre 588.5 y 593.1 nm.

Fig. 4.6 a) Representación del espectro experimental de fluorescencia del sistema CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$), tras la fotólisis de cetena en un haz molecular a 193 nm, en la región espectral comprendida entre 415 y 441 nm. b) Espectro de fluorescencia simulado con el método descrito en el Capítulo 2.

Fig. 4.7 a) Representación logarítmica de la dependencia de la intensidad de fluorescencia del sistema CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$), en función de la energía del láser de disociación. La pendiente de la recta, cercana a dos, indica que se trata de un proceso debido a la absorción de dos fotones. b) Representación logarítmica de la señal de fluorescencia del sistema CH_2 ($b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$), en función de la energía del láser de disociación. La pendiente de la recta, cercana a uno, indica que se trata de un proceso debido a la absorción de un fotón.

Fig. 4.8 a) Representación de la traza experimental del decaimiento de la fluorescencia del sistema CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$) resuelta temporalmente. b) Porción de la traza seleccionada para el ajuste multiexponencial. c) Representación semilogarítmica de la porción seleccionada de la traza y mejor ajuste a una única exponencial (línea continua). d) Representación de los residuos tras ajustar a una exponencial. e) Representación de la función de autocorrelación de los residuos. f) Representación de la distribución de los residuos alrededor del valor medio.

Fig. 4.9 a) Magnitud monótonamente decreciente de los valores singulares obtenidos en la descomposición en valores singulares del problema de cálculo de la distribución de población vibro-rotacional responsable del espectro de emisión de fluorescencia del radical CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$) tras la fotodisociación a 193 nm de un haz molecular de cetena. b) Comportamiento comparativo de los valores absolutos de los coeficientes de Fourier promediados (promedio de cada tres puntos). El centro del círculo representa el primer valor singular despreciado, elegido en la región donde se satisface la Condición de Picard Discreta.

Fig. 4.10 Curva-L que representa la norma del vector de los residuos frente a la norma del vector solución para el problema de valores singulares de la Fig. 4.9. Cada punto corresponde a la elección de un parámetro de corte (número de valores singulares retenidos en el cálculo) diferente. Se representan dos curvas: una de ellas se calcula antes de hacer cero las poblaciones negativas obtenidas, y la otra se calcula después de anular dichas soluciones negativas, sin significado físico. Se señala la solución escogida para computar la distribución de población solución.

Fig. 4.11 Distribución vibracional de población calculada a partir del espectro experimental de la Fig. 4.6.a, con ayuda del Método de cálculo descrito en el Capítulo 2. Para los distintos niveles vibracionales, se señala la población total de los subniveles spin-órbita, y dobletes Λ separadamente.

Fig. 4.12 Distribución rotacional de población calculada a partir del espectro experimental de la Fig. 4.6.a, con ayuda del Método de cálculo descrito en el Capítulo 2. Para los distintos niveles vibracionales, se señala la población total de los subniveles spin-órbita, y dobletes Λ separadamente: a) Distribución rotacional para $v = 0$. b) Distribución rotacional para $v = 1$. c) Distribución rotacional para $v = 2$.

Fig. 4.13 a) Representación del espectro experimental de fluorescencia del sistema CD ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$), tras la fotólisis de cetena deuterada en un haz molecular a 193 nm, en la región espectral comprendida entre 417 y 437 nm. b) Espectro de fluorescencia simulado con el método descrito en el Capítulo 2.

Fig. 4.14 a) Magnitud monótonamente decreciente de los valores singulares obtenidos en la descomposición en valores singulares del problema de cálculo de la distribución de población vibro-rotacional responsable del espectro de emisión de fluorescencia del radical CD ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$) tras la fotodisociación a 193 nm de un haz molecular de cetena deuterada. b) Comportamiento comparativo de los valores absolutos de los coeficientes de Fourier promediados (promedio de cada tres puntos). El centro del círculo representa el primer valor singular despreciado, elegido en la región donde se satisface la Condición de Picard Discreta.

Fig. 4.15 Curva-L que representa la norma del vector de los residuos frente a la norma del vector solución para el problema de valores singulares de la Fig. 4.14. Cada punto corresponde a la elección de un parámetro de corte (número de valores singulares retenidos en el cálculo) diferente. Se representan dos curvas: una de ellas se calcula antes de hacer cero las poblaciones negativas obtenidas, y la otra se calcula después de anular dichas soluciones

negativas, sin significado físico. Se señala la solución escogida para computar la distribución de población solución.

Fig. 4.16 Distribución vibracional de población calculada a partir del espectro experimental de la Fig. 4.13.a, con ayuda del Método de cálculo descrito en el Capítulo 2. Para los distintos niveles vibracionales, se señala la población total de los subniveles spin-órbita, y dobletes A separadamente.

Fig. 4.17 Distribución rotacional de población calculada a partir del espectro experimental de la Fig. 4.13.a, con ayuda del Método de cálculo descrito en el Capítulo 2. Para los distintos niveles vibracionales, se señala la población total de los subniveles spin-órbita, y dobletes A separadamente: a) Distribución rotacional para $v = 0$. b) Distribución rotacional para $v = 1$.

Fig. 5.1 Diagrama energético para los estados electrónicos producto de las especies implicadas en la fotodisociación de la cetena a 193 nm gracias a la absorción de dos fotones del haz láser; se contemplan dos diferentes procesos de ruptura por vía molecular: la que origina CH, H y CO, y la que origina HCO y CH.

Fig. 5.2 Diagrama energético para los estados electrónicos producto de las especies implicadas en la fotodisociación de la cetena a 193 nm gracias a un proceso de ruptura vía radical metileno.

Fig. 5.3 Diagrama energético para los estados electrónicos producto de las especies implicadas en la fotodisociación de la cetena a 193 nm gracias a un proceso de ruptura vía radical cetenilo.

Fig. 5.4 Distribuciones rotacionales de población en representación tipo Boltzmann, para los cuatro subniveles de estructura fina (de spin y de desdoblamiento- Δ) para el nivel vibracional $v = 0$ del radical CH ($A^2\Delta$) obtenido tras la fotodisociación de un haz molecular de cetena a 193 nm. Las poblaciones son las representadas en la Fig. 4.12.a, calculadas según se describió en la Sección 4.3.4.

Fig. 5.5 Selectividad en la población de los subniveles de estructura fina de spin-órbita, para el nivel vibracional $v = 0$ del radical CH ($A^2\Delta$) obtenido tras la fotodisociación de un haz molecular de cetena a 193 nm. Se representa el cociente entre las poblaciones de los subniveles 1e y 1f, y las poblaciones de los subniveles 2e y 2f. Dicha proporción se ha multiplicado por el término $(N+1)/N$ para tener en cuenta la degeneración de los estados.

Fig. 5.6 Selectividad en la población de los subniveles de estructura fina de desdoblamiento- Δ , para el nivel vibracional $v = 0$ del radical CH ($A^2\Delta$) obtenido tras la fotodisociación de un haz molecular de cetena a 193 nm. Se representa el cociente entre las poblaciones de los subniveles 1e y 2e, y las poblaciones de los subniveles 1f y 2f.

Fig. 5.7 Selectividad en la población de los subniveles de estructura fina respecto a su simetría electrónica, para el nivel vibracional $v = 0$ del radical CH ($A^2\Delta$) obtenido tras la

fotodisociación de un haz molecular de cetena a 193 nm. Se representa el cociente entre las poblaciones de los subniveles 1e y 2f (estados simétricos), y las poblaciones de los subniveles 1f y 2e (estados antisimétricos).

Fig. 5.8 Comparación entre la distribución de población rotacional promedio (de los cuatro subniveles de estructura fina) para el nivel vibracional $v = 0$ del radical CH ($A^2\Delta$) obtenido tras la fotodisociación de un haz molecular de cetena a 193 nm (Fig. 4.12.a), y la calculada con ayuda del modelo de reparto de energía estadístico Prior para un camino de disociación según el esquema de ruptura molecular $\text{CH}_2\text{CO} (X^1A_1) \rightarrow \text{CH} (A^2\Delta) + \text{H} (2S_{1/2}) + \text{CO} (X^1\Sigma^+)$.

Fig. A1.1 Diagrama de flujo del programa POMOL.BAS.

Fig. A1.2 Diagrama de flujo del programa ESTPO.BAS.

Indice de tablas.

Tab. 3.1 Pureza y procedencia de las diferentes sustancias químicas utilizadas en los experimentos.

Tab. 3.2 Concentraciones gaseosas (expresadas en milibares) utilizadas en el llenado de los diferentes láseres de exciploje utilizados en el laboratorio (1 mbar = 0.75 torr).

Tab. 3.3 Características más importantes del colorante utilizado. Las indicaciones para el rango representan las longitudes de onda a que son claramente apreciables los anillos de difracción producidos por el láser de colorante al atravesar el etalón.

Tab. 3.4 Temperaturas y presiones de vapor de cetena utilizadas para la realización de los distintos experimentos.

Tab. 3.5 Filtros espectrales utilizados en la realización de los distintos experimentos.

Tab. 3.6 Secuencia de los pulsos que gobiernan la sincronización óptima de los distintos dispositivos experimentales del laboratorio de fotofragmentos, cuando se utiliza el generador de pulsos y retrasos SRS DG535. Los pulsos de disparo de los láseres (MPB y IQFR) terminan automáticamente con el último pulso.

Tab. 3.7 Retrasos introducidos en los pulsos que gobiernan la sincronización óptima de los distintos dispositivos experimentales del laboratorio de fotofragmentos, cuando se utiliza el generador de retrasos MRA-DG. El tiempo de apertura de válvula preseleccionado en el programa de control de la unidad MRA-II ha de ser igual a 1000 μ s.

Tab. 4.1 Temperaturas Boltzmann que mejor ajustan las distribuciones de población vibracional y rotacionales obtenidas para el radical CH ($A^2\Delta$) en la fotodisociación de un haz molecular de cetena a 193 nm, y descritas respectivamente en las Fig. 4.11 y Fig 4.12. Energías promedio obtenidas a partir de las mismas distribuciones de población.

Tab. 4.2 Temperaturas Boltzmann que mejor ajustan las distribuciones de población vibracional y rotacionales obtenidas para el radical CD ($A^2\Delta$) en la fotodisociación de un haz molecular de cetena deuterada a 193 nm, y descritas respectivamente en las Fig. 4.16 y Fig 4.17. Energías promedio obtenidas a partir de las mismas distribuciones de población.

Tab. 4.3 Comparación entre las señales de fluorescencia relativas (ya corregidas por la respuesta espectral del sistema de detección) de cada sistema de emisión detectado tras la fotólisis a 193 nm de un haz molecular de cetena. Los tiempos de vida señalados sólo muestran el orden de magnitud de los mismos, y han sido tomados de García-Moreno 1993 b para el CH_2 , de Becker 1980 para el CH (A-X), y de Brzozowski 1976 para el CH (B-X) y (C-X). El dato para el C está tomado de Radzig 1985.

Tab. 4.4 Comparación entre las señales de fluorescencia relativas (ya corregidas por la respuesta espectral del sistema de detección) de cada sistema de emisión detectado tras la fotólisis a 193 nm de un haz molecular de cetena deuterada. Los tiempos de vida señalados sólo muestran el orden de magnitud de los mismos, y han sido tomados de Ashfold 1981 para el CD_2 , de Danielsson 1993 para el CD (A-X) y (B-X). El dato para el C está tomado de Radzig 1985.

Tab. 5.1 Entalpías estándar de formación en el cero absoluto para las distintas especies implicadas en la fotodisociación a 193 nm de un haz molecular de cetena.

Tab. 5.2 Energías de los estados electrónicos excitados para las distintas especies implicadas en la fotodisociación a 193 nm de un haz molecular de cetena. Todas ellas están referidas a las energías de los estados electrónicos fundamentales de cada especie molecular.

Tab. 5.3 Energías conocidas para los niveles vibracionales del CH_2 (b^1B_1). Las energías con asterisco son calculadas, el resto son conocidas experimentalmente.

Tab. 5.4 Constantes espectroscópicas para el desarrollo de los niveles vibracionales del CH_2 (b^1B_1) ($v_1, v_2, 0$).

Tab. 5.5 Energías para los niveles vibracionales del CH_2 (a^1A_1). Las energías con asterisco son calculadas, el resto son conocidas experimentalmente.

Tab. 5.6 Energías rotacionales medias (promedio para los cuatro estados de estructura fina) para los niveles vibracionales del radical CH ($A^2\Delta$) formado en la fotodisociación láser de un haz molecular de cetena, obtenidas según un modelo de reparto de energía estadístico Prior, y para un camino de disociación $CH_2CO(X^1A_1) \rightarrow CH(A^2\Delta) + H(^2S_{1/2}) + CO(X^1\Sigma^+)$. Se expresa asimismo la energía vibracional media para todos los estados vibracionales, y para los niveles $v = 0, 1$ y 2.

Tab. 5.7 Energías rotacionales medias (promedio para los cuatro estados de estructura fina) para los niveles vibracionales del radical CH ($A^2\Delta$) formado en la fotodisociación láser de un haz molecular de cetena, obtenidas según un modelo de reparto de energía estadístico Prior, y para un camino de disociación $CH_2CO(X^1A_1) \rightarrow CH(A^2\Delta) + HCO(X^2A')$. Se expresa

asimismo la energía vibracional media para todos los estados vibracionales, y para los niveles $v = 0, 1$ y 2 .

Tab. 5.8 Energías rotacionales medias (promedio para los cuatro estados de estructura fina) para los niveles vibracionales del radical CH ($A^2\Delta$) formado en la fotodisociación láser de un haz molecular de cetena, obtenidas según un modelo de reparto de energía estadístico Prior, y para un camino de disociación en dos etapas: 1) $CH_2CO(X^1A_1) \rightarrow CH_2(b^1B_1) + CO(X^3\Sigma^+)$; 2) $CH_2(b^1B_1) \rightarrow CH(A^2\Delta) + H(^2S_{1/2})$. Se expresa asimismo la energía vibracional media para todos los estados vibracionales (sólo se pueblan los niveles $v = 0, 1$ y 2). La energía vibracional media sobre el CH_2 (b^1B_1) formado tras la absorción del primer fotón es de 5380 cm^{-1} .

Tab. 5.9 Energías rotacionales medias (promedio para los cuatro estados de estructura fina) para los niveles vibracionales del radical CH ($A^2\Delta$) formado en la fotodisociación láser de un haz molecular de cetena, obtenidas según un modelo de reparto de energía estadístico Prior, y para un camino de disociación en dos etapas: 1) $CH_2CO(X^1A_1) \rightarrow CHCO(X^2A'') + H(^2S_{1/2})$; 2) $CHCO(X^2A'') \rightarrow CH(A^2\Delta) + CO(X^1\Sigma^+)$. Se utiliza un tratamiento continuo para la densidad de estados que describe la energía vibracional del cetenilo. Se expresa asimismo la energía vibracional media para todos los estados vibracionales (sólo se pueblan los niveles $v = 0$ y 1). La energía vibracional media sobre el CHCO (X^2A'') formado tras la absorción del primer fotón es de 9850 cm^{-1} .

Tab. 5.10 Energías rotacionales medias (promedio para los cuatro estados de estructura fina) para los niveles vibracionales del radical CH ($A^2\Delta$) formado en la fotodisociación láser de un haz molecular de cetena, obtenidas según un modelo de reparto de energía estadístico Prior, y para un camino de disociación en dos etapas: 1) $CH_2CO(X^1A_1) \rightarrow CHCO(X^2A'') + H(^2S_{1/2})$; 2) $CHCO(X^2A'') \rightarrow CH(A^2\Delta) + CO(X^1\Sigma^+)$. Se utiliza un tratamiento continuo para la densidad de estados que describe la energía vibracional del cetenilo. Se expresa asimismo la energía vibracional media para todos los estados vibracionales (sólo se pueblan los niveles $v = 0$ y 1). La energía vibracional media sobre el CHCO (X^2A'') formado tras la absorción del primer fotón es de 7860 cm^{-1} .

Capítulo 1.

Introducción

Capítulo 1.

Introducción.

La *Dinámica Molecular* estudia los mecanismos de los procesos físicos elementales del comportamiento molecular a nivel microscópico. Subyace en las diferentes ramas de estudio de la Dinámica Molecular el interés por explicar, a nivel molecular, las razones y los mecanismos del *cambio físico y químico*.

La *cinética* de reacciones elementales, el estudio de los *mecanismos* de las reacciones físico-químicas elementales, los experimentos de dinámica de *fotodisociación*, los estudios de procesos de *colisión* molecular, la caracterización del papel que juega la *energía* en las colisiones moleculares, y un amplio abanico de estudios relacionados tienen en común el interés por desentrañar la naturaleza de los procesos elementales que explican la reactividad de la materia.

La dinámica de las *colisiones moleculares* es de interés no sólo para entender la reactividad química. A su vez, su estudio es necesario para explicar el comportamiento de los sistemas físicos en fase líquida

o gaseosa fuera del equilibrio. Así como las colisiones reactivas producen estados moleculares fuera del equilibrio, las colisiones no reactivas proporcionan el mecanismo de estudiar el retorno al equilibrio (Levine 1987).

Utilizando la técnica de los *haces moleculares* cruzados, es posible medir tanto la distribución angular de los productos de la reacción, como la distribución en energía interna sobre los mismos (J. P. Simons en Pilling 1987). La isotropía o anisotropía de las distribuciones angulares de los productos informa acerca de la vida de los complejos *intermedios* en la reacción (que conserva o no memoria de la direccionalidad del estado inicial de la reacción), ya que permite o no la distribución de energía en los productos (Levine 1987).

El estudio experimental detallado del reparto de energía, como elemento clave de todas las teorías unimoleculares, ha propiciado la oportunidad de comparar los numerosos resultados experimentales obtenidos en las últimas décadas con diferentes *modelos teóricos* de dinámica de reacciones unimoleculares.

El análisis de este reparto de energía es un elemento clave en el estudio de la naturaleza de la *superficie de energía potencial* en la cual se produce la fotofragmentación de cualquier molécula.

A su vez, este análisis permite medir la *selectividad* y *especificidad* de una reacción (mediante la comparación de la distribución de energía de los productos con la que se espera a partir de diferentes modelos de reparto de energía).

Los procesos de "*media colisión*" o de *fotodisociación* son también un privilegiado método para sacar los sistemas moleculares del equilibrio, y proporciona una gran cantidad de detalles acerca de la *dinámica* de los procesos elementales (Pilling 1987; Dixon 1994). La fotodisociación es la fragmentación de una molécula debida a la absorción de radiación. No es sólo un proceso elemental en la interacción radiación-materia, sino también un proceso de considerable interés en el estudio de la dinámica molecular.

Los procesos de fotodisociación molecular son importantes en las capas superiores de las atmósferas de los planetas, y en las regiones templadas de las estrellas. Sin embargo, las razones reales de la importancia de los procesos de fotodisociación son la simplicidad teórica de los procesos involucrados, y la disponibilidad actual de fuentes de radiación láser que permiten la realización de experimentos conceptualmente sencillos (*R. Bersohn* en *Ashfold 1987; Dixon 1994*). De esta forma, los experimentos de fotodisociación se convierten a menudo en experimentos *cruciales* en el estudio de la aplicabilidad de distintos modelos teóricos de dinámica molecular.

Como ya se ha dicho de los procesos de colisiones en haces, también en la mayoría de los experimentos de fotodisociación se determinan propiedades *asintóticas* del proceso dinámico de fragmentación. Aunque hay un conjunto de estudios de fotodisociación que miden propiedades en *transición* entre la excitación y la disociación, en general, se determinan distribuciones mecanocuánticas para los estados producto identificados (distribuciones electrónicas, vibracionales, rotacionales, traslacionales), o distribuciones de velocidad o angulares para los mismos (*A. M. Wodtke* y *Y. T. Lee* en *Ashfold 1987*).

La *dinámica de fotofragmentación* de la cetena, en concreto, ha sido ampliamente estudiada en el pasado. Este estudio se ha basado fundamentalmente en el análisis del *reparto de energía* entre los distintos grados de libertad de los fragmentos originados en la fotodisociación.

Los estudios sobre la fotólisis de la cetena se concentraron en un primer momento en la *determinación de los productos* de descomposición y su *eficiencia* cuando ésta se disocia en la zona del ultravioleta cercano. Para estos trabajos, se utilizó la tecnología disponible en el momento: excitación con ayuda de lámparas de descarga eléctrica en gases, seleccionando diferentes longitudes de onda de excitación con ayuda de elementos dispersores dentro de las dos bandas de absorción descritas primeramente por *Lardy (1924)*.

Al mismo tiempo, los estudios de fotólisis de cetena fueron profundizando en la determinación de la *estructura* vibracional de las distintas *bandas de absorción* en la región del ultravioleta lejano (adentrándose incluso en el ultravioleta de vacío) (Price 1951), o en las regiones del visible y ultravioleta cercano (Dixon 1966; Laufer 1971). Se describieron nuevas bandas de absorción y éstas se fueron interpretando con los datos disponibles en esos años.

El advenimiento de la *tecnología láser*, con sus propiedades únicas de alta potencia, monocromaticidad, corta duración, direccionalidad y coherencia temporal, supusieron un gran paso adelante para el conocimiento de los estados electrónicos de la cetena, al igual que ocurrió en otros campos de la física, y en general, de la ciencia. Asimismo, la aparición de los láseres ha hecho posible el desarrollo de estudios experimentales detallados en *reacciones unimoleculares*, que permiten el estudio preciso de la identidad de los estados cuánticos producto originados en la fotodescomposición de la cetena.

Como ya ha sido descrito, el *trabajo experimental* en la fotofragmentación láser de la cetena se *concentró* inicialmente en la disociación desde las superficies de potencial de los estados excitados 1A_2 y 3A_2 de la cetena, accesibles, desde el estado electrónico fundamental de la cetena, el X^1A_1 , mediante excitación radiativa en la región del espectro comprendida *entre 360 y 300 nm*.

Moore y colaboradores (Bitto 1986; Chen 1988; 1990 a; 1990 b; Green 1991 b; Kim 1991) han determinado la *proporción relativa* entre los canales de disociación que conducen a metileno singlete y metileno triplete, así como las *distribuciones de población* en los productos de disociación (CO y CH₂) en función de la longitud de onda de excitación. En concreto, han determinado que la fotodisociación ultravioleta de la cetena produce metileno en los estados electrónicos fundamental X^3B_1 , y primer estado electrónico excitado a^1A_1 , en una proporción determinada por la energía disponible en el proceso, y la dinámica de decaimiento de los estados

electrónicamente excitados de la cetena que participan en la fotodisociación. Las técnicas combinadas de haces moleculares y láseres han permitido el estudio de la dinámica de fotodisociación de la cetena, así como el estudio de la estructura electrónica de los productos nacientes en ausencia de procesos de relajación colisional. En concreto, se ha suscitado una gran controversia acerca de la separación energética entre los estados electrónicos singlete y triplete de menor energía en el CH_2 . Asimismo, el estudio de las distribuciones de población de CH_2 y CO nacientes tras la fotólisis, con ayuda de ciertos modelos teóricos ha permitido dilucidar los mecanismos de fotofragmentación de cetena a estas longitudes de onda.

Lengel *et al* (1978) han determinado con técnicas *LIF* que el CH_2 (a^1A_1) se forma en la disociación de la cetena entre 340 y 290 nm. Lee y colaboradores (Hayden 1982) han estudiado la fotofragmentación de haces moleculares de cetena, y han encontrado que el metileno se forma exclusivamente en su estado electrónico fundamental X^3B_1 cuando la longitud de onda de fotólisis es 351 nm, y exclusivamente en su estado electrónico a^1A_1 cuando la fotólisis se realiza a 308 nm. A longitudes de onda intermedias, se forman ambos estados electrónicos, en diferentes proporciones, según la longitud de onda de excitación (Danon 1978).

El estudio del reparto de energía entre los distintos grados de libertad de la cetena, tal como se obtiene de los experimentos con ayuda de diferentes modelos teóricos de dinámica de disociación muestran que el ángulo CCO está fuertemente doblado en el camino de disociación a partir de la superficie de potencial del estado electrónico 3A_2 de la cetena (Bitto 1986).

Potter *et al* (1989) con ayuda de láseres pulsados de picosegundos han examinado las constantes de disociación estado a estado tras la excitación del estado electrónico 1A_2 de la cetena. La disociación del estado 1A_2 que origina metileno singlete es precedida

por una conversión interna de la cetena 1A_2 al estado electrónico fundamental X^1A_1 seguido de fragmentación.

Por otro lado, el análisis de la fotólisis de la cetena en la *región del ultravioleta lejano* ha sido menos extenso que el estudio en la región por encima de 260 nm.

El primer trabajo experimental de fotólisis de la cetena a 193 nm se debe a Fujimoto *et al* (1982). Con un láser de ArF irradian la cetena, y con un segundo láser de CO continuo *prueban* las moléculas de CO formadas tras el proceso de fotodisociación, determinando la distribución de energía vibracional en este fotofragmento. La comparación de esta distribución de energía vibracional sobre el monóxido de carbono con la calculada mediante modelos estadísticos *sugiere* que el CH_2 se produce *únicamente* en su estado electrónico singlete a^1A_1 .

Debido al completo reparto estadístico (aleatorio) de la energía entre los grados de libertad en los productos, la distribución vibracional en la fotodisociación de la cetena puede ser modelada satisfactoriamente utilizando modelos estadísticos sencillos (Fujimoto 1982).

Por su parte, y en un segundo trabajo experimental, Sonobe y Rosenfeld (Rosenfeld 1983 a; 1983 b; Sonobe 1983) fotodisocian a 193 nm la cetena, y observan una fluorescencia infrarroja en la región de $4.7 \mu m$, que atribuyen sin duda al fragmento CO. Debido a la dependencia lineal de esta fluorescencia respecto a la energía del láser, sugieren que el CO observado se forma en un proceso de absorción de un solo fotón. Sin embargo, irradiación a 249 nm (KrF) ó 308 nm (XeCl) no producen fluorescencia infrarroja detectable.

Los trabajos de Sonobe y Rosenfeld proporcionan evidencias de la importancia de los procesos de relajación no radiativa de energía rotacional previos a la fotofragmentación de cetena a 193 nm, lo cual es de relevancia en el análisis de los diferentes modelos para la superficie de energía potencial asociada a esta reacción, y sobre la que ocurre la disociación (Sonobe 1983).

Los resultados experimentales son acordes con un proceso de disociación desde un estado excitado que tenga un ángulo CCO menor de 180° . Los estados excitados singletes de la cetena accesibles a 193 nm son "no lineales" en este sentido. Como nunca se ha observado emisión de fluorescencia desde estados excitados de la cetena, ello muestra que los procesos de decaimiento no radiativo son importantes y rápidos. Por otro lado, y por razones de conservación de simetría electrónica, sólo el estado fundamental X^1A_1 de la cetena correlaciona con el estado a^1A_1 del metileno. Ello sugeriría una rápida conversión interna al estado fundamental de la cetena previa a la fragmentación, y no una fragmentación a partir del primer estado electrónico excitado singlete de la cetena 1A_2 . Los dos caminos posibles de fragmentación del estado electrónico fundamental conducirían, uno de ellos, a productos con alto contenido de energía traslacional, y el otro, a productos con alto contenido de energía rotacional. De esta forma, el alto contenido energético rotacional del fragmento CO observado experimentalmente, *sugiere* un canal de fragmentación no lineal (Sonobe 1983; Rosenfeld 1983 a).

Este camino de fragmentación sería el señalado en el diagrama de correlación como *disociación angular en el plano C_s^u* en el lenguaje de Allen y Schaefer (1988). En este diagrama de correlación, el paso de niveles vibrónicos altamente excitados del estado X^1A_1 de la cetena al estado a^1A_1 del metileno, a través de una barrera, justificaría el alto contenido de energía rotacional del CH_2 y el CO (este último observado experimentalmente).

En ambos casos, pues, tanto a partir de los experimentos de Fujimoto como a partir de los de Sonobe y Rosenfeld, se *concluye* de forma *indirecta* que el metileno producido en la fotodisociación de la cetena se puebla *fundamentalmente* en el estado electrónico a^1A_1 . La ausencia de fluorescencia descrita entre los estados b^1B_1 y a^1A_1 del metileno hasta nuestros trabajos, apoyaban además esta tesis.

Liu *et al* (1992) examinan la dinámica de fotodisociación del estado electrónico 1B_1 de la cetena tras excitación en la zona

comprendida entre 217 y 200 nm. Sus trabajos muestran que la dinámica inicial en la superficie de potencial 1B_1 conduce al estado b^1B_1 del metileno a lo largo de un camino de disociación C_3^1 con un estado intermedio con el grupo CH_2 fuera del plano de la molécula. Sin embargo, la rápida relajación electrónica del estado 1B_1 de la cetena a su estado electrónico fundamental X^1A_1 explicaría una vía prioritaria de disociación C_3^II (con un estado intermedio con geometría planar) desde la cetena al estado a^1A_1 del metileno (diagramas de correlación en referencia Allen 1988).

Ha sido muy reciente la descripción de una nueva vía en la fotofragmentación de la cetena: aquella que conduce a la formación del radical cetenilo tras la fotólisis de cetena a 193 nm (Unfried 1991; Murray 1992), vía que puede tener implicaciones dinámicas importantes en la formación bifotónica del metilideno.

Esta nueva vía de fotofragmentación se ha observado experimentalmente con la detección, mediante absorción infrarroja de radiación de un láser de diodo tras la fotodisociación.

En contraste con la gran cantidad de información experimental disponible acerca de la disociación monofotónica de la cetena en el ultravioleta cercano, existe poca información experimental acerca de los canales de disociación multifotónica en la misma región espectral (Ball 1994).

El alto contenido energético que poseen las especies moleculares involucradas en procesos de disociación multifotónica confiere a estos procesos una complejidad notable. A estas altas energías, se abren habitualmente múltiples vías de disociación. Además, estos procesos de disociación multifotónica involucran normalmente procesos de absorción *secundaria* por parte de los fragmentos primarios formados en la disociación. Ello permite el estudio de estados electrónicos excitados de estos fotofragmentos intermedios, que no serían accesibles por otros métodos.

El objeto del trabajo de investigación que se describe en esta Memoria ha sido el intento de esclarecimiento de los procesos

dinámicos originados tras la absorción de radiación de 193 nm por parte de una molécula tan ampliamente estudiada como la cetena. El *Capítulo 2* describe el algoritmo y los programas de cálculo informáticos correspondientes que han sido puestos a punto para el cálculo de distribuciones de población en que se forma una molécula diatómica tras un proceso de disociación como los que se describirán en esta *Memoria*. El *Capítulo 3* describe los sistemas experimentales utilizados en la realización de los experimentos de disociación de cetena que serán descritos posteriormente en el *Capítulo 4*. El análisis de los resultados y el estudio de las conclusiones dinámicas del proceso completarán, con el *Capítulo 5*, esta *Memoria de Tesis Doctoral*.

BIBLIOGRAFÍA.

- Lardy G. C., "Spectres d'absorption ultra-violetes de quelques cétones et de leurs dimères", *J. Chim. Phys.* 21(1924), 353-385.
- Price W. C., Teegan J. P. y Walsh A. D., "The absorption spectrum of keten in the far ultra-violet", *J. Chem. Soc.* (1951), 920-926.
- Dixon R. N. y Kirby G. H., "Absorption spectrum of ketene in the visible and near ultra-violet", *Trans. Faraday Soc.* 62(1966), 1406-1410.
- Laufer A. H. y Keller R. A., "Lower excited states of ketene", *J. Am. Chem. Soc.* 93(1971), 61-63.
- Danon J., Filseth S. V., Feldmann D., Zacharias H., Dugan C. H. y Weige K. W., "Laser induced fluorescence of CH_2 (a^1A_1) produced in the photodissociation of ketene at 337 nm. The CH_2 ($a^1A_1 - X^3B_1$) energy separation", *Chem. Phys.* 29(1978), 345-351.
- Lengel R. K. y Zare R. N., "Experimental determination of the singlet-triplet splitting in methylene", *J. Am. Chem. Soc.* 100(1978), 7495-7499.
- Fujimoto G. T., Umstead M. E. y Lin M. C., "Dynamics of CO formation in the photodissociation of HNC and CH_2CO at 193 nm", *Chem. Phys.* 65(1982), 197-203.
- Hayden C. C., Neumark D. M., Shobatake K., Sparks R. K. y Lee Y. T., "Methylene singlet-triplet energy splitting by molecular beam photodissociation of ketene", *J. Chem. Phys.* 76(1982), 3607-3613.
- Rosenfeld R. N. y Sonobe B. I., "Rotational excitation in the carbon monoxide product of ketene photodissociation", *J. Am. Chem. Soc.* 105(1983 a), 1661-1662.
- Rosenfeld R. N. y Weiner B., "Energy disposal in the photofragmentation of pyruvic acid in the gas phase", *J. Am. Chem. Soc.* 105(1983 b), 3485-3488.
- Sonobe B. I. y Rosenfeld R. N., "Energy disposal in the photofragmentation of ketene", *J. Am. Chem. Soc.* 105(1983), 7528-7530.
- Bitto H., Chen I.-C. y Moore C. B., "Rotational state distribution of CO photofragments from triplet ketene", *J. Chem. Phys.* 85(1986), 5101-5106.
- Ashfold M. N. R. y Baggott J. E. (ed), "Molecular photodissociation dynamics", *Royal Society of Chemistry. London*, 1987.
- Levine R. D. y Bernstein R. B., "Molecular reaction dynamics and chemical reactivity", *Oxford University Press. New York*, 1987.
- Pilling M. J. y Smith I. W. M., "Modern gas kinetics", *Blackwell Scientific Pub. Oxford*, 1987.
- Allen W. D. y Schaefer III; H. F., "Reaction paths for the dissociation a^1A' $\text{CH}_2\text{CO} \rightarrow X^3B_1 \text{CH}_2 + X^1\Sigma^+ \text{CO}$ ", *J. Chem. Phys.* 89(1988), 329-344.

Chen I.-C., Green W. H. y Moore C. B., "Bond breaking without barriers: photofragmentation of ketene at the singlet threshold", *J. Chem. Phys.* 89(1988), 314-328.

Potter E. D., Gruebele M., Khundkar L. R. y Zewail A. H., "Picosecond dissociation of ketene: experimental state-to-state rates and tests of statistical theories", *Chem. Phys. Lett.* 164(1989), 463-470.

Chen I.-C. y Moore C. B., "Photofragmentation of ketene to $\text{CH}_2(\text{X}^3\text{B}_1) + \text{CO}$. 1. Barrier height and dissociation rate constant", *J. Phys. Chem.* 94(1990 a), 263-269.

Chen I.-C. y Moore C. B., "Photofragmentation of ketene to $\text{CH}_2(\text{X}^3\text{B}_1) + \text{CO}$. 2. Rotational-state distributions of product CO", *J. Phys. Chem.* 94(1990 b), 269-274.

Green W. H., Mahoney A. J., Zheng Q.-K. y Moore C. B., "Bond-breaking without barriers. II. Vibrationally excited products", *J. Chem. Phys.* 94(1991 b), 1961-1969.

Kim S. K., Choi Y. S., Pibel C. D., Zheng Q.-K. y Moore C. B., "Determination of the singlet/triplet branching ratio in the photodissociation of ketene", *J. Chem. Phys.* 94(1991), 1954-1960.

Unfried K. G., Glass G. P. y Curl R. F., "Infrared flash kinetic spectroscopy of the ketylenyl radical", *Chem. Phys. Lett.* 177(1991), 33-38.

Liu X., Westre S. G., Getty J. D. y Kelly P. B., "Examination of the ketene $^1\text{B}_1$ state photodissociation dynamics by far-ultraviolet resonance Raman spectroscopy", *Chem. Phys. Lett.* 188(1992), 42-48.

Murray K. K., Unfried K. G., Glass G. P. y Curl R. F., "Acetylene combustion reactions. Rate constant measurements of HCCO with O_2 and C_2H_2 ", *Chem. Phys. Lett.* 192(1992), 512-516.

Ball S. M., Hancock G. y Heal M. R., "Production of $\text{CH}(\text{X}^2\Pi)$ from the multiphoton dissociation of CH_2CO at wavelengths of 279.3 and 308 nm", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90(1994), 523-531.

Dixon R. N., "Liversidge Lecture. The dynamics of photodissociation", *Chem. Soc. Rev.* (1994), 375-385.

Capítulo 2.

***Cálculo de poblaciones
vibro-rotacionales
a partir de espectros de emisión
en moléculas diatómicas.***

Capítulo 2.

Cálculo de poblaciones vibro-rotacionales a partir de espectros de emisión en moléculas diatómicas.

2.1. INTRODUCCIÓN.

2.2. MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE POTENCIALES INTERNUCLEARES EN MOLÉCULAS DIATÓMICAS.

2.2.1. Métodos de evaluación.

2.2.2. Estados electrónicos ligados.

2.2.2.1. Región intermedia.

2.2.2.2. Región de cortas distancias.

2.2.2.3. Región de largas distancias.

2.2.3. Estados electrónicos disociativos.

2.3. SOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE ONDAS.

2.3.1. Estudio de la bondad de la función de ondas.

2.4. EVALUACIÓN DE LAS PROBABILIDADES DE TRANSICIÓN.

2.4.1. Fuerza de línea vibracional.

2.4.2. Fuerza de línea rotacional.

2.5. ERRORES DE ENTRADA EN EL CÁLCULO.

2.5.1. Errores en la determinación de potenciales.

2.5.2. Errores en el cálculo de frecuencias y probabilidades de transición.

2.5.3. Errores en el espectro experimental.

2.6. MÉTODO NUMÉRICO DE CÁLCULO.

2.6.1. Sistemas mal condicionados e inestabilidad numérica.

2.6.2. Principios y método de cálculo.

2.6.3. Procedimiento de regularización.

2.7. PRUEBAS SOBRE EL ALGORITMO.

2.7.1. Efecto del ruido espectral aleatorio.

2.7.2. Efecto del solapamiento de líneas espectrales.

2.8. CONCLUSIONES.

2.9. BIBLIOGRAFÍA.

2.1. INTRODUCCIÓN.

Un gran número de estudios en el campo de la dinámica de fotodisociación y en el de la cinética química *requiere* la determinación de las *distribuciones de población* con que se forman los fotofragmentos o productos de reacción.

Cuando los fragmentos se forman en estados electrónicos excitados, la distribución vibro-rotacional de la especie excitada puede en muchos casos estudiarse a partir del espectro de *fluorescencia espontánea* que origina; cuando por el contrario los fragmentos o productos se forman en estados no conectados *radiativamente* con otros de menor energía, las distribuciones de población pueden obtenerse a partir de espectros de *fluorescencia inducida por láser*.

En el presente capítulo se presenta un *método de cálculo* para la obtención de distribuciones de población ro-vibracionales de especies diatómicas a partir de sus espectros de fluorescencia o fluorescencia inducida.

La intensidad de fluorescencia de una transición entre el nivel vibro-rotacional $v'J'$ de un estado electrónico dado, y el nivel $v''J''$ de un estado electrónico inferior, para una especie molecular diatómica, viene dada por la bien conocida expresión:

$$I_{v'J',v''J''} = CN_{v'J'}R_e^2(\bar{r}_{v'v''})q_{v'J',v''J''}(1 + \alpha r_{v'J',v''J''})^2 v_{v'J',v''J''}^3 S_{J'J''}/(2J' + 1)$$

donde la constante depende del sistema de unidades elegido, $N_{v'J'}$ es la población vibro-rotacional del nivel superior emisor, $R_e(\bar{r}_{v'v''})$ es el *momento electrónico* de la transición evaluado a la distancia de

equilibrio de la curva de energía potencial electrónica, $q_{v_1'v_2''j_1''}$ es el cuadrado de la integral de solapamiento o factor de *Franck-Condon*, $r_{v_1'v_2''j_1''}$ el *r-centroide*, α el coeficiente del término lineal en el desarrollo en serie de potencias del momento electrónico de la transición, $\nu_{v_1'v_2''j_1''}$ la *frecuencia* de la transición y $S_{j_1''}$ la fuerza de línea rotacional o factor de *Hönl-London* (Mulliken 1930 a; 1930 b; 1031; 1932; Herzberg 1950; Schadee 1967; Jarmain 1971; Schadee 1978; Whiting 1980). Los factores anteriores pueden obtenerse bien experimentalmente o bien a partir de cálculos mecano-cuánticos, con la excepción de la población vibro-rotacional del nivel $N_{v_1'j_1'}$. Expresiones similares relacionan la intensidad de la fluorescencia inducida por láser con la población desconocida $N_{v_1''j_1''}$ del estado vibro-rotacional inferior involucrado en cada transición inducida.

Normalmente, tiene lugar un *ensanchamiento espectral* de cada línea de emisión, debido a efectos físicos, y debido también a las características del sistema experimental de detección. En este caso, la intensidad total medida a una longitud de onda dada es la suma de las contribuciones de todas las transiciones separadas de esa longitud de onda *nominal* en una cantidad menor que la *anchura* de banda espectral. Por ello, a una longitud de onda dada, la emisión de varios niveles vibro-rotacionales contribuyen a la intensidad total medida.

Según las consideraciones anteriores, el espectro de emisión puede escribirse como un *conjunto de ecuaciones lineales* donde las incógnitas son los valores de las poblaciones de cada nivel vibro-rotacional que emite en el rango de longitudes de onda del espectro que se registra, y los coeficientes conocidos del sistema de ecuaciones dependen del sistema físico molecular estudiado, y de las características técnicas del dispositivo experimental de detección.

Este sistema algebraico de ecuaciones lineales se puede escribir en *forma matricial* como:

$$A X = B$$

donde los coeficientes conocidos se recogen en la matriz de los coeficientes A , y los elementos del vector B (término independiente) son las intensidades espectrales medidas a cada longitud de onda. Las incógnitas, la distribución de población, han sido recopiladas en este esquema como el vector solución X .

En el presente capítulo describimos los *fundamentos físicos y matemáticos* en que se basan una serie de algoritmos y programas de ordenador que han sido diseñados para la *resolución* del sistema lineal de ecuaciones señalado. Este conjunto de programas obtiene finalmente de forma *efectiva* las distribuciones de población de estados cuánticos vibro-rotacionales que contribuyen a un espectro electrónico de fluorescencia dado en una molécula diatómica, donde habitualmente pueden existir *varios cientos* de niveles que emiten solapadamente.

El paquete de programas desarrollado calcula también todos los datos de entrada necesarios para el planteamiento del sistema algebraico lineal de ecuaciones, a partir de un mínimo de información espectroscópica dada, e incorpora varios tests para comprobar la *fiabilidad* de los distintos pasos en la computación. Finalmente, describiremos la *capacidad* del algoritmo propuesto para elaborar un conjunto reproducible y fiable de soluciones, realizando varios *experimentos de simulación* en diferentes condiciones experimentales típicas que pueden encontrarse en la realidad experimental del laboratorio.

2.2. MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE POTENCIALES INTERNUCLEARES EN MOLÉCULAS DIATÓMICAS.

En la aproximación de *Born-Oppenheimer*, la energía molecular interna *se separa* en una componente *electrónica* y en otra componente vibracional-rotacional para los *núcleos*. Las energías de

enlace electrónicas dependen de los estados cuánticos de los electrones individuales, y son función de las distancias entre los distintos núcleos. Debido al ajuste *instantáneo* de las coordenadas electrónicas al cambiar las distancias internucleares (pues debido a su mucho menor masa sus movimientos son mucho más rápidos), la energía electrónica y la repulsión coulombiana nuclear proporcionan un campo de fuerzas para los movimientos vibracional y rotacional. (Herzberg 1950; Coxon 1971).

El *conocimiento* de estas curvas de energía potencial interatómicas *precisas* sobre un rango suficientemente *amplio* de distancias son deseables en una variedad de problemas que involucran fenómenos de colisión atómica e iónica, y son esenciales para la comprensión de múltiples procesos moleculares y reacciones químicas. También son necesarios para la interpretación de espectros moleculares, procesos de recombinación de átomos y quimiluminiscencia (Castaño 1983).

Las curvas de energía potencial internuclear son también necesarias para una adecuada evaluación de los factores de *Franck-Condon* para transiciones entre diferentes estados electrónicos moleculares (Coxon 1971), y para el cálculo adecuado de constantes de distorsión centrífuga (Albritton 1973; Hutson 1981). Dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, las intensidades de las bandas de emisión y de absorción son proporcionales a los factores de Franck-Condon (Fernández 1990). Los factores de Franck-Condon permiten el cálculo de tiempos de vida radiativos, distribuciones y temperaturas vibracionales, secciones eficaces de predisiociación, probabilidades de transferencia de energía e intensidades de espectros de bandas vibracionales.

A pesar de los significativos avances teóricos y experimentales de las décadas pasadas, nuestro conocimiento de los potenciales moleculares es aún muy *limitado*. La determinación de curvas o superficies de energía potencial ha seguido un largo camino (Wilkinson 1969; Hirst 1990), habiéndose avanzado en

aproximaciones distintas: por un lado, se han desarrollado diferentes cálculos mecano-cuánticos *ab initio* y *semiempíricos*, y por otro lado, se han desarrollado técnicas de *inversión* de datos experimentales (Ho 1993).

2.2.1. Métodos de evaluación.

Si se dispone de *pocos* datos a partir de los cuales poder calcular la curva de energía potencial, pero se conoce cualitativamente su comportamiento, un método para la obtención de estas curvas de energía potencial es suponer la adecuada descripción de la misma por alguna función analítica empírica, y obtener los *parámetros* necesarios que describen dicho potencial analítico a partir de la limitada información experimental disponible. Se han propuesto diferentes *modelos analíticos*, sobre todo para estados ligados de moléculas diatómicas.

Jenč (1967, 1987) ha desarrollado el concepto de curva de energía potencial *reducida*, que representaría *una* curva de energía potencial válida para *cualquier* estado electrónico ligado molecular. El hecho de que las características de *cada* curva de potencial no sean completamente reproducibles mediante esta curva de potencial *reducida* indica que los potenciales internucleares tienen características *propias*, por lo que la posibilidad de encontrar una curva analítica que pueda representar la totalidad de los potenciales internucleares parece remota. Sin embargo, cuando nuestro conocimiento de la curva de potencial es limitado, *aceptar* la *validez* de un potencial analítico ajustable es obligado como una *primera aproximación*. Un potencial analítico muy utilizado ha sido el simple y realista potencial de *Morse*, propuesto en 1929 (Pekeris 1934); estudios comparativos y críticos de diferentes potenciales analíticos pueden encontrarse en la bibliografía (Steele 1962; Goodisman 1973). En la referencia Hirschfelder 1964 puede encontrarse una discusión de los distintos tipos de fuerzas

multipolares responsables de cada tipo de potencial internuclear. Otras curvas han sido recopiladas en Murrell 1984.

Por otro lado, un enfoque distinto ha consistido en el *cálculo mecano-cuántico* de los potenciales internucleares. Cálculos *ab initio* (seleccionando un modelo apropiado para la estructura electrónica molecular se hacen cálculos sin aproximaciones y sin valores experimentales como entrada) y/o *semiempíricos* (esquemas más simples para cálculos de estructura electrónica usando en los mismos información obtenida experimentalmente) completos han sido desarrollados solamente para un pequeño número de sistemas, sobre todo con átomos de pocos electrones. A pesar del enorme avance en los últimos años (Hirst 1990), estos cálculos mecano-cuánticos no suelen ser en general excesivamente acordes con los resultados experimentales disponibles, aunque dan una información útil para estados experimentalmente poco accesibles. En otros casos, donde los datos espectrales son limitados, los resultados mecano-cuánticos pueden complementar los datos experimentales para obtener un potencial definido en una región más amplia (J. Tellinghuisen en Lawley 1985).

Puesto que los potenciales analíticos, a pesar de que pueden describir cualitativamente bien algunas de las características de los potenciales moleculares reales, no son capaces de describirlos de forma precisa, y puesto que tampoco los cálculos teóricos proporcionan un marco cuantitativamente adecuado, es necesario acudir a métodos *cuantitativamente más precisos*. Para ello, se acude a la *inversión* de la información experimental que es *sensible* a la forma del potencial internuclear, como veremos más adelante. De esta forma, la mayor parte de nuestro conocimiento acerca de los potenciales moleculares proviene de los experimentos.

2.2.2. Estados electrónicos ligados.

Para los estados electrónicos con *un pozo* de energía potencial es para los que existe un mayor número de estudios en la bibliografía. Si el estado es ligado, pero tiene *varios* mínimos, debido por ejemplo a la ocurrencia de algún cruce evitado, serán necesarios métodos especiales para su determinación (Tsai 1993). Es conveniente, aunque resulte algo arbitrario, dividir las fuerzas intramoleculares en dos tipos: fuerzas de corto alcance y fuerzas de largo alcance. Las fuerzas de *corto alcance* son importantes cuando los núcleos *vestidos* (los *core* atómicos, esto es, núcleos con los electrones más internos) están lo suficientemente cerca como para que sus nubes electrónicas solapen de forma importante. Estas fuerzas son de naturaleza *repulsiva*, y frecuentemente son altamente direccionales. Por otro lado, las fuerzas de *largo alcance* son aquellas que gobiernan el comportamiento molecular cuando los átomos constituyentes están más alejados, y suelen tener un comportamiento *atractivo* (si el estado es ligado) (Hirschfelder 1964).

La *conjunción* de estos dos tipos de interacciones justifica la existencia de curvas de energía potencial con un pozo, repulsivos a pequeñas distancias internucleares, y atractivos a mayores distancias, presentando una posición de equilibrio estable (el mínimo de la energía potencial).

El análisis combinado de experimentos de dispersión de haces (colisiones), medidas de coeficientes del virial y de transporte, como de otras propiedades de líquidos y sólidos, proporcionan información experimental sobre la forma del potencial en la región de *largas distancias*.

El conocimiento preciso de la *energía de disociación* es muy importante, puesto que su influencia sobre el comportamiento del potencial de largo alcance se extiende en un rango muy amplio de distancias internucleares. Aunque la determinación precisa de las energías de disociación es dificultosa, se han descrito métodos

termoquímicos, de espectroscopía infrarroja (para la determinación de la energía de disociación del estado electrónico fundamental), o espectroscopía electrónica (para cualquier estado electrónico) (Le Roy 1970 a; 1970 b; Straughan 1976; Hirst 1990).

La importancia de la *región intermedia* es evidente, pues la información espectroscópica (la más abundante y fiable) nos informa precisamente de las propiedades de esta región del potencial. Si la información espectroscópica se limita a unos pocos niveles cerca del fundamental, sólo es posible utilizar estos datos para el ajuste de los parámetros necesarios para el cálculo de una función analítica apropiada. Cuando la información espectroscópica es conocida en un *amplio rango* de valores de energía, entonces es posible el cálculo de la curva de energía potencial invirtiendo esta información espectroscópica. La disponibilidad de rápidos computadores ha eliminado los problemas de cálculo de antaño, por lo que en los últimos años han sido calculados y publicados los *puntos de retorno* para numerosos estados electrónicos de diferentes moléculas diatómicas.

Aunque han sido descritos métodos alternativos (ver por ejemplo Diaz 1991, Lee 1991), el método que con diferencia se ha utilizado más frecuentemente en la literatura especializada, y que por ello se ha utilizado en nuestros cálculos, ha sido el llamado método *RKR-V*.

2.2.2.1. Región intermedia.

Como ya se ha dicho, la región intermedia para los potenciales ligados es la más importante, pues es aquí donde yacen los niveles vibracionales ligados, que son los más fácilmente observables, y los que muestran un comportamiento cuántico más evidente.

Siendo la región más importante, es donde los cálculos ab initio *fracasan* más estrepitosamente. Las teorías de *Thomas-Fermi-Dirac (TFD)* y de *campo autoconsistente (SCF)*, que dan buenos

resultados en la región repulsiva, no pueden explicar la existencia del pozo, mientras que las series de *dispersión* (series en r^{-2n}), que explican satisfactoriamente la región atractiva a largas distancias, no son sin embargo aquí válidas debido al apreciable solapamiento en esta región de las nubes electrónicas de los átomos que forman la molécula.

El método de *Rydberg-Klein-Rees-Vanderslice* (RKR-V) ha constituido uno de los más utilizados para la obtención de curvas de potencial precisas de moléculas diatómicas en esta región intermedia para potenciales con un *único* mínimo. Se trata de un proceso *semiclásico* el cual permite determinar las distancias que corresponden a los *puntos clásicos de retroceso* para cada nivel de energía vibracional, dados los valores de las constantes espectroscópicas de equilibrio (o coeficientes de *Dunham*) adecuados (**Dunham 1932**). Este método tiene la ventaja de que hace uso de la información acerca de los niveles de energía experimental (de los que hay datos vibracionales y rotacionales extensos en la literatura para un gran número de estados electrónicos moleculares) sin referencia a ninguna función empírica determinada. Finalmente, la función potencial puede obtenerse ajustando los puntos de retroceso a una curva suave mediante algún método adecuado de *interpolación*.

El método RKR-V está basado en una aproximación semiclásica de tipo WBK. En esta aproximación, los autovalores para el movimiento unidimensional de una partícula en un pozo de potencial vienen dados por una condición de cuantización del movimiento vibracional (una integral de fase). Los detalles más técnicos de los cálculos y algoritmos para la obtención de los puntos de retorno clásico pueden encontrarse en varios trabajos (por ejemplo en **Hirst 1990**). Se han descrito métodos tipo RKR basados en aproximaciones WBK de orden más alto (**Schwartz 1984**), aunque en general, las correcciones que esta mejora proporciona no son importantes.

Rydberg utilizó un método *gráfico* que involucraba la integral de acción, junto a otra integral relacionada con la constante rotacional B_v para el cálculo de los puntos de retorno (dos condiciones de cuantización, una para el momento lineal y otra para el momento angular, ambas en aproximación de primer orden WBK) (Rydberg 1931; Rydberg 1933).

Esta integración gráfica no es muy precisa, debido a que los integrandos de Rydberg *divergen* cerca de los puntos clásicos de retorno. Es por ello que Klein substituyó los primeros procedimientos gráficos por expresiones *analíticas* para los puntos de retorno de un oscilador diatómico (Klein 1932). Estas expresiones se basan en una aproximación WBK de primer orden. Las *desviaciones* de segundo orden WBK son muy pequeñas incluso en el caso del hidrógeno molecular, lo cual hace innecesario tener en cuenta estos términos de orden superior (Davies 1966). Esta regla de cuantización de Klein ha sido *questionada* (Vasilevskii 1967) afirmando que sólo es válida para un potencial armónico o de tipo Morse, potenciales que asintóticamente no se comportan como el potencial real. Las desviaciones serían más importantes a medida que el número cuántico vibracional crece. Ellos sugieren una modificación que utiliza potenciales *cuasi* Morse en la zona intermedia, y Lennard-Jones 6-12 en las regiones de los extremos. Sin embargo, las diferencias numéricas son de nuevo *poco apreciables*, salvo en el caso de la molécula de hidrógeno, por ser la más ligera.

Estas integrales pueden pues evaluarse numéricamente excepto en los límites superiores, donde las integrales divergen. Diversos métodos analíticos y no analíticos que *solventan* esta dificultad han sido propuestos en la literatura. Estos han sido descritos adecuadamente por Coxon (1971).

Rees fue el primero en dar una solución satisfactoria al problema analítico de las divergencias numéricas, escribiendo la expresión mecano-cuántica para la energía de un nivel vibro-rotacional con términos de orden igual o inferior al *cuadrático* en v (Rees 1947).

Rees consideró también el caso en que la energía pudiera escribirse como polinomio de orden cúbico, pero los cálculos son mucho más laboriosos, sin que una mejora en los resultados obtenidos justifiquen esta sustitución.

El procedimiento de Rees es altamente sensible a la *precisión* con que se conocen las constantes espectroscópicas (o coeficientes de *Dunham*) en el rango completo de niveles vibracionales, y al *ajuste efectivo* entre los valores *reales* de la energía de los niveles, y los valores *calculados* con los parámetros espectroscópicos utilizados por Rees. Habitualmente, para niveles vibracionales altos, un ajuste fino a las energías reales requiere de un mayor número de términos espectroscópicos, y por ello, el método de Rees no es *directamente* aplicable.

La solución a este problema la propuso *Vanderslice* ajustando la energía de los niveles vibracionales a una expresión cuadrática, definida para *cada par* de niveles de energía, de tal forma que por un lado, para cada nivel de energía hay un *set* de valores espectroscópicos, del orden *funcional* correcto, y que por otro lado, las energías calculadas se *ajustan* adecuadamente a las energías reales (*Vanderslice 1959*). Con estas constantes espectroscópicas vibracionales y rotacionales *efectivas* para cada nivel vibracional, pueden calcularse con suficiente precisión los puntos clásicos de retorno que definan adecuadamente la región intermedia del potencial internuclear (*Castaño 1982*).

Para la mayoría de los estados electrónicos, estas integrales que definen los puntos clásicos de retorno se pueden calcular por medio de sumatorias analíticas, tal y como ya Rees señaló, excepto para un pequeño rango cerca del límite superior de integración. Se han descrito aproximaciones diferentes a la de *Rees* para resolver el problema de las divergencias numéricas (*Jarmain 1960*). *Coxon* a su vez deriva nuevas y diferentes expresiones analíticas para estas contribuciones que calculan mejor las integrales totales para *niveles cercanos* al límite de disociación (donde los integrandos se hacen

infinitamente grandes) (Coxon 1971). Otros métodos de cuadratura eficientes para evitar esta singularidad en el límite superior de integración han sido desarrollados (Dickinson 1972; Tellinghuisen 1972).

En cuanto a las *posibilidades y limitaciones* del método, hay que decir que se ha desarrollado un gran esfuerzo para encontrar métodos numéricos precisos para eliminar las singularidades en el límite superior de las integrales aparecidas en el cálculo. El factor *limitante* en la determinación de estas integrales es por tanto la precisión y el rango en que se conocen los datos espectroscópicos de entrada, y no la precisión de los métodos numéricos utilizados. Esto es especialmente importante en los niveles vibracionales más altos del estado electrónico en estudio, donde los valores deducidos para los puntos de retorno dependen *muy sensiblemente* de la *calidad* de los datos espectroscópicos disponibles. Estos cálculos conducen a error cuando se utilizan inapropiadamente extrapolaciones incorrectas de datos espectroscópicos a regiones donde éstos no son conocidos. Especialmente importante es el *conocimiento preciso* de la *energía de disociación*. Una energía de disociación mal establecida conduce a resultados alejados de la realidad, no coincidiendo ni siquiera el número de niveles vibracionales ligados con los reales. Si la energía de disociación se conoce con precisión, los errores normalmente permanecerán en un límite aceptable. Por otro lado, el hecho de que el método RKR-V sólo proporcione la zona intermedia (del *pozo*) plantea el problema de la necesidad de extensiones a cortas y a largas distancias, lo cual a su vez planteará problemas en los *puntos de empalme*.

Finalmente, es de reseñar la aparición, en ocasiones, de puntos RKR-V sin significado físico. Wells (1983) *et al* han mostrado la aparición de un comportamiento impropio de la rama izquierda (repulsiva) de los puntos RKR-V, si la información espectroscópica no es adecuada. Mientras que el método RKR-V es relativamente *permisivo* con los errores en las constantes vibracionales, es

especialmente *sensible* a los errores en la información rotacional. En el curso de la inversión de los datos vibracionales y rotacionales, en ocasiones se obtiene que el potencial contiene una región en la cual la rama interior se *dobra* y empieza a ser creciente en v . El potencial en esta región resulta pues bivaluado, lo cual no tiene ningún significado físico. En otras ocasiones, a altos v las dos ramas decrecen rápidamente en energía al aumentar v , lo cual obviamente tampoco tiene sentido físico. Todos estos problemas se deben a inconsistencias en la información espectroscópica de entrada, sobre todo a errores *sistemáticos* en la determinación de energías *rotacionales*. Es por ello importante disponer de buenos valores para las constantes espectroscópicas rotacionales.

Recientemente (Child 1988), ha sido descrito un método tipo *RKR* para el cálculo de potenciales internucleares vía *inversión* de niveles de energía *rotacionales* de una *única* banda vibracional. Ello indica que no sólo el espaciado de los niveles vibracionales aporta información acerca de la forma cerca del mínimo del potencial internuclear, sino que también lo hace la información del espaciado rotacional (una descripción detallada puede verse en la referencia Hirst 1990).

2.2.2.2. Región de cortas distancias.

En el extremo de pequeñas distancias internucleares, el potencial molecular es *puramente repulsivo* (Hirschfelder 1964). A estas distancias, la energía electrostática *coulombiana*, junto a la energía de *intercambio* (consecuencia de las propiedades de simetría bajo la operación de intercambio cuántico entre partículas indistinguibles) dominan el potencial, y hacen que la pendiente a muy cortas distancias llegue a ser muy fuerte. La teoría estadística de Thomas-Fermi-Dirac (TFD) o la teoría del campo autoconsistente (SCF) dan resultados *adecuados* en esta zona, los cuales pueden en

muchos casos ajustarse muy bien a un término exponencial de tipo *Born-Mayer* de forma:

$$V_{rep} = A e^{-br}$$

donde los parámetros *A* y *b* varían insignificamente en el rango de distancias internucleares en consideración (Radzig 1985). Estas constantes pueden obtenerse *experimentalmente* a partir de medidas de movilidad iónica en gases en campos eléctricos fuertes, o calcularse teóricamente con las teorías TFD o SCF.

Otras curvas analíticas que han sido propuestas para ajustar las ramas repulsivas a cortas distancias han sido la curva potencial reducida de *Jenč* (Coxon 1971), especialmente para estados electrónicos fundamentales de moléculas pesadas, o la curva de *Morse* (Jarman 1971). Hay que señalar, sin embargo, que la función de Morse no crece suficientemente deprisa para valores pequeños de distancias internucleares (como es bien sabido, ni siquiera tiene el comportamiento asintótico debido a distancia cero). También han sido utilizados potenciales *Lennard-Jones 6-12* (Spindler 1969).

Una función analítica que ha tenido bastante *éxito* en la literatura especializada, y que ha dado buenos resultados en los análisis que hemos realizado en nuestros estudios ha sido la expresión de tipo:

$$V_{rep} = \frac{A}{r^n} + B$$

con un valor de *n* cercano a doce (Sharma 1967; Le Roy 1970 a).

2.2.2.3. Región de largas distancias.

Si se desea calcular funciones de onda vibro-rotacionales para niveles vibracionales altos, es necesario conocer la función de energía potencial hasta regiones donde la función de onda empiece a tener valores próximos a cero. Es por ello que los puntos RKR-V han de ser *extrapolados* a más altas distancias internucleares, más allá de los

puntos de retorno donde se tenga información espectroscópica disponible, o más allá de donde el propio método RKR-V sea aplicable.

Para la región de largas o grandes distancias, han sido propuestas extensiones analíticas de varios tipos: *Morse*, potencial modificado de *Rydberg* (Murrell 1984), *Lennard-Jones 6-12*, *Lennard-Jones 3-12* (Spindler 1969), *Hulburt-Hirschfelder*, *Lippincott* (Vanderslice 1959), *Varshni* (Jarmain 1971), y un largo etcétera.

Las *fuerzas intramoleculares* importantes en la región de largas distancias varían inversamente a las potencias de la separación internuclear (Landau 1981). Resulta conveniente dividir las diferentes contribuciones al potencial total de interacción en tres partes: contribuciones *electrostáticas*, contribuciones de *inducción*, y contribuciones de *dispersión* (Hirschfelder 1964). Las primeras resultan de las diferentes interacciones entre los momentos multipolares distintos de cero de las capas atómicas (carga, momento dipolar, momento cuadrupolar, etc.). Estos términos, además de su específica dependencia radial, suelen tener una dependencia angular específica y complicada. Las interacciones de inducción, por otro lado, se deben a la energía de interacción entre partículas cargadas y momentos inducidos por las primeras en partículas neutras. Finalmente, las interacciones de dispersión se deben a la interacción entre momentos dipolares instantáneos de varias nubes electrónicas; *London* desarrolló un tratamiento mecano-cuántico adecuado de estas fuerzas de dispersión, y mostró su dependencia con r^6 .

Todo ello hace que sea adecuado escribir la energía potencial a estas distancias como un *desarrollo en serie* de la inversa de la distancia internuclear (Le Roy 1970 a; 1970 b; Le Roy 1980), de forma:

$$V_{atrac} = D + \sum_n \frac{c_n}{r^n}$$

de tal forma que a grandes distancias, el potencial tenga un valor asintótico correspondiente a la energía de disociación D del estado molecular en estudio. Esta expresión refleja la interacción entre los distintos momentos multipolares de las nubes atómicas que constituyen la molécula, donde la dependencia angular ha desaparecido tras realizar un promedio sobre todas las posibles orientaciones relativas entre los momentos multipolares electrónicos.

Además de las contribuciones *multipolares de largo alcance*, se ha descrito otro término debido al solape de capas electrónicas (a distancias no muy grandes) que se ha venido en llamar interacción de *intercambio*, y que toma la forma:

$$V_{interc} = B r^a e^{-br}$$

con parámetros constantes para una molécula dada (Radzig 1985).

Cuando se evalúan los distintos términos multipolares para computar las curvas a grandes distancias, siempre va a existir un error debido al *truncamiento* de la expansión asintótica en r^{-n} , pues los efectos de los términos eliminados pueden ser importantes, sobre todo a distancias no demasiado grandes. Dalgarno *et al* (1956) señalaron que el error cometido al truncar esta serie es del orden de magnitud del término más pequeño no despreciado en la expansión. Por otro lado, para estas mismas distancias internucleares medias, y como ya se ha dicho, el solapamiento de las nubes electrónicas puede empezar a ser apreciable; estos efectos de solapamiento no los considera ningún término multipolar, estando por ello la expansión multipolar en esta región no completamente justificada (Tang 1977). Tang *et al* (1984) propusieron una modificación de forma:

$$V_{avoc} = D + \sum_n f_n(r) \frac{c_n}{r^n}$$

donde las funciones de *amortiguamiento* $f_n(r)$ tienden al valor uno a grandes distancias, pero valen menos que uno a más cortas distancias, y por tanto su efecto es el de reducir la contribución de los términos multipolares en la región de valores intermedios de la distancia internuclear, región donde el solapamiento entre nubes de carga por un lado, y los efectos de simetría por otro, alejan el comportamiento real del estrictamente multipolar.

Es por estas razones que la *región de empalme* entre los puntos RKR-V calculados (puntos que por otra parte son los menos fiables, puesto que corresponden a los últimos niveles vibracionales, que normalmente se conocen espectroscópicamente con menor precisión) y el potencial de largo alcance (que tampoco en esta región tiene un comportamiento del todo justificado) va a ser especialmente crítica.

La aproximación que hemos seguido en este trabajo para calcular la extrapolación a grandes distancias internucleares de los puntos de retroceso RKR-V ha sido la sugerida por **Le Roy (1974)**, que es a su vez una generalización de los métodos seguidos por **Stwalley, Cummings (Le Roy 1974)**, y **Goscinski (Goscinski 1972 a; 1972 b)**. **Le Roy** propone un método en el cual, partiendo de los puntos de retorno previamente calculados, e introduciendo los coeficientes c_n del desarrollo multipolar conocidos (**Allison 1972**), evalúa *dos* términos adicionales del desarrollo multipolar, pero de tal forma que variando un cierto parámetro α definido en el método, tiene en cuenta las posibles contribuciones del resto de los términos multipolares no considerados directamente. Ello permite, por un lado, minimizar los efectos del truncamiento de la serie en un término dado, y por otro, un ajuste *suave* entre la región intermedia y la región de grandes distancias, modificando un sólo parámetro que evalúa de forma *continua* el valor de los términos del desarrollo multipolar no

considerados. *Le Roy* establece también un valor máximo para la distancia internuclear a la que cada término multipolar tiene validez, lo cual implica que los puntos RKR-V no pueden arrojar luz sobre el valor de los coeficientes c_n por encima de un n dado (los puntos RKR-V se extienden sobre una región de distancias internucleares limitada). Este método tiene además la ventaja de una sencilla evaluación *gráfica*, lo que permite un ajuste adecuado entre las regiones intermedia, y de largas distancias.

2.2.3. Estados electrónicos disociativos.

Las curvas de energía potencial para estados *disociativos* o *débilmente ligados* son en general de más *difícil* determinación que las correspondientes a potenciales ligados. En algunos casos, estos potenciales se han estimado a partir de datos experimentales de *scattering* (*J. Tellinghuisen* en *Lawley 1985*). Habitualmente, sin embargo, estas curvas se han venido representando como expresiones analíticas *cerradas* con varios parámetros *ajustables* (*Le Roy 1976*). Esta aproximación es deseable o necesaria en el análisis de ciertos espectros *ligado-libre* (debidos a transiciones electrónicas entre un estado ligado y otro no ligado), donde tenemos deficiente información espectroscópica. Sin embargo, también se han descrito métodos directos de *inversión* a partir de datos de predisociación, o a partir de espectros de emisión entre niveles ligados y niveles del continuo, utilizables cuando hay una mayor cantidad de información espectroscópica (*Fawzy 1993*). *Child (1970)* ha deducido expresiones analíticas para la probabilidad de predisociación en función del número cuántico vibracional, y ha mostrado cómo, a partir del análisis del *patrón* de predisociación, se puede deducir la forma de la curva de energía potencial repulsiva, con ayuda de una variante del método *RKR* (detalles en *Hirst 1990*). Por otro lado, en determinados espectros de emisión ligado-continuo, un análisis del comportamiento del espectro, ha permitido una determinación fiable y cuantitativa de

la rama repulsiva del potencial disociativo en un rango de distancias internucleares limitado, pero importante. Algoritmos adecuados para el tratamiento de estos problemas han sido desarrollados (Child 1983; Le Roy 1988), y se han propuesto programas de ordenador eficientes para la inversión, simulación y ajuste de tales datos experimentales a curvas de potencial repulsivas (Le Roy 1989).

2.3. SOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE ONDAS.

En un cierto sentido, el cálculo de los niveles vibro-rotacionales para una molécula diatómica a partir de su curva de energía potencial representa el proceso *inverso* al método RKR-V, que permitía calcular la curva de energía potencial electrónica a partir de la posición de los niveles vibro-rotacionales de la molécula. Se trata ahora de resolver *numéricamente* la ecuación de *Schrödinger* unidimensional para los núcleos (radial), dada una curva de energía potencial electrónica.

Para la resolución numérica de la ecuación radial reducida de Schrödinger asociada a estados *ligados* se ha descrito un algoritmo de resolución que utiliza el método de integración de *Numerov* (ecuación en diferencias finitas de sexto orden), junto a una fórmula *corrector-predictor* para el autovalor, basada en un procedimiento de iteración-variación de segundo orden debido a Löwdin (1963). El algoritmo, originariamente propuesto por Cooley (1961), y modificado por Zare y Cashion (Cashion 1963 y referencia 11 en dicho trabajo), requiere integración hacia dentro y hacia fuera de la ecuación de ondas, con un procedimiento de ajuste cerca del punto en el cual la función de onda tiene un máximo (el último máximo) según el cual se *corrige* el valor de la energía hasta que las pendientes por la izquierda y por la derecha del máximo coinciden con una *precisión adecuada*. Finalmente, la función se normaliza a la unidad. Este proceso *iterativo* para la computación y corrección de autovalor y autovector ha sido posteriormente mejorado por Blatt (1967). Algoritmos de orden

mayor (octavo orden), y más rápidos han sido propuestos y presentados más recientemente (Allison 1991 y referencias allí).

Si la función de energía potencial *efectiva* (energía potencial electrónica más contribución *centrífuga*) tiene un máximo local (debido por ejemplo a un *cruce evitado* con otra curva de potencial repulsiva), entonces hay un rango de energías comprendido entre el valor asintótico de la energía de disociación y la energía del *máximo local*, donde pueden existir niveles de energía de vibración-rotación *cuasi-ligados*. Estos niveles son también calculables mediante el método de *Cooley* sin más que comenzar la integración hacia dentro en la región no clásica de la barrera (el máximo en la barrera es una elección razonable para este límite exterior de la zona de integración) (*J. Tellinghuisen en Lawley 1985*). Otros procedimientos diferentes, sin embargo, se han sugerido (*Hirst 1990*). *Le Roy (1985; 1989)* ha desarrollado un programa de computador para el cálculo de niveles vibro-rotacionales de moléculas diatómicas. Para estados de *resonancia orbital* (cuasi-ligados), calcula la anchura del nivel (posibilidad de disociación por *tunneling* a través de la barrera).

Para la resolución numérica de la ecuación de ondas radial reducida para estados *del continuo* se utiliza exclusivamente integración hacia fuera, según el método de diferencias finitas de *Numerov*, como propone *Hartree* (referencia 13 en *Jarmain 1971*). Para ello, se *discretiza* el rango de energías de interés, y se calcula sólo un número finito de niveles de energía del continuo. El primer punto de integración se elige arbitrariamente (en la zona donde la energía es menor, y *mucho menor* que el valor de la energía potencial). A partir de una aproximación *WBK* se calcula un segundo punto, y a partir de ahí, la ecuación de *Numerov* permite iterar hacia fuera. A largas distancias, cuando el comportamiento de la función de ondas es ya oscilante, ésta se normaliza por el método de *Buckingham de la función δ* (*Jarmain 1971; J. Tellinghuisen en Lawley 1985*). Las funciones de onda del continuo se computan por este método de

forma más sencilla y rápida, pues no es necesario ningún tipo de iteración.

2.3.1. Estudio de la bondad de la función de ondas.

Para estudiar la *bondad* de las funciones de onda *ligadas* obtenidas, y a su vez, e indirectamente de esta forma, la *bondad* de la curva de energía potencial a partir de la cual se resuelve la ecuación de Schrödinger, se han propuesto varios tests (Jarmain 1971):

Uno de los tests de precisión consiste en el cálculo de la *magnitud del cambio* sobre el valor de la *energía* (diferencia entre la energía calculada a partir de las constantes espectroscópicas de entrada, y la energía calculada por la rutina como autovalor del potencial) (Para 1983).

Por otro lado, se suele comparar el valor de la *constante rotacional* B , según resulta de la información espectroscópica, con el valor medio de $1/r^2$ para la función de onda vibracional *sin rotación* (Jarmain 1963).

Quizá el más importante control sobre la precisión de los cálculos sea el estudio del test de *ortogonalidad* o *factor ruido*, consistente en el cálculo del producto escalar entre funciones de onda diferentes (que debería anularse), y computar el error máximo en la ortogonalidad de distintas autofunciones vibracionales.

Para estados *del continuo* no se ha utilizado ninguna rutina especial de estimación de errores. Sin embargo, hay que señalar la importancia de computar los potenciales y las funciones de onda hasta una distancia internuclear suficientemente grande como para que la oscilación de la función de onda sea ya de *amplitud constante*, y por tanto el método de normalización de *Buckingham* sea aplicable, y no resulten errores de escala (de normalización) en la computación de las autofunciones (J. Tellinghuisen en Lawley 1985).

Es importante destacar además la importancia de una adecuada elección en el *paso* o diferencia de energía entre niveles consecutivos

del continuo a computar. Se ha de escoger un paso lo suficiente *fino* como para que distintos niveles discretizados emitan *dentro* de la resolución seleccionada, y lo suficiente *grueso* para que el proceso de cálculo sea razonable (en tiempo y en memoria).

Además, es importante la selección de un *paso* (en la distancia internuclear) suficientemente pequeño para el cálculo de las funciones de onda (tanto ligadas como del continuo). Es importante comprobar el efecto de cambiar el *rango* y el *espaciado entre puntos* sobre el cálculo de las autofunciones del hamiltoniano.

2.4. EVALUACIÓN DE LAS PROBABILIDADES DE TRANSICIÓN.

Como es bien sabido, la intensidad de una transición radiativa, tanto de absorción como de emisión, es proporcional al cuadrado del elemento de matriz del *momento dipolar eléctrico* entre el estado superior y el estado inferior de la transición (Lefebvre-Brion 1986). Para líneas rotacionales, la fuerza de línea se podría escribir (suponiendo excitación isótropa y/o radiación no polarizada) como la suma de todas las fuerzas de línea entre subniveles magnéticos:

$$S_{i v' J'; j v'' J''} = \sum_{M' M''} |\langle i v' J' | \bar{\mu} | j v'' J'' \rangle|^2$$

En aproximación de *Born-Oppenheimer* para líneas rotacionales, este elemento de matriz se puede descomponer en tres partes, electrónica, vibracional, y rotacional (Whiting 1980):

$$S_{i v' J'; j v'' J''} = |R_e|^2 q_{v' J'; v'' J''} S_{J' J''}$$

donde R_e es el momento electrónico de la transición (si puede considerarse constante) (Zare 1964), $q_{v' J'; v'' J''}$ es el llamado *factor de Franck-Condon* que representa el cuadrado de la integral de solapamiento de las funciones de onda vibro-rotacionales para los estados electrónicos superior e inferior:

$$q_{v'j'v''j''} = \left| \int \Psi_{v'j'} \Psi_{v''j''} dr \right|^2$$

y $S_{j'j''}$ es el factor de intensidad de línea rotacional o *factor de Hönl-London*. Ambas cantidades $q_{v'j'v''j''}$ y $S_{j'j''}$ son adimensionales.

Para transiciones que involucran un estado del continuo, el factor de Franck-Condon se convierte en la llamada *densidad de Franck-Condon*:

$$q_{v'j'v''j''} = \left| \int \Psi_{v'j'} \Psi_{v''j''} dr \right|^2$$

donde v' indica la energía del nivel superior, del continuo, y sirve de *etiqueta* para el nivel del continuo a computar, y v'' denota el nivel vibracional inferior, ligado. Definiciones similares son aplicables, si el estado perteneciente al continuo es el inferior o si lo son ambos (superior e inferior).

Los factores de Franck-Condon han de cumplir una regla de *normalización* o *cierre* (debido a que las autofunciones solución de cada potencial forman una base ortonormal completa):

$$\sum_{v'} q_{v'j'v''j''} + \int_D^{v'_{\max}} q_{v'j'v''j''} dv' = 1$$

ya que las densidades de Franck-Condon existen para cualquier energía en el continuo, es necesario integrar respecto a la energía sobre un conjunto finito de densidades para cada estado ligado inferior con el fin de obtener la contribución del continuo a la regla de completitud o normalización. Como los niveles del continuo se han *discretizado* a efectos de cálculo, esta *integral* se convierte de nuevo en una *sumatoria* de densidades de Franck-Condon multiplicadas por el espaciado energético entre niveles consecutivos del continuo. La integración se ha de realizar hasta algún valor finito de la energía v'_{\max} del estado libre superior por encima de la cual, las densidades lleguen a ser *despreciables* (que esto ocurre se puede comprobar fácilmente observando un gráfico de densidades frente a números de onda) (Jarmain 1971).

2.4.1. Fuerza de línea vibracional.

Cuando se trabaja con rangos *amplios* de niveles vibracionales (que tienen valores apreciables en un rango extenso de distancias internucleares), es necesario refinar la aproximación que permite separar los momentos de transición electrónico y vibracional. Una primera aproximación consiste en suponer una dependencia *lineal* en la distancia internuclear (aproximación de *r-centroide*) para el momento electrónico de la transición, en lugar de suponer que el momento electrónico es *constante* (aproximación de *Franck-Condon*) en la región de distancias internucleares de interés.

En este caso, se define el *r-centroide* como:

$$r_{v'j', v''j''} = \frac{\int \Psi_{v'j'} r \Psi_{v''j''} dr}{\int \Psi_{v'j'} \Psi_{v''j''} dr}$$

en cuyo caso, la fuerza de línea entre niveles rotacionales será (Geiger 1969):

$$R_e(r) = R_e (1 + \alpha r)$$

$$S_{i v' j', j v'' j''} = |R_e|^2 q_{v' j', v'' j''} \left(1 + 2\alpha r_{v' j', v'' j''} + \alpha^2 r_{v' j', v'' j''}^2 \right) S_{j' j''}$$

En el caso más general en que el momento electrónico de la transición no pueda aproximarse por una recta en la región física de interés (Struve 1989), entonces es necesario tomar en cuenta su dependencia radial explícita (si es conocida), y efectuar una integración directa:

$$S_{i v' j', j v'' j''} = \left| \int \Psi_{v' j'} R_e(r) \Psi_{v'' j''} dr \right|^2 S_{j' j''}$$

Ambas posibilidades están contempladas en los programas de cálculo desarrollados en el presente trabajo.

2.4.2. Fuerza de línea rotacional.

Aunque fueron *Hönl y London* quienes ya en 1925 evaluaron por vez primera los factores de línea rotacional a partir de la vieja teoría cuántica, diversos trabajos posteriores fueron completando la evaluación de dichos factores para diferentes casos de acoplo entre los momentos angulares moleculares (Mulliken 1931; Budó 1937, *etc.*); fue finalmente Kovács (1969) quien en su libro recopilatorio dio *fórmulas analíticas* para los factores de intensidad de línea rotacional para moléculas diatómicas en todo tipo de esquema de acoplamiento. Junto a las *ampliaciones y correcciones* que a estas fórmulas se han propuesto posteriormente en la literatura (Whiting 1973; Baas 1974; Renhorn 1980, *etc.*), los anteriores trabajos proporcionan un conocimiento suficientemente amplio del valor de los factores de Hönl-London en la mayor parte de los casos de interés.

Se ha sugerido asimismo la posibilidad de calcular con la ayuda de programas de computador el valor de los factores de Hönl-London para diversas transiciones moleculares (Whiting 1973). De hecho, ha sido con ayuda de estos programas de computador como ha sido posible *chequear* la validez de las fórmulas deducidas y recogidas por Kovács en su libro compilatorio, y corregir aquellas inadecuadamente deducidas o con algún tipo de error tipográfico (Whiting 1973).

Debido a la *complejidad* que supone programar todos y cada uno de los casos posibles de transiciones entre estados con diferentes tipos de acoplo de Hund, y debido a la posibilidad de existencia de tipos de acoplo *intermedios* que requieren la utilización de factores de Hönl-London intermedios entre los correspondientes a los casos extremos, hemos optado por programar los casos más sencillos y comunes (Herzberg 1950; Zare 1988) correspondientes a las transiciones entre singletes (en general válidas para trompos simétricos), dejando *abierta* la posibilidad de programar diferentes

expresiones en casos de acoplos *más complejos* en la rutina que, dentro de nuestros programas, calcula las fuerzas de línea rotacional.

2.5. ERRORES DE ENTRADA EN EL CÁLCULO.

En esta sección estudiaremos los distintos *tipos de errores* que afectan a las cantidades computadas en los cálculos, y discutiremos cualitativamente *cómo afecta* cada tipo de error al proceso de cálculo de poblaciones de estados vibro-rotacionales.

2.5.1. Errores en la determinación de potenciales.

Como se ha visto a lo largo de los párrafos precedentes, hay diversas *fuentes de error* en la determinación de las curvas de energía potencial. Siendo los estados ligados los susceptibles de un conocimiento más preciso, no están sin embargo exentos de imprecisiones. Como también se ha afirmado ya, las principales dificultades en la obtención de una curva de potencial precisa radican en los errores asociados al conocimiento de las *constantes espectroscópicas* (Burenin 1990) que permiten escribir la energía de los distintos niveles vibro-rotacionales como función de las mismas.

Relacionada con ésta, otra fuente importante de error en la determinación de un potencial es el *modelo* de hamiltoniano que se utiliza para extraer constantes a partir de los datos experimentales. Aceptar un modelo de hamiltoniano u otro conduce frecuentemente a constantes espectroscópicas diferentes, que originan a su vez puntos de retorno distintos.

Por otro lado, y en un trabajo reciente (Heo 1992; Ho 1993), se ha descrito la *inestabilidad numérica* del problema no lineal de la *inversión* de datos experimentales (a partir de datos experimentales de scattering, o de espectros vibro-rotacionales) para extraer potenciales internucleares. Este problema es debido precisamente, como ya se ha dicho, a que los datos experimentales son normalmente incompletos,

erróneos en un cierto grado, y están convolucionados (los datos son medidas discretas correspondientes a un dispositivo experimental determinado, normalmente contaminados por ruido, y representando además un promedio debido a la limitada resolución experimental). Por otro lado, si la determinación de las curvas de energía potencial proviene a partir de cálculos *ab initio*, el problema de la inexactitud del potencial final es similar o mayor.

2.5.2. Errores en el cálculo de frecuencias y probabilidades de transición.

Como ya se ha dicho en la sección que precede, la obtención de curvas de energía potencial no está exenta de inexactitudes. Ello implica que todas las *cantidades derivadas* del potencial (probabilidades de transición, y frecuencias de las líneas espectrales) están afectadas por errores, lo cual afecta finalmente a la exactitud en el conocimiento de los elementos de la matriz A (matriz de los coeficientes). Por un lado, la inadecuada descripción de la curva de potencial hace que los *autovalores* del hamiltoniano no sean correctos, lo cual finalmente se traducirá en que las *frecuencias* de las transiciones entre distintos niveles sean erróneas. Por otro lado, las *autofunciones* estarán también afectadas por error, lo que hará que las integrales de solapamiento de Franck-Condon, y por tanto, las *probabilidades* de transición, estén incorrectamente evaluadas.

Como estas discrepancias (energética y en la forma de la función de onda) aumentan *suavemente* hacia las zonas donde el conocimiento espectroscópico es más deficiente, llevarán asociados errores *sistemáticos* en la determinación del valor y de la posición de los elementos de matriz no nulos de la matriz A , que pueden perjudicar seriamente el proceso numérico de resolución.

2.5.3. Errores en el espectro experimental.

El dato experimental de entrada *esencial* para el cálculo de la distribución de poblaciones es el espectro de fluorescencia experimental, que *refleja* la población de los distintos niveles vibro-rotacionales que lo originan. Lo mismo podría decirse para espectros de fluorescencia inducida por láser. El ruido en el espectro experimental es el responsable *en mayor medida* de la incertidumbre en los datos de entrada en el cálculo, que luego se *trasladarán* a lo largo del proceso de resolución hasta conformar la distribución de población *solución*.

Como toda medida experimental, el espectro registrado (el lado derecho en la ecuación matricial) está afectado de errores con diferentes orígenes, y de distinta naturaleza. En primer lugar, el desarrollo del experimento está acompañado de *ruido electromagnético*, generalmente asociado al disparo de los láseres que se utilizan como fuentes de excitación, en general de carácter aleatorio. Además del ruido electromagnético, el *ruido térmico* asociado al funcionamiento de los detectores de radiación, y a otros dispositivos de medida, contribuyen también, y de forma aleatoria, al ruido experimental. Las variaciones de energía de los sistemas de excitación, y las oscilaciones en la presión o concentración de la molécula en estudio originan también incertidumbre experimental, aunque estos factores de error son más fáciles de corregir adecuadamente, como se mostrará en el capítulo destinado a la descripción de los dispositivos experimentales. Todo este *ruido blanco* es fácilmente tratable, pues debido a su comportamiento aleatorio es fácil de simular y estudiar. Como se mostrará después, esta clase de errores no correlacionados no afectan de manera importante al proceso de resolución del sistema de ecuaciones.

Otra clase de errores engloba todos los errores de tipo *sistemático*. Es fácil de comprender que esta clase de error experimental es *más pernicioso* para el proceso numérico que calcula

la solución final. Como se mencionará más adelante, pequeños errores que afectan al término independiente pueden originar grandes perturbaciones en la solución calculada.

2.6. MÉTODO NUMÉRICO DE CÁLCULO.

Según se ha dicho ya previamente, un espectro de emisión (o de fluorescencia inducida) dado, puede escribirse como un conjunto de ecuaciones lineales donde las *incógnitas* a determinar son los valores de las poblaciones de los distintos niveles vibro-rotacionales que emiten en una región espectral dada, mientras que los *coeficientes* del sistema de ecuaciones dependen del *sistema físico* en estudio (frecuencias de las transiciones y probabilidades de transición), y de las especificaciones técnicas del *sistema experimental* utilizado (resolución espectral del elemento dispersor, por ejemplo monocromador, -en espectros de fluorescencia-, o anchura de banda del láser de excitación y especialmente del láser de prueba, -en espectros de fluorescencia inducida-; etc). Por otro lado, el espectro experimental, debidamente *corregido* (calibración adecuada del sistema experimental), constituye el *término independiente* del sistema de ecuaciones.

El sistema algebraico de ecuaciones lineales se puede escribir en *forma matricial* como:

$$AX = B$$

donde los coeficientes conocidos (calculados previamente) se recogen en la matriz de los coeficientes *A*, y los elementos del vector *B* (término independiente) son las intensidades espectrales medidas a cada longitud de onda. Las incógnitas, la distribución de población, han sido recopiladas en este esquema como el vector solución *X*.

Este conjunto de ecuaciones puede resolverse mediante diferentes técnicas numéricas. Diferentes métodos de inversión matricial se han descrito (Ogilvie 1991), junto a varios tests que

muestran la eficiencia de los mismos. Ejemplos del uso de un algoritmo de mínimos cuadrados de *Descomposición en Valores Singulares (DVS)* para un número reducido de incógnitas (un conjunto pequeño de niveles *vibracionales* emisores) han sido descritos en la literatura (Kielkopf 1990).

Cuando un número *grande* de niveles moleculares emisores se introduce en el cálculo, resolver el sistema con un algoritmo similar llega a ser un problema *complejo*, debido a varias razones: En primer lugar, aparecen dificultades de *origen físico*, debidas a la naturaleza *mal condicionada* del problema físico subyacente, agravado cuando el número de ecuaciones es *grande*, y sobre todo cuando la resolución espectral *no* es suficiente para *aislar* líneas de emisión diferentes; por otro lado aparecen dificultades debidas a la *inexactitud* asociada a todo dato experimental de entrada -que afectan tanto a los coeficientes en *A* como al espectro experimental en *B*- y que ya han sido comentadas. En segundo lugar, aparecen también *dificultades numéricas*, principalmente asociadas a la precisión *finita* del computador, y a la *inestabilidad* del proceso de resolución, debido al elevado *número condición* de la matriz (el número condición de una matriz es una medida cuantitativa de la mala disposición del sistema, y será definido más adelante).

2.6.1. Sistemas mal condicionados e inestabilidad numérica.

Para resolver un conjunto de ecuaciones algebraicas lineales, el número de ecuaciones debe ser como mínimo igual al número de incógnitas; en el caso que nos ocupa, el número de ecuaciones es *grande*, y generalmente *mucho mayor* que el número de incógnitas. En estos casos, las dificultades principales que aparecen en el proceso de resolución del problema numérico están asociadas (Press 1992) al *mal condicionamiento* del sistema. Algunas de las ecuaciones a resolver pueden ser entre sí tan próximas a la dependencia lineal que definen hiperplanos casi paralelos. Esto implica que conjuntos muy diferentes

de soluciones puedan satisfacer el sistema de ecuaciones en un *mismo grado* de aproximación, y en ese caso, la precisión limitada del computador usado en los cálculos puede hacer que el método numérico falle. Este problema es conocido como comportamiento *cuasi-singular* del sistema. La colinealidad introduce problemas numéricos porque cambios *pequeños* en los datos de entrada conducen a *grandes* cambios en los resultados (problema de la *inestabilidad numérica*). Una de las dificultades subyacentes es la *precisión finita* del computador; por ello, se han utilizado variables reales de doble precisión de punto flotante, con los problemas subsiguientes asociados del aumento de memoria y del tiempo de computación necesarios para llevar a cabo los cálculos. En cualquier caso, incluso con esta precisión mejorada, los *errores* en el término independiente (que ya han sido comentados) pueden introducir perturbaciones muy grandes del vector solución, si el *número condición* de la matriz de los coeficientes es demasiado *grande*. Por tanto, la naturaleza mal condicionada del problema físico originará soluciones extremadamente *sensibles a las perturbaciones*.

Todos estos errores de entrada pueden conducir a una solución falsa, especialmente si el número de incógnitas es elevado. Cuanto *más cercano* sea el problema a singular, mayor probabilidad existe de que esto ocurra, pues será mayor la probabilidad de que se produzcan cancelaciones durante el proceso de resolución. Si los distintos errores comentados son demasiado grandes, pueden dominar cualquier determinación de las poblaciones, y el algoritmo no sería satisfactorio en absoluto.

2.6.2. Principios y método de cálculo.

Un potente algoritmo para tratar con problemas de mínimos cuadrados cercanos a singulares de la forma:

$$\min(\|AX-B\|_2)$$

(donde $\|AX-B\|_2$ denota como es usual, la norma-2 euclídea) es el Método de *Descomposición en Valores Singulares (DVS)*. Este método consiste en la descomposición siguiente:

$$A = \sum_{i=1}^n u_i \sigma_i v_i^T$$

donde los vectores singulares son *ortonormales* $u_i^T u_j = v_i^T v_j = \delta_{ij}$ para $i, j = 1, \dots, n$, y los valores singulares σ_i son cantidades *no negativas* y aparecen en orden *decreciente* $\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \dots \geq \sigma_n \geq 0$. En forma matricial, podemos escribir esta misma descomposición:

$$A = U \Sigma V^T$$

El Método de Descomposición en Valores Singulares es especialmente útil por su capacidad de manejar de forma inteligente el problema del *rango* matricial, es decir, su *capacidad de aislar* de forma conveniente la *información* importante de la información redundante y contaminada. El concepto de rango es crucial cuando el problema numérico tiene datos ruidosos y con errores de redondeo (Golub 1991). Este ya clásico método ha sido descrito en numerosas ocasiones, y sus fundamentos pueden encontrarse en cualquier libro de métodos matriciales y cálculos de mínimos cuadrados (Nash 1979; Press 1992; Golub 1991).

Una medida de la buena o mala disposición de un sistema lineal de ecuaciones es el estudio del llamado *número condición* del sistema, que ya ha sido mencionado, y que no es más que el cociente entre el primer valor singular que aparece en la descomposición descrita y el último valor singular no nulo.

El principal interés en nuestros cálculos es el tratamiento apropiado de la *deficiencia de rango* del problema numérico derivado de nuestro problema físico. Por esta razón, para garantizar que la solución calculada no sea demasiado *sensible a perturbaciones* en A y B (perturbaciones arbitrariamente pequeñas en el término

independiente pueden conducir a perturbaciones arbitrariamente grandes en la solución) es necesario incorporar alguna información *adicional* al proceso de resolución. Este procedimiento es conocido como *Procedimiento de Regularización*. Se han propuesto varios métodos diferentes de regularización. Todos ellos *filtran* la influencia de la discretización en las medidas y los errores de redondeo para poder calcular una solución útil. La dificultad subyacente en los problemas mal condicionados reside en la *inestabilidad*, en el sentido de que la solución está dominada por contribuciones correspondientes a los valores singulares más pequeños, y estas contribuciones consisten principalmente de errores. Para calcular una única solución, debemos por tanto imponer estabilidad especificando alguna información adicional que proporcione una solución cercana a la solución exacta buscada (Hansen 1992 a).

Una forma razonable de computar una *solución suave* con significado en nuestro problema físico es eliminar las componentes de *alta frecuencia* asociadas con los valores singulares menores. La solución no debe mostrar el típico *comportamiento oscilatorio* obtenido cuando no se impone *ninguna regularización* al problema. La consideración de los valores singulares más pequeños incrementa las oscilaciones *sin significado* en la solución; este incremento en la oscilación no va acompañada de un decrecimiento significativo en los residuos (Hanson 1971). Por ello, la solución a:

$$\min(\|AX - B\|_2)$$

debe estar acompañada de otra condición (de *regularización de la solución*):

$$\min(\|X\|_2)$$

para evitar estas oscilaciones sin significado físico.

Existen varias formas diferentes de combinar estas dos *ligaduras*. Una forma sencilla es la aproximación clásica propuesta originalmente por *Tikhonov*:

$$\min(\|AX-B\|_2^2 + \lambda^2 \|X\|_2^2)$$

donde la cantidad λ sería el *parámetro de regularización* que controla el peso dado a cada minimización (norma de los residuos y norma de la solución). Otro método de regularización bien conocido consiste simplemente en truncar la expansión en valores singulares haciendo cero los valores singulares más pequeños (el llamado *Método de Descomposición en Valores Singulares Truncada*). De esta forma sustituimos nuestro problema mal condicionado (el valor del número condición es elevado), por otro sistema cercano al anterior, pero mejor condicionado (al eliminar los valores singulares más pequeños, el número condición del nuevo sistema será menor).

Como se ha probado (Hansen 1992 b), estos dos métodos producen soluciones suavizadas muy *similares*, y ambas aproximan la solución de mínimos cuadrados no perturbada, si se cumple una *Condición de Picard Discreta* (Hansen 1990 b). Esta condición se basa en el comportamiento *promedio* de los *coeficientes de Fourier* $u_i^T B$ de los que se tratará más adelante.

El método seguido en el algoritmo desarrollado para nuestros cálculos es el *Método de Descomposición en Valores Singulares Truncada (DVST)* propuesto originalmente por Hanson (1971), y Varah (1973), y más tarde investigado por Hansen (Hansen 1987; Hansen 1990 a; Hansen 1990 b). El método *desprecia* la información correspondiente a la peor relación señal/ruido, en sentido matemático. El procedimiento de cálculo en estos casos selecciona los valores más pequeños que aparecen en la descomposición en valores singulares de la matriz A igualándolos a cero; estos valores no añaden información útil al proceso de resolución a expensas de introducir ruido y problemas de colinealidad (el número de valores singulares hechos cero juega el papel de *parámetro de regularización*).

Una posible generalización del procedimiento de regularización de Tikhonov es el método que minimiza la norma de los residuos junto a una adecuada *seminorma*:

$$\min(\|AX-B\|_2^2 + \lambda^2 \|LX\|_2^2)$$

donde L es una matriz general con rango de columnas completo, y que normalmente está relacionado con algún operador de *derivación* (Hansen 1992 c). La elección de L es realmente muy importante y puede tener una influencia dramática sobre la calidad de la solución regularizada.

En nuestra aplicación concreta, y desde un punto de vista físico, no hay ninguna razón que requiera suavidad especial inherente a la solución que buscamos (si la distribución de población aparece por ejemplo como consecuencia de excitación láser y fotofragmentación por una vía preferente, la distribución de población puede distar justificadamente mucho de una distribución suave); es además obvio que la solución no debe mostrar un comportamiento suave ya que el vector X se construye ordenando las poblaciones rotacionales en orden creciente del número cuántico rotacional J para cada nivel vibracional, ordenados también éstos de forma creciente en el número cuántico vibracional v ; por esta razón, cuando el nivel vibracional cambia, hay una fuerte discontinuidad en el vector X . La regularización justamente intenta eliminar las *oscilaciones sin significado físico* y superpuestas a la solución calculada como consecuencia de la mala disposición del proceso de resolución, pero no debe tratar de suavizar las *discontinuidades naturales* en la solución; por tanto, no parece conveniente cambiar la minimización de la norma del vector solución por ninguna seminorma que tenga en cuenta un cálculo más directo de las variaciones internas en los valores de las distintas componentes del vector solución. Es por ello que para nuestra aplicación concreta, parezca adecuado elegir $L = I_n$.

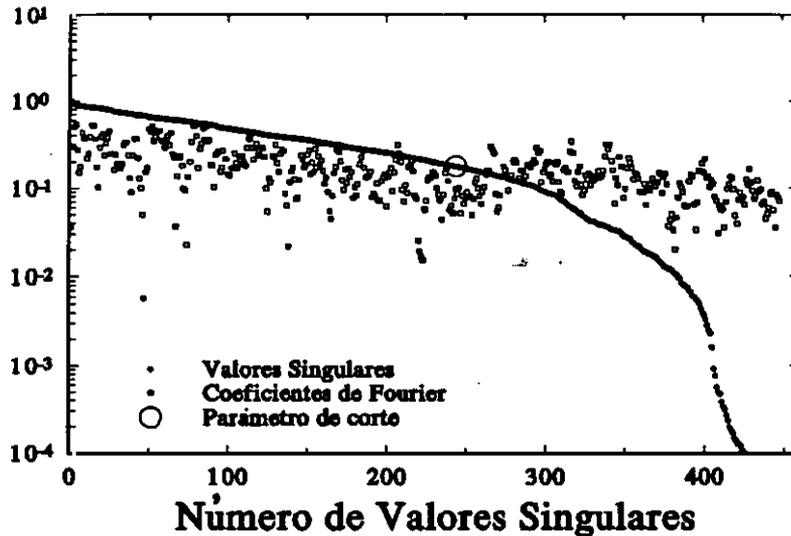


Fig. 2.1 a) Magnitud monótonamente decreciente de los valores singulares σ_i en un problema mal condicionado típico. b) Comportamiento comparativo de los valores absolutos de los coeficientes de Fourier $|u_i, B|$ promediados (promedio de cada tres puntos). El centro del círculo representa el primer valor singular despreciado, elegido en la región donde se satisface la Condición de Picard Discreta. Los valores mostrados en el gráfico corresponden a la aplicación del algoritmo al ejemplo descrito en la sección 2.7.2 bajo condiciones de resolución espectral alta (FWHM de 0.03 nm) y sin ruido añadido a las intensidades espectrales.

En el proceso de resolución del sistema lineal de ecuaciones algebraicas, un primer paso es *identificar* el comportamiento mal condicionado del sistema. Una forma práctica de conseguirlo es representar la magnitud de los valores singulares. Cuando el comportamiento es tal que los valores singulares cambian *suavemente* en magnitud, decreciendo monótonamente a un valor cercano a cero (alcanzando una meseta definida por la precisión numérica de la máquina), ello indica que el sistema está mal condicionado, o que tiene un comportamiento cuasi-singular (el rango numérico de la

matriz A está mal determinado). Una representación característica de este comportamiento mal condicionado se muestra en la Fig. 2.1.a, que corresponde a uno de los ejemplos que se estudiarán en 2.7.2. Es ilustrativo observar que la magnitud de los últimos valores singulares cae *por debajo* de la precisión del computador, perdiendo así su significado. En esta misma figura (Fig. 2.1.a), se muestran también los valores $|u_i^T B|$ promediados, donde $u_i^T B$, como se ha dicho antes, son los *coeficientes de Fourier* del término independiente respecto a la descomposición en valores singulares. En promedio, el valor de $|u_i^T B|$ decae también para valores pequeños de i . Si los coeficientes $|u_i^T B|$ alcanzan una meseta cuando i aumenta, dicha meseta es una *estimación* del nivel de error en el término independiente. Lo que es importante en esta gráfica es el comportamiento comparativo de los valores singulares y el valor absoluto de los coeficientes de Fourier. Si los coeficientes $|u_i^T B|$ en *promedio* decaen más deprisa que los valores singulares σ_i , entonces podemos suponer que la *Condición de Picard* se satisface. Y si esta Condición Discreta de Picard se satisface, la solución regularizada que nosotros podemos computar aproximará la solución exacta (desconocida). Si el valor absoluto de los coeficientes de Fourier decae más lentamente que los valores singulares, entonces la Condición de Picard *no* se satisface, y por tanto, *no* podemos calcular una solución fiable (Hansen 1990 b; Hansen 1992 a).

En la Fig. 2.1, podemos ver que los valores absolutos promediados de los coeficientes de Fourier $|u_i^T B|$ decaen algo más rápidamente que los valores singulares σ_i hasta un cierto índice i , a partir del cual los coeficientes $|u_i^T B|$ empiezan a crecer. Por tanto, el *rango* donde la Condición de Picard se satisface es *limitado*. Ello implica que el parámetro de truncado o de corte (*truncation parameter*) elegido debe corresponder a un valor menor que i . Esta Condición Discreta de Picard permite pues *determinar* si el problema tiene *solución numérica*, o si por el contrario, no es posible encontrar una solución numérica con significado. Permite además determinar el

rango de valores singulares que tienen una información *útil*, frente a los valores singulares que sólo tienen ruido, y que por tanto tendrán que despreciarse.

2.6.3. Procedimiento de regularización.

Como ya se ha mencionado, el *Método de Descomposición en Valores Singulares Truncada (DVST)* hace cero los valores singulares más pequeños de la descomposición. Para que el método sea efectivamente aplicable, se requiere una *elección adecuada* del número de valores singulares que se han de despreciar; es necesario por ello establecer algún *criterio* que permita determinar el grado de regularización que hay que aplicar al problema, para que la solución sea la óptima entre las posibles. Se ha probado (Hansen 1992 b) que los diferentes métodos de seleccionar un valor para el parámetro de regularización apropiado están relacionados entre sí, y todos ellos están asociados a la localización de un *vértice característico*, el punto que minimiza conjuntamente la norma del vector solución $\|X\|_2$, y la norma del vector de los residuos $\|AX - B\|_2$, en la llamada *curva-L* de la regularización de Tikhonov; el valor de $\|AX - B\|_2$ obtenido para un número dado de valores singulares despreciados se representa frente al valor de $\|X\|_2$ correspondiente al mismo número de valores singulares despreciados en una gráfica *log-log*; a continuación, el número de valores singulares a despreciar, el valor adecuado del parámetro de regularización; se selecciona entre los puntos en la curva-L donde la norma del vector solución y la norma del vector de los residuos se minimizan *simultáneamente*. Hansen (1993) ha desarrollado varios *algoritmos* para un cálculo adecuado de dicho vértice en la curva-L (minimizando la distancia al origen de referencia, o calculando el punto de curvatura máxima), aunque en nuestros experimentos de simulación, no ha sido necesario utilizar ninguno de estos algoritmos.

La existencia de dicho vértice en *tal* curva-L se justifica debido al comportamiento relativo de la norma del vector de la solución y de la norma del vector que contiene los residuos (errores) en el cálculo del vector población, ya que ambas funciones, al representarse como función del número de valores singulares hechos cero, tienen comportamiento monótono de signo opuesto, tal como se muestra en la Fig 2.2.

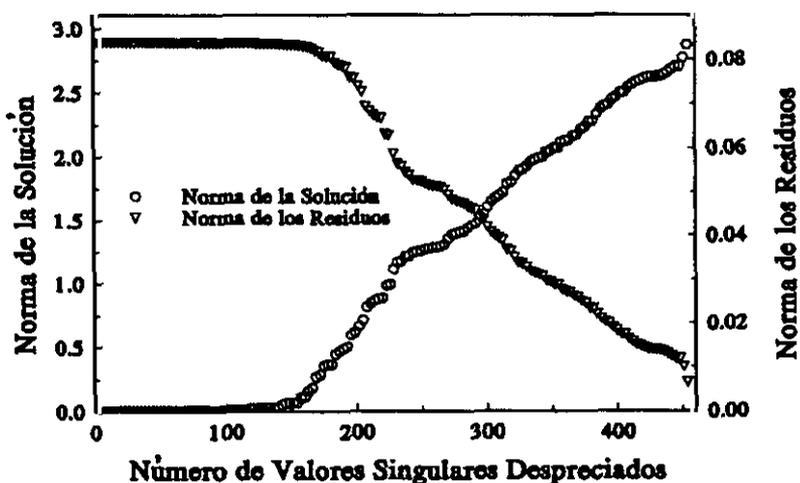


Fig. 2.2 a) Magnitud monótonamente creciente de la norma del vector solución versus número de valores singulares despreciados en un problema mal condicionado típico. **b)** Magnitud monótonamente decreciente de la norma del vector de los residuos versus número de valores singulares despreciados en un problema mal condicionado típico. Los valores mostrados en el gráfico corresponden a la aplicación del algoritmo al ejemplo descrito en la sección 2.7.2 bajo condiciones de resolución espectral alta (FWHM de 0.03 nm) y sin ruido añadido a las intensidades espectrales.

El algoritmo hace cero las componentes del vector solución que resulten negativas al resolver el sistema de ecuaciones; dichas componentes obviamente carecen de sentido físico. Si el cálculo de la norma del vector solución es *previo* al momento en que el algoritmo

hace cero las soluciones negativas, entonces se obtiene una curva-L con forma típica en representación *log-log*, con una parte *escarpada* por encima del vértice. Si el cálculo de la norma del vector solución es *posterior* al momento en que el algoritmo hace cero las soluciones negativas, lo cual tiene más sentido físico, ya que debido a la naturaleza del problema físico no pueden existir soluciones negativas, entonces la forma de la curva-L obtenida *difiere de la apariencia usual* en forma de *L*, tal y como se mostrará más adelante.

Como se mostrará más adelante, la forma de la curva-L es casi independiente del grado de ruido de los datos de entrada, pero depende fuertemente de la resolución espectral del espectro experimental.

La prueba final sobre la *bondad* de la solución obtenida en nuestra aplicación reside en la comparación entre el espectro experimental y el espectro calculado a partir de la solución computada por nuestro algoritmo.

2.7. PRUEBAS SOBRE EL ALGORITMO.

Para examinar el *grado de precisión* del algoritmo, se han llevado a cabo varios tests que se describirán en esta última sección. Como ya se ha mencionado anteriormente, los errores experimentales y computacionales *ponen límite* a la precisión de los valores en *A* y *B*, lo cual introduce errores en la solución. Por un lado, el rango y la calidad de los datos espectroscópicos limitan la precisión de todas las cantidades usadas en la computación de los elementos de matriz de *A*; el efecto de estos *errores sistemáticos* no serán tenidos en cuenta en la presente discusión. Por otro lado, los espectros experimentalmente obtenidos están normalmente distorsionados por la resolución espectral limitada y por fluctuaciones aleatorias y estadísticas de las intensidades espectrales debidas a ruido. El efecto de la *resolución limitada* y del *ruido aleatorio* serán estudiados de la forma siguiente: partiendo de una distribución de población para los

estados vibro-rotacionales *conocida*, se calculará el correspondiente espectro de emisión, y se utilizará el algoritmo descrito para calcular la distribución de población de entrada; el grado de precisión de las poblaciones calculadas se examinará bajo diferentes condiciones de resolución espectral, y en diferentes condiciones de magnitud de un ruido aleatorio superpuesto a las intensidades espectrales calculadas al principio.

Para este test, se eligieron las secuencias de bandas $\Delta v = v' - v'' = 1$ y $\Delta v = 0$ de la transición electrónica $C_2 (d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)$; estas son las bien conocidas *bandas de Swan*, que emiten en las regiones espectrales de 460-474 nm y 505-517 nm respectivamente (Messerle 1966). La distribución de población $N_{v',j'}$ inicial considerada fue una distribución de equilibrio termodinámico tipo *Boltzmann* con una temperatura absoluta de $T = 3000$ K. El efecto de la resolución espectral limitada se introdujo ensanchando las líneas espectrales calculadas suponiendo una función *gaussiana* con anchura total a media altura (*FWHM*) ajustable. El efecto de las fluctuaciones en las intensidades espectrales debidas a ruido se introdujo añadiendo un ruido aleatorio a las intensidades de línea calculadas.

Las constantes espectroscópicas para los dos estados electrónicos involucrados en la transición se tomaron de la literatura reciente (Martín 1992); a partir de ellas, se desarrollaron cálculos tipo *RKR-V*; se hicieron extrapolaciones de los puntos de retorno a cortas y largas distancias, utilizando un potencial $a + b/r^{12}$ en las ramas repulsivas, y con ayuda del método de *Le Roy*, ya descrito, en las regiones atractivas, ajustando los coeficientes para proporcionar ajustes adecuados entre los puntos *RKR-V* externos y la rama atractiva del potencial extrapolado. A partir de dichos potenciales se calcularon las funciones de onda y los correspondientes factores de Franck-Condon y *r*-centroides; por otro lado, de la literatura se recogieron y programaron los factores de Hönl-London. Finalmente, la distribución de población obtenida mediante el cálculo, denominada X fue comparada con la distribución de población de entrada, llamada X_{inp} .

Los valores para las constantes físicas fundamentales se tomaron de Cohen 1994.

2.7.1. Efecto del ruido espectral aleatorio.

Para el estudio del *efecto del ruido* aleatorio en los espectros experimentales *sobre la precisión* del algoritmo, se ha añadido a un espectro calculado con buena resolución espectral (FWHM de 0.03 nm) un ruido aleatorio con una relación señal/ruido variable entre 1/0.005 y 1/0.12. Se observaron los siguientes hechos en el proceso de resolución y en la solución finalmente obtenida:

La forma de la *curva-L* que representa $\|AX - B\|_2$ versus $\|X\|_2$ y el punto sobre la curva-L correspondiente al mejor *compromiso* entre la minimización de la norma del vector de los residuos $\|AX - B\|_2$ y la norma del vector solución $\|X\|_2$ son prácticamente independientes del nivel de ruido *aleatorio* añadido al espectro inicial. Esto último significa que el número de valores singulares a despreciar es *prácticamente el mismo* a pesar de las diferentes relaciones señal/ruido.

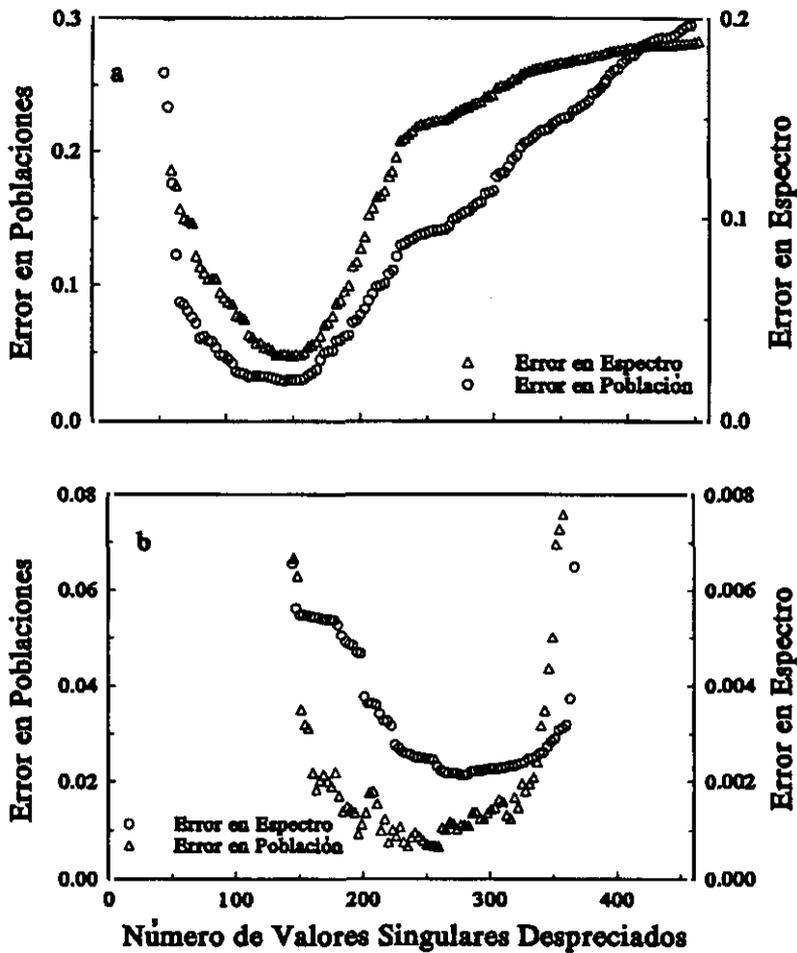
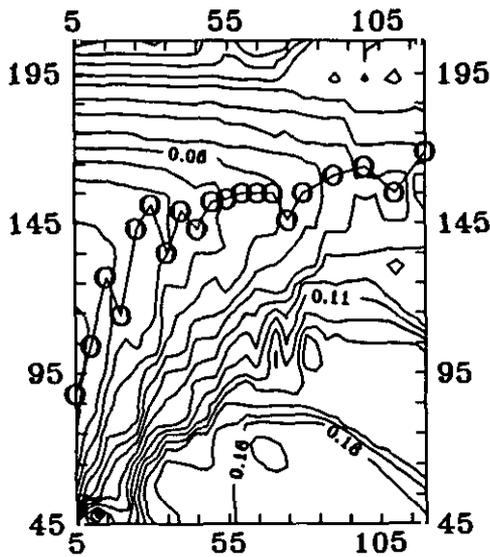
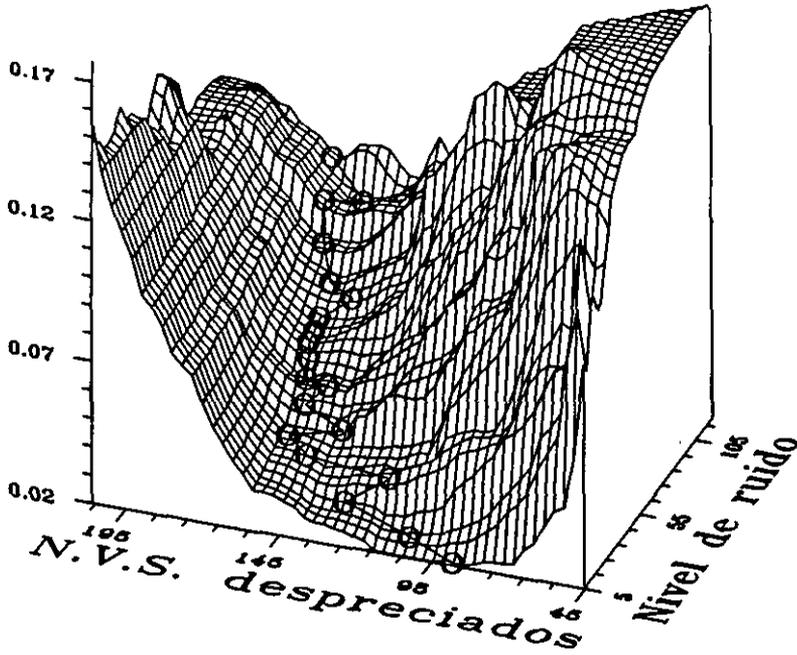
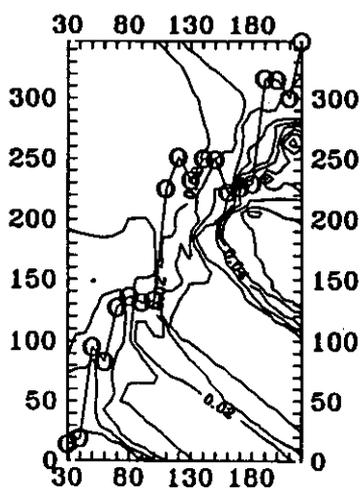
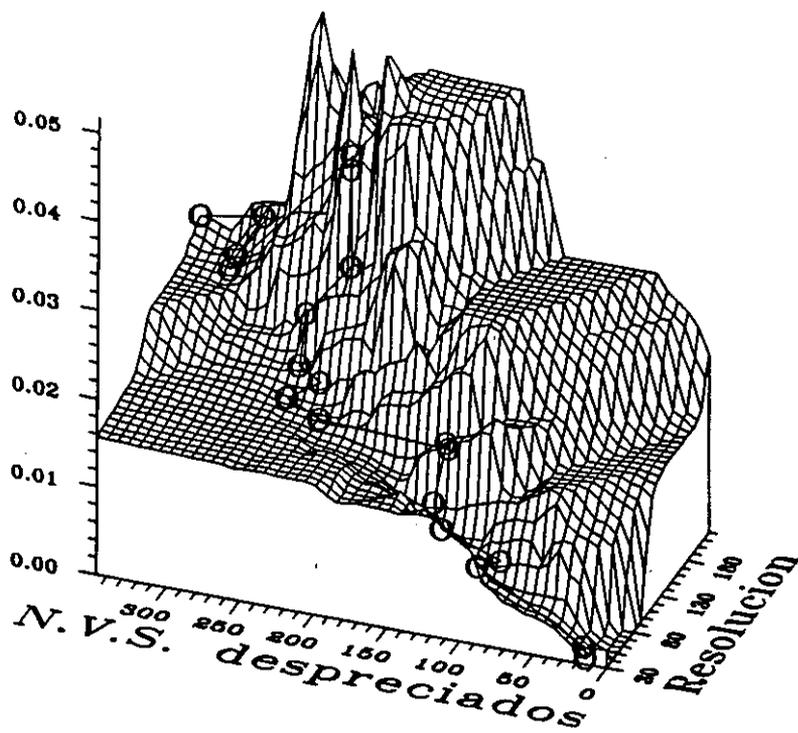


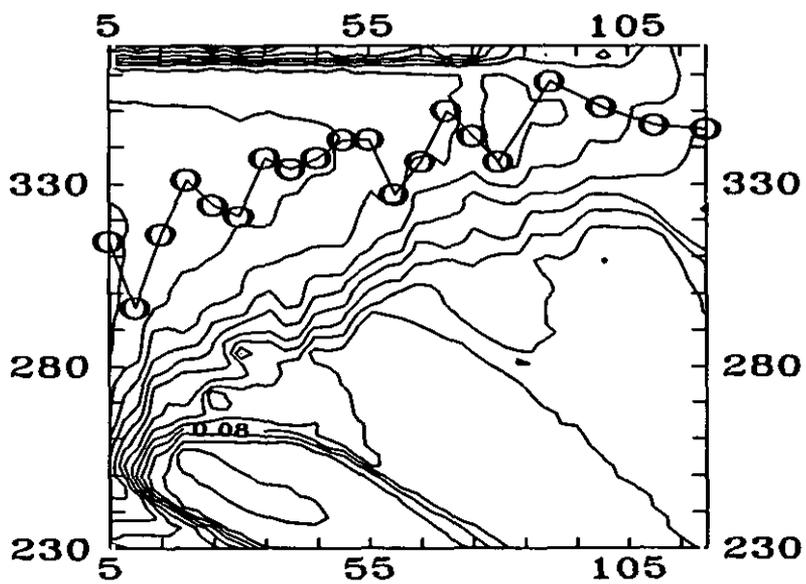
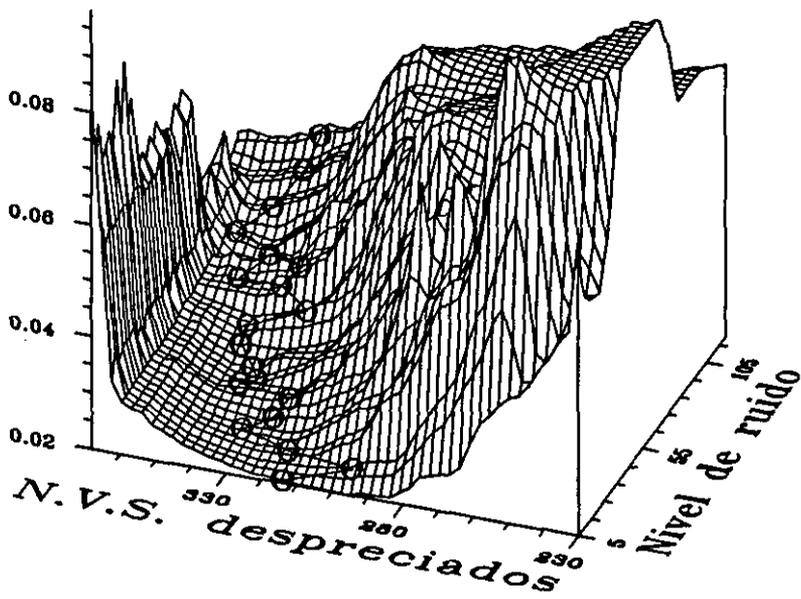
Fig. 2.3 Representación de los errores en el espectro $|AX-B|_2$ y errores en la distribución de población $\|X-X_{\text{top}}\|_2$ frente a número de valores singulares despreciados: a) en cálculos con resolución espectral alta (FWHM de 0.03 nm) y con un nivel de ruido aleatorio superpuesto al espectro original del 4.5 por ciento del máximo de la emisión; b) en cálculos con condiciones de resolución baja (FWHM de 0.16 nm) y sin ruido superpuesto. Las unidades dependen de las del espectro original.

En la Fig. 2.3.a se ha representado, para espectros calculados con diferente nivel de ruido aleatorio superpuesto al espectro original *exacto*, el *error en la distribución de poblaciones*, esto es, la diferencia entre la distribución de entrada y la solución recuperada por el algoritmo (tomada como la norma euclídea $\|X - X_{imp}\|_2$) frente al número de valores singulares despreciados. En la misma figura, se ha representado también el *error en las intensidades espectrales* calculadas, tomadas como $\|AX - B\|_2$ (lo cual implica la suposición de que los errores en las intensidades espectrales tienen la misma varianza), frente al número de valores singulares despreciados. Para un nivel de ruido del 4.5 por ciento, y con una FWHM de 0.03 nm, el *mínimo* de ambas curvas se localiza en la misma región. Resultados similares se obtienen para niveles de ruido entre 0.5 por ciento y 12 por ciento de la magnitud del máximo del espectro. Por tanto, la *mejor solución* para el vector de poblaciones (la solución más cercana a la población de entrada) también corresponde al *mejor espectro* calculado para cualquier nivel de ruido entre los límites que nosotros hemos considerado.

Fig. 2.4 Páginas posteriores: Representaciones tridimensional y topológica que representan el error en las distribuciones de población como función del número de valores singulares despreciados y como función del nivel de ruido (gráficas a y c) o de la resolución espectral (gráfica b). Se representan todas las soluciones con errores espectrales menores que 0.054. a) Error en la población (eje z) obtenido despreciando diferente número de valores singulares, y con niveles de ruido espectral aleatorio diferentes (desde 0.5 por ciento hasta 12 por ciento del máximo de los espectros), calculados con resolución espectral de 0.03 nm. b) Error en la población obtenido para diferente número de valores singulares despreciados, y con resolución espectral entre 0.03 nm y 0.22 nm, sin ruido aleatorio superpuesto. c) Igual que a, pero con resolución espectral de 0.16 nm. El centro de los círculos representa el error en la población obtenida cuando se selecciona la solución según el criterio de la curva-L.







Finalmente, se ha revisado la *validez* del criterio de la curva-L para seleccionar una buena solución en el caso de espectros afectados por diferentes niveles de ruido aleatorio. Para un nivel de ruido dado, hay varios conjuntos diferentes de soluciones que conducen a un espectro calculado que difiere del de entrada menos que una cantidad dada; cada conjunto de soluciones corresponde a un cierto número de valores singulares hechos cero en la descomposición. En la Fig. 2.4.a, para diferentes niveles de ruido y diferente número de valores singulares despreciados, se ha representado el *error en la población* de cada conjunto de soluciones que conducen a un error en el espectro menor a 0.054 (que corresponde aproximadamente al diez por ciento del máximo de la señal); en esta misma Fig. 2.4.a, el punto medio de los círculos representa el *error en la distribución de poblaciones* para la solución obtenida cuando el número de valores singulares despreciados es el correspondiente al vértice de la curva-L; se puede ver en la Fig. 2.4.a que la línea que une los círculos se mueve en el valle de la representación tridimensional; esto muestra que las soluciones seleccionadas con el criterio proporcionado por la curva-L conducen a las soluciones *con errores más pequeños* en la determinación de la población para todas las condiciones consideradas en el presente estudio.

2.7.2. Efecto del solapamiento de líneas espectrales.

Estudiaremos ahora el *efecto de la resolución espectral limitada sobre la precisión* del algoritmo de cálculo. El espectro de líneas totalmente resuelto se ha ensanchado para simular diferentes condiciones de resolución espectral, variando la FWHM desde 0.03 nm hasta 0.22 nm y sin ningún ruido espectral superpuesto; la mejor resolución espectral resuelve *parcialmente* las líneas de emisión rotacional del espectro calculado, mientras que, bajo la peor resolución entre las consideradas, se produce un *fuerte solapamiento* de las líneas de emisión. Los hechos más relevantes observados en el

proceso de resolución numérica y en las soluciones obtenidas se resumen a continuación:

El número de valores singulares despreciados que *minimiza* la cantidad $\|AX - B\|_2$ corresponde al *mínimo* valor de $\|X - X_{\text{imp}}\|_2$ cuando la resolución espectral es alta (buena resolución). Sin embargo, como se muestra en la Fig. 2.3.b, para resoluciones espectrales más pobres, los mínimos de $\|AX - B\|_2$ y $\|X - X_{\text{imp}}\|_2$ ocurren a *valores diferentes* para el número de valores singulares despreciados. Esto último significa que los espectros calculados que reproducen más precisamente el espectro de entrada, *pueden no corresponder* a la solución con la distribución de poblaciones que más se acerca a la distribución de población de entrada. Esto puede deberse al hecho de que no todos los puntos en el espectro tienen el mismo significado (los puntos que tienen una intensidad más alta son *más fiables*), pero indica a la vez que no se ha de pensar principalmente en el ajuste entre los espectros experimental y calculado, pues ello *no garantiza* que la distribución de población calculada sea la adecuada.

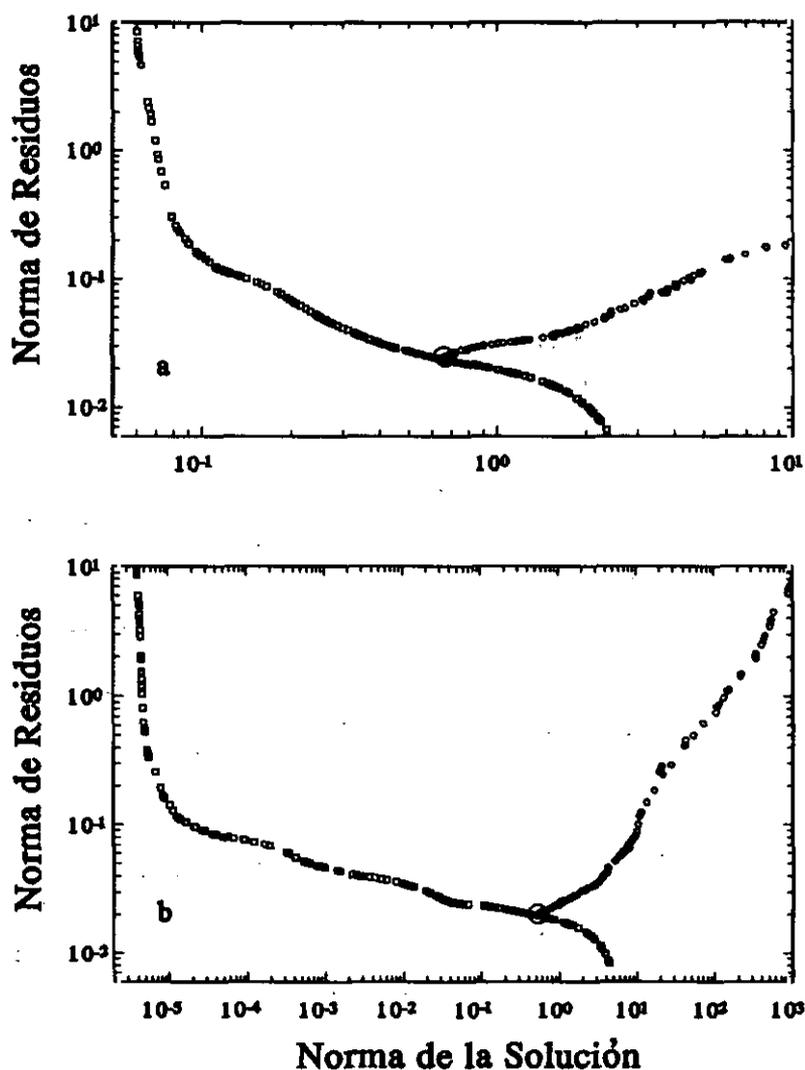


Fig. 2.5 Curva-L que representa $\|AX - B\|_2$ versus $\|X\|_2$. Para cada curva-L, se muestran dos gráficas: una de ellas calculada antes de hacer cero las poblaciones negativas, y otra calculada después de hacer cero las poblaciones negativas (sin significado físico). a) Cuando se aplica el cálculo a espectros altamente resueltos (FWHM de 0.06 nm) y sin ruido aleatorio superpuesto. b) Cuando se aplica el cálculo a espectros con baja resolución (FWHM de 0.16 nm), y sin ruido aleatorio superpuesto. Los puntos computados como vértice de la curva-L se indican mediante un círculo abierto.

La forma de la curva-L depende fuertemente de la resolución espectral; esto se ilustra en las Fig. 2.5.a y Fig. 2.5.b que representan la curva-L obtenida bajo resoluciones espectrales de 0.06 y 0.16 nm respectivamente, y sin ningún ruido aleatorio añadido. La comparación entre las Fig. 2.5.a y Fig. 2.5.b muestra cómo, a más alta FWHM, el vértice de la curva-L corresponde a un *número más grande* de valores singulares despreciados. En estas gráficas, los vértices sobre la curva-L computados se señalan como los puntos centrales de los círculos.

En la Fig. 2.5 se muestran las dos gráficas resultantes para la curva-L, cuando se anulan o no las componentes negativas que el método calcula para la población de alguno de los niveles vibro-rotacionales. El problema de la *aparición* de poblaciones negativas durante el proceso de resolución es crucial. No existe descrita en la literatura ninguna modificación del procedimiento de descomposición en valores singulares que *force* a las poblaciones a mantenerse con valores positivos. Este punto es muy importante, ya que una solución con poblaciones negativas puede *mejorar* el acuerdo entre los espectros experimental y computado, pero obviamente ese acuerdo no tiene significado físico alguno. Por ello, las poblaciones negativas se hacen cero para obligarlas a mantenerse en el rango de valores adecuado *antes* de cualquier consideración de la curva-L y de calcular ningún espectro. Es imposible, quedándonos solo con valores positivos en la solución, *escalar* más arriba en la curva-L y situarnos por tanto más cerca del vértice. Este paso es tan importante que la estrategia para calcular la solución regularizada es pues directa: el algoritmo computa justamente el punto de la curva-L más cercano al vértice antes de que las dos curvas-L empiecen a separarse. Este paso se computa gráficamente, analizando el comportamiento de las dos curvas-L (ver Fig. 2.5). Después de elegir el parámetro de corte apropiado (círculos en Fig. 2.5.a y Fig. 2.5.b), una comparación

entre los espectros de entrada y salida informa de que los dos espectros guardan un buen acuerdo.

La *capacidad* de la curva-L para seleccionar el número de valores singulares apropiado a despreciar bajo diferentes resoluciones espectrales ha sido también estudiada. A diferentes resoluciones espectrales, hay varias distribuciones de población que reproducen el espectro de entrada con un error menor que el diez por ciento del máximo de la señal (la misma cota arbitraria que antes). En la Fig. 2.4.b, los *errores en la población* obtenidos para cada uno de los conjuntos de arriba se han representado frente al correspondiente número de valores singulares despreciados y frente a la resolución espectral; en la misma figura, el centro de los círculos representa el *error en las poblaciones* obtenidas cuando la solución es seleccionada eligiendo el número de valores singulares a despreciar indicado por el criterio de la curva-L. Observamos que la solución proporcionada por el criterio de la curva-L *se separa de forma creciente* del valle de la representación tridimensional cuando la resolución espectral decrece. Cuando la FWHM es comparable a la distancia entre líneas espectrales vecinas, la solución seleccionada por el método (mediante el vértice de la curva-L) puede no ser la mejor solución, y por tanto, el método puede recuperar soluciones en peor acuerdo con la solución correcta. Esto significa que la *condición crítica* para la precisión del algoritmo descansa precisamente en la resolución espectral del espectro experimental de entrada.

Finalmente, en la Fig. 2.4.c, se estudian los efectos combinados de la resolución limitada y del ruido espectral; se representan los errores en la recuperación de las distribuciones de población frente al nivel de ruido espectral, bajo condiciones de resolución espectral más pobres (0.16 nm), que *no consigue aislar* las líneas de emisión vecinas, lo cual origina un fuerte solapamiento de líneas. Consideraciones similares a las discutidas anteriormente se podrían aplicar también a este caso.

2.8. CONCLUSIONES.

En el presente capítulo se han descrito (Ruiz 1995) varios procedimientos para el *cálculo y estudio* de diferentes propiedades físicas que permiten evaluar numéricamente todos los *datos de entrada* necesarios para el cálculo de la distribución de población que origina un espectro dado en una molécula diatómica.

Énfasis especial se ha dado al estudio de los *errores* que estas cantidades pueden llevar asociados y que pueden condicionar la posibilidad de un cálculo efectivo con cotas de error admisibles.

El algoritmo descrito en el presente capítulo proporciona en primer lugar un criterio (*Condición de Picard Discreta*) para el esclarecimiento de si es o no posible la obtención de una solución numérica fiable con significado en la resolución del sistema lineal de ecuaciones planteado.

En los casos en que dicha condición se satisface, los resultados de los diferentes tests descritos en el presente capítulo, y especialmente en la sección 2.7, nos permiten concluir que los programas desarrollados *proporcionan* conjuntos de soluciones altamente *precisos* cuando el cálculo se aplica a espectros experimentales obtenidos bajo condiciones de resolución espectral alta, y con niveles de ruido bajos. Cuando el algoritmo se aplica a espectros con condiciones simuladas que se acercan a las experimentales, esto es, solapamiento parcial de líneas espectrales debido a resolución incompleta y distorsiones de intensidad debidas a ruido, el cálculo llega a ser menos preciso; el test también indica que la *condición crítica* para la fiable aplicación del algoritmo es una resolución espectral adecuada, siendo una pobre resolución espectral la principal fuente de error. Una estimación de la magnitud del solapamiento entre líneas espectrales permisible puede definirse como el cociente entre la FWHM de una línea espectral ensanchada y la separación entre líneas espectrales sin ensanchar adyacentes. Valores

de este cociente mayores que dos conducirían a una considerable pérdida de precisión en los cálculos.

Finalmente, en los casos en los que la resolución espectral es suficientemente buena para permitir una aplicación satisfactoria del método presente, el *criterio* proporcionado por la *curva-L* conduce al mejor conjunto de soluciones de entre las que proporciona el método de descomposición en valores singulares truncada, y se confirma pues, como un *adecuado método de regularización* en este problema.

2.9. BIBLIOGRAFÍA.

- Mulliken R. S., "Report on notation for spectra of diatomic molecules", *Phys. Rev.* 36(1930 a), 611-629.
- Mulliken R. S., "The interpretation of band spectra: I, IIa, IIb.", *Rev. Mod. Phys.* 2(1930 b), 60-115; Correcciones: *Rev. Mod. Phys.* 2(1930), 506-508.
- Mulliken R. S., "The interpretation of band spectra: IIc.", *Rev. Mod. Phys.* 3(1931), 89-155.
- Rydberg R., "Graphische darstellung einiger bandenspektroskopischer ergebnisse", *Z. Physik* 73(1931), 376-385.
- Dunham J. L., "The energy levels of a rotating vibrator", *Phys. Rev.* 41(1932), 721-731.
- Klein O., "Zur berechnung von potentialkurven für zweiatomige moleküle mit hilfe von spektraltermen", *Z. Physik* 76(1932), 226-235.
- Mulliken R. S., "The interpretation of band spectra: III.", *Rev. Mod. Phys.* 4(1932), 1-86.
- Rydberg R., "Über einige potentialkurven des quecksilberhydrids", *Z. Physik* 80(1933), 514-524.
- Pekeris C. L., "The rotation-vibration coupling in diatomic molecules", *Phys. Rev.* 45(1934), 98-103.
- Budó A., "Intensitätsformeln für die triplettbanden", *Z. Physik* 105(1937), 579-587.
- Rees A. L. G., "The calculation of potential-energy curves from band-spectroscopy data", *Proc. Phys. Soc. Lond.* 59(1947), 998-1008.
- Herzberg G., "Molecular spectra and molecular structure: Spectra of diatomic molecules", *Van Nostrand Reinhold Ltd. New York, 1950.*
- Dalgarno A. y Lewis J. T., "The representation of long range forces by series expansions", *Proc. Phys. Soc. London A* 69(1956), 57-64.
- Vanderslice J. T., Mason E. A., Maisch W. G. y Lippincott E. R., "Ground state of hydrogen by the Rydberg-Klein-Rees method", *J. Mol. Spectrosc.* 3(1959), 17-29.
Errata: *J. Mol. Spect.* 5(1960), 83
- Jarmain W. R., "Klein-Dunham potential energy functions in simplified analytical form", *Can. J. Phys.* 38(1960), 217-230.
- Cooley J. W., "An improved eigenvalue corrector formula for solving the Schrödinger equation for central fields", *Math. Comp.* 15(1961), 363.
- Steele D., Lippincott E. R. y Vanderslice J. T., "Comparative study of empirical internuclear potential functions", *Rev. Mod. Phys.* 34(1962), 239-251.
- Cashion J. K., "Testing of diatomic potential-energy functions by numerical methods", *J. Chem. Phys.* 39(1963), 1872-1877.

- Jarmain W. R., "Franck-Condon factors from Klein-Dunham potentials for the $v = 0$ progression of the Schumann-Runge system of O_2 ", *Can. J. Phys.* 41(1963), 1926-1929.
- Löwdin P. O., "Studies in perturbation theory", *J. Mol. Spectrosc.* 10(1963), 12-33.
- Hirschfelder J. O., Curtiss C. F. y Bird R. B., "Molecular Theory of Gases and Liquids", John Wiley Sons Inc. New York, 1964.
- Zare R. N., "Calculation of intensity distribution in the vibrational structure of electronic transitions: the $B^3\Pi_0^+ - X^1\Sigma_0^+$ resonance series of molecular iodine", *J. Chem. Phys.* 40(1964), 1934-1944.
- Davies R. H. y Vanderslice J. T., "Second-order WKB corrections to Rydberg-Klein-Rees potential curves", *J. Chem. Phys.* 45(1966), 95-99.
- Messerle G., "Deutsche versuchsanstalt für luft- und raumfahrt E. V.", *Bericht nr. 509*(1966), Institut für spektroskopie und molekularstrahltechnik.
- Blatt J. M., "Practical points concerning the solution of the Schrödinger equation", *J. Comp. Phys.* 1(1967), 382-396.
- Jenč F., "On the validity of the reduced potential curve method", *J. Chem. Phys.* 47(1967), 127-133.
- Schadee A., "The relation between the electronic oscillator strength and the wavelength for diatomic molecules", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 7(1967), 169-183.
- Sharma A., "The Franck-Condon factors and r-centroids of the $A^2\Sigma - X^2\Sigma$ band system of AlO", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 7(1967), 289-293.
- Vasilevskii A. S., Zhirnov N. I. y Katsnelson I. G., "On the uniqueness of the Rydberg-Klein-Rees curve", *Opt. Spectrosc.* 22(1967), 442-443.
- Geiger J. y Schmoranzner H., "Electronic and vibrational transition probabilities of isotopic hydrogen molecules H_2 , HD, and D_2 based on electron energy loss spectra", *J. Mol. Spectrosc.* 32(1969), 39-53.
- Kovács I., "Rotational structure in the spectra of diatomic molecules", Adam Hilger Ltd., London 1969.
- Spindler R. J., "Franck-Condon factors for band systems of molecular hydrogen", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 9(1969), 597-626; 9(1969), 627-642; 9(1969), 1041-1065.
- Wilkinson P. G. y Pritchard H. O., "The hydrogen molecule-comparison between theory and experiment", *Can. J. Phys.* 47(1969), 2493-2508.
- Child M. S., "Repulsive potential curves from predissociation data", *J. Mol. Spectrosc.* 33(1970), 487-493.
- Le Roy R. J., "Molecular constants and internuclear potential of ground-state molecular iodine", *J. Chem. Phys.* 52(1970 a), 2683-2689.

- Le Roy R. J. y Bernstein R. B., "Dissociation energy and long-range potential of diatomic molecules from vibrational spacings of higher levels", *J. Chem. Phys.* 52(1970 b), 3869-3879.
- Coxon J. A., "The calculation on potential energy curves of diatomic molecules: application to halogen molecules", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 11(1971), 443-462.
- Hanson R. J., "A numerical method for solving Fredholm integral equations of the first kind using singular values", *SIAM J. Numer. Anal.* 8(1971), 616-622.
- Jarman W. R., "Realistic Franck-Condon factors and related integrals for diatomic molecules. I. Method.", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 11(1971), 421-426.
- Allison D. C. S., Burke P. G. y Robb W. D., "Van der Waals coefficients for atomic systems involving non-spherical atoms", *J. Phys. B.: Atom. Molec. Phys.* 5(1972), 1431-1438.
- Dickinson A. S., "A new method for evaluating Rydberg-Klein-Rees integrals", *J. Mol. Spectrosc.* 44(1972), 183-188.
- Goscinski O., "Outer vibrational turning points near dissociation in the $B(^2\Pi_{ou}^+)$ state of Br_2 and Cl_2 ", *Mol. Phys.* 24(1972 a), 655-659.
- Goscinski O. y Tapia O., "Predissociation by rotation and long-range interactions", *Mol. Phys.* 24(1972 b), 641-654.
- Tellinghuisen J., "Fast, accurate RKR computations", *J. Mol. Spectrosc.* 44(1972), 194-196.
- Albritton D. L., Harrop W. J., Schmeltekopf A. L. y Zare R. N., "Calculation of centrifugal distortion constants for diatomic molecules from RKR potentials", *J. Mol. Spectrosc.* 46(1973), 25-36.
- Goodisman J., "Diatomic interaction potential theory. Vol. I: Fundamentals", *Academic Press. London*, 1973.
- Varah J. M., "On the numerical solution of ill-conditioned linear systems with applications to ill-posed problems", *SIAM J. Numer. Anal.* 10(1973), 257-267.
- Whiting E. E., Paterson J. A., Kovács I. y Nicholls R., "Computer checking of rotational line intensity factors for diatomic transitions", *J. Mol. Spectrosc.* 47(1973), 84-98.
- Baas R. C. y Beenakker C. I. M., "Analysis of the intensity distribution in the rotational structure of the electronic spectra of diatomic molecules by computer simulation", *Comp. Phys. Comm.* 8(1974), 236-245.
- Le Roy R. J., "Long-Range potential coefficients from RKR turning points: C_6 and C_8 for $B(^2\Pi_{ou}^+)$ state Cl_2 , Br_2 and I_2 ", *Can. J. Phys.* 52(1974), 246-256.
- Le Roy R. J., Macdonald R. G. y Burns G., "Diatomic potential curves and transition moment functions from continuum absorption coefficients: Br_2 ", *J. Chem. Phys.* 65(1976), 1485-1500.

Straughan B. P. y Walker S. (ed.), "Spectroscopy", 3 vol., *Chapman and Hall Ltd. London, 1976.*

Tang K. T. y Toennies J. P., "A simple theoretical model for the Van der Waals potential at intermediate distances. I. Spherically symmetric potentials", *J. Chem. Phys.* 66(1977), 1496-1506.

Schadee A., "Unique definitions for the band strength and the electronic-vibrational dipole moment of diatomic molecular radiative transitions" *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 19(1978), 451-453.

Nash J. C., "Compact numerical methods for computers: linear algebra and function minimisation", *Adam Hilger Ltd., Bristol 1979.*

Le Roy R. J., "Theory of deviations from the limiting near dissociation behaviour of diatomic molecules", *J. Chem. Phys.* 73(1980), 6003-6012.

Renhorn I., "Intensity anomalies in ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$ transitions", *Mol. Phys.* 41(1980), 469-473.

Whiting E. E., Schadee A., Tatum J. B., Hougen J. T. y Nicholls R. W., "Recommended conventions for defining transition moments and intensity factors in diatomic molecular spectra", *J. Mol. Spectrosc.* 80(1980), 249-256.

Hutson J. M., "Centrifugal distortion constants for diatomic molecules: an improved computational method", *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 14(1981), 851-857.

Landau L. D. y Lifshitz E. M., "Quantum Mechanics. Non relativistic theory.", *Pergamon Press Ltd. Oxford, 1981.*

Castaño F., de Juan J. y Martínez E., "The RKR turning points of $A^1\Sigma^+$, $B^3\Pi(0^+)$ and $X^1\Sigma^+$ states of Cu^1H and Cu^2H ", *Spect. Acta* 38A(1982), 545-548.

Castaño F., de Juan J. y Martínez E., "The calculation of potential energy curves of diatomic molecules: the RKR method", *J. Chem. Ed.* 60(1983), 91-93.

Child M. S., Essén H. y Le Roy R. J., "An RKR-like inversion procedure for bound-continuum transition intensities", *J. Chem. Phys.* 78(1983), 6732-6740.

Para E. G., Martínez E. y Alvaríño J. M., "Franck-Condon factors and r-centroids for the $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ and $B^3\Pi(0^+) - X^1\Sigma^+$ band system of ${}^{63}\text{Cu}^1\text{H}$ and ${}^{63}\text{Cu}^2\text{H}$ ", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 30(1983), 439-447.

Wells B. H., Smith E. B. y Zare R. N., "The stability of the RKR inversion procedure: to errors in the spectroscopic data: origin of the inner-wall ripple", *Chem. Phys. Lett.* 99(1983), 244-249.

Murrell J. N., Carter S., Farantos S. C., Huxley P. y Varandas A. J. C., "Molecular potential energy functions", *Wiley, Chichester 1984.*

Schwartz C. y Le Roy R. J., "A two isotope higher order RKR-type inversion procedure", *J. Chem. Phys.* 81(1984), 3996-4001.

Tang K. T. y Toennies J. P., "An improved simple model for the Van der Waals potential based on universal damping functions for the dispersion coefficients", *J. Chem. Phys.* 80(1984), 3726-3741.

- Lawley K. P. (ed.), "Photodissociation and photoionization", *John Wiley Sons Ltd. New York, 1985*.
- Le Roy R. J., "Further improved computer program for solving the radial Schrödinger equation for bound and quasibound (orbiting resonance) levels", *Comunicación privada (1985)*.
- Radzig A. A. y Smirnov B. M., "Reference data on atoms, molecules and ions", *Springer Verlag. Berlín, 1985*.
- Lefebvre-Brion H. y Field R. W., "Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules", *Academic Press Inc. London, 1986*.
- Jenč F. y Brandt B. A., "Ground-state reduced potential curves (RPC) of non-metallic first- and second-row hydrides", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 83(1987), 2857-2866.
- Hansen P. C., "The truncated SVD as a method for regularization", *BIT* 27(1987), 534-553.
- Child M. S. y Nesbitt D. J., "RKR-based inversion of rotational progressions", *Chem. Phys. Lett.* 149(1988) 404-410.
- Le Roy R. J., Keogh W. J. y Child M. S., "An inversion procedure for oscillatory continuum spectra: Method and application to NaK", *J. Chem. Phys.* 89(1988), 4564-4578.
- Zare R. N., "Angular Momentum. Understanding spatial aspects in chemistry and physics", *John Wiley Sons Ltd. New York, 1988*.
- Le Roy R. J., "Bound-continuum intensities. A computer program for calculating absorption coefficients, emission intensities or (golden rule) predissociation rates", *Comp. Phys. Comm.* 52(1989), 383-395.
- Struve W. S., "Fundamentals of molecular spectroscopy", *John Wiley Sons Inc. New York 1989*.
- Burenin A. V. y Ryabikin M. Y., "Asymptotically correct description of the vibrational-rotational spectrum of a diatomic molecule: hydrogen iodine", *Opt. Spectr.* 68(1990), 605-608.
- Fernández F. M. y Ogilvie J. F., "Franck-Condon factors for diatomic molecules", *Chem. Phys. Lett.* 169(1990), 292-296.
- Hansen P. C., "Relations between SVD and GSVD of discrete regularization problems in standard and general form", *Linear Algebra and its applications* 141(1990 a), 165-176.
- Hansen P. C., "Truncated singular value decomposition solutions to discrete ill-posed problems with ill-determined numerical rank", *SIAM J. Sci. Stat. Comput.* 11(1990 b), 503-518.
- Hirst D. M., "A computational approach to chemistry", *Blackwell Scientific Publications, Oxford 1990*.

- Kielkopf J., Myneni K. y Tomkins F., "Unusual fluorescence from H₂ excited by multiphoton processes", *J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys.* 23(1990), 251-261.
- Allison A. C., Raptis A. D. y Simos T. E., "An eight-order formula for the numerical integration of the one-dimensional Schrödinger equation", *J. Comp. Phys.* 97(1991), 240-248.
- Diaz C. G., Fernández F. M. y Castro E. A., "Construction of bound-state potential energy curves of diatomic molecules from spectroscopic data", *Chem. Phys.* 157(1991), 35-44.
- Golub G. H. y Van Loan C. F., "Matrix computations", *Johns Hopkins University Press, London 1991.*
- Lee S. C. y Lee S. Y., "A rapid method for determining excited state surface parameters and bond length in diatomic molecules and calculating wavefunctions for Franck-Condon factors using the quantum momentum method", *Comp. Chem.* 15(1991), 215-223.
- Ogilvie J. F., "General linear regression analysis-Application to the electric dipole-moment function of HCl", *Comp. Chem.* 15(1991), 59-72.
- Hansen P. C., "Numerical tools for analysis and solution of Fredholm integral equations of the first kind", *Inverse Prob.* 8(1992 a), 849-872.
- Hansen P. C., "Analysis of discrete ill-posed problems by means of the L-curve", *SIAM Review* 34(1992 b), 561-580.
- Hansen P. C., Sekii T. y Shibahashi H., "The modified truncated SVD method for regularization in general form", *SIAM J. Sci. Stat. Comput.* 13(1992 c), 1142-1150.
- Heo H., Ho T.-S., Lehmann K. K. y Rabitz H., "Regularized inversion of diatomic vibration-rotation spectral data: A functional sensitivity analysis approach", *J. Chem. Phys.* 97(1992), 852-861.
- Martín M., "C₂ spectroscopy and kinetics", *J. Photochem. Photobiol. A.: Chem.* 66(1992), 263-289.
- Press W. H., Flannery B. P., Teukolsky S. A. y Vetterling W. T., "Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing (Fortran version)", *Cambridge University Press. Cambridge, 1992.*
- Fawzy W. M., Le Roy R. J., Simard B., Niki H. y Hackett P. A., "Determining repulsive potentials of InAr from oscillatory bound-continuum emission", *J. Chem. Phys.* 98(1993), 140-149.
- Hansen P. C. y O'Leary D. P., "The use of the L-curve in the regularization of discrete ill-posed problems", *SIAM J. Sci. Comput.* 14(1993) 1487-1503.
- Ho T.-S. y Rabitz H., "Inversion of experimental data to extract intermolecular and intramolecular potentials", *J. Phys. Chem.* 97(1993), 13447-13456.
- Tsai C.-C., Whang T.-J., Bahns J. T. y Stwalley W. C., "The 3 ¹Σ_g⁺ 'shelf' state of Na₂", *J. Chem. Phys.* 99(1993), 8480-8488.

Cohen E. R. y Taylor B. N., "The fundamental physical constants", *Physics today* 47(1994), BG9-BG13.

Ruiz J. y Martín M., "Application of the Truncated Singular Value Decomposition Method to the Obtention of Rovibrational Population Distributions from Electronic Spectra of Diatomic Molecules", *Computers and Chemistry* (1995), *aceptada para publicación.*

Capítulo 3.

Dispositivos experimentales.

Capítulo 3.

Dispositivos experimentales.

3.1. INTRODUCCIÓN.

3.2. SÍNTESIS Y PURIFICACIÓN DE LA CETENA.

3.2.1. Método de síntesis.

3.2.2. Purificación y análisis de pureza.

3.3. SISTEMA DE EXCITACIÓN.

3.3.1. Láseres de excímero.

3.3.1.1. Láser de ArF.

3.3.1.2. Láseres de excímero en tándem.

3.3.1.3. Mezclas gaseosas; sistema de llenado y vaciado.

3.3.2. Láser de colorante.

3.3.2.1. Descripción.

3.3.2.2. Disoluciones utilizadas.

3.3.3. Sistema de focalización. Camino óptico.

3.4. CÁMARA DE HACES MOLECULARES.

3.4.1. Expansión en cámara de vacío en régimen pulsado.

3.4.2. Descripción.

3.4.2.1. Válvula pulsada.

3.4.2.2. Sistema de mezcla cetena/gas portador.

3.4.2.3. Elementos ópticos en la cámara.

3.4.3. Caracterización del haz molecular.

3.5. SISTEMA DE DETECCIÓN.

3.5.1. Registro de espectros de fluorescencia espontánea.

3.5.2. Registro de espectros de fluorescencia inducida por láser.

3.5.3. Medidas con resolución temporal.

3.5.4. Medidas de la dependencia de la señal de fluorescencia con la energía del láser.

3.6. DIGITALIZACIÓN DE LA SEÑAL Y SISTEMA DE CONTROL.

3.6.1. Integrador de puerta.

3.6.2. Digitalización de la señal y funciones de control de la unidad MRA-II.

3.6.3. Secuencia temporal de los pulsos de control.

3.6.4. Optimización de los retrasos de los pulsos de control.

3.7. TRATAMIENTO NUMÉRICO DE LOS DATOS.

3.7.1. Medidas de espectros de fluorescencia.

3.7.2. Medidas en tiempo real.

3.8. BIBLIOGRAFÍA.

3.1. INTRODUCCIÓN.

Desde la aparición en 1960, hace ya más de tres décadas, del primer *láser* (Maiman 1960), éste se ha convertido en elemento central de un sinnúmero de aplicaciones analíticas, industriales y científicas (Andrews 1986). Sin duda, uno de los campos de estudio científico donde la irrupción de la tecnología láser ha sido más determinante, y ha marcado un antes y un después, ha sido el campo de la *dinámica molecular*. La tecnología láser juega un papel central en la *preparación selectiva* de especies moleculares en distribuciones de no equilibrio, a la vez que juega un papel también central en la *determinación de las distribuciones* de no equilibrio de las especies moleculares producidas en procesos primarios. De esta forma, los láseres son utilizados tanto como *promotores selectivos* de reacciones químicas, como *detectores* de extraordinaria *sensibilidad* de diferentes productos de las mismas (Levine 1987).

La *monocromaticidad* y la *alta potencia* características de una fuente de radiación láser, son las características de la luz láser que determinan la importancia que esta tecnología ocupa en el estudio de la química física de nuestros días. Por otro lado, la posibilidad de *pulsar* la radiación láser, hoy en día hasta la región de las decenas de femtosegundos (Gruebele 1990), proporciona el medio de inducir y estudiar reacciones fotoquímicas ultrarrápidas (Andrews 1986).

Aunque los *haces moleculares* se habían ya descrito como una herramienta útil en el estudio del mecanismo de las reacciones químicas, la aparición de la tecnología láser en conjunción con la

tecnología de haces moleculares ha revolucionado en apenas tres décadas el estudio de toda la dinámica de reacciones moleculares (Scoles 1988). La tecnología de las expansiones supersónicas permite *aislar* una molécula en estudio de su entorno, permitiendo reducir los efectos perturbadores sobre la misma de forma considerable; especialmente, ello permite su estudio en un régimen *libre de colisiones*.

Sin embargo, la razón más importante que explica la popularidad de los haces moleculares en el estudio del comportamiento microscópico de la materia es que éstos permiten *preparar controladamente* los haces moleculares de tal forma que las moléculas tengan poblaciones concentradas en unos pocos de sus *estados internos*.

La utilización conjunta de haces moleculares y láseres permiten de esta forma el estudio de los *mecanismos elementales* de las reacciones químicas en un sinnúmero de nuevas maneras, diferentes y complementarias; el número de posibilidades hoy en día disponibles tanto para controlar el estado inicial como para analizar el estado de los productos es, simplemente, enorme. Ello ha propiciado un desarrollo enorme del campo de la dinámica molecular en los últimos años (Grice 1993).

En el presente capítulo se hará una breve descripción de los diversos dispositivos experimentales utilizados en la realización de los experimentos que serán descritos en los capítulos siguientes de esta *Memoria*. Como partes esenciales del sistema experimental, cabe destacar las diferentes fuentes de radiación láser de excitación y el sistema de haz molecular. Finalmente, se describirán el sistema experimental de detección y el sistema automatizado de control de eventos y adquisición de datos. Una reseña inicial acerca de la síntesis y preparación del sistema gaseoso molecular a estudio inicia y completa este capítulo.

3.2. SÍNTESIS Y PURIFICACIÓN DE LA CETENA.

Fué en 1907 cuando Wilsmore describió por vez primera la síntesis de un gas desconocido con *"un olor penetrante peculiar, que persiste durante muchas horas si el gas ha sido inhalado incluso en pequeñas cantidades, y ataca las membranas de la mucosa"*. Este gas *"incolore en fases líquida y gaseosa y que congela formando un sólido blanco"* (Wilsmore 1907), identificado positivamente por el propio Wilsmore como una cetena, de fórmula CH_2CO , ha sido conocido desde siempre por su carácter de gas irritante y tóxico (Wooster 1946). En sus síntesis, Wilsmore utilizó varios compuestos orgánicos como precursores. Entre ellos, acetato de etilo, acetona, y especialmente anhídrido acético. Las reacciones de síntesis fueron inducidas sometiendo a dichos precursores a la acción de *"un alambre fuertemente calentado"*.

Aunque en un principio no se pudo obtener este nuevo compuesto en forma muy pura, desde el primer momento se describió como un gas de enorme *reactividad*. Por otro lado, desde los primeros trabajos con este nuevo compuesto se describió la rapidez con que las muestras gaseosas de cetena se *dimerizan* a temperatura ambiente.

Aunque se ha descrito la posibilidad de sintetizar cetena de forma efectiva a partir de acetona (por ejemplo Hurd 1925; Rice 1934; Arendale 1956; Unfried 1991), y en general a partir de la descomposición térmica de cualquier compuesto que contenga el grupo CH_2CO (ácido acético, acetato de etilo, acetona, etc.) (Jenkins 1952), la sustancia que ha sido más comúnmente utilizada como precursor de la cetena es el anhídrido acético, proporcionando eficiencias superiores al noventa por ciento (Nuttall 1971). En una forma diferente, Unfried (1991) ha descrito recientemente la síntesis de cetena a partir de dicetena mediante un procedimiento de pirólisis alrededor de 600 °C.

3.2.1. Método de síntesis.

El método de síntesis de cetena a partir de anhídrido acético utilizado en nuestros *laboratorios de síntesis* ha sido tomado de la referencia Nuttall 1971. El dispositivo experimental utilizado ha sido suficientemente descrito con anterioridad (García-Moreno 1989; Luque 1992). Básicamente, se trata de un procedimiento de *pirólisis* a temperaturas ligeramente superiores a 500 °C en ausencia de oxígeno.

La temperatura de pirólisis no es un parámetro especialmente sensible para la síntesis. Liu (1992), por ejemplo, ha utilizado también la descomposición térmica de anhídrido acético como método de síntesis de la cetena, pero a una temperatura bastante superior, a unos 720 °C, y en un flujo de anhídrido acético y helio.

Para aumentar la eficiencia de la pirólisis, el flujo de vapor de anhídrido acético en la región de pirólisis ha de ser suficientemente *lento*. Para ello, se utiliza un embudo que deja caer gota a gota el anhídrido acético en un balón que se mantiene a una temperatura de unos 150 °C con una manta eléctrica, y que vaporiza el reactivo lentamente. El vapor de anhídrido acético pasa por un tubo de cuarzo calentado mediante un horno eléctrico a unos 500 °C, región donde tiene lugar la descomposición térmica. De aquí, los productos pasan por un intercambiador de calor a una temperatura por debajo de 0 °C (mezcla de agua y sal común) y posteriormente por una trampa a temperatura de -95 °C (*barro* de tolueno y nitrógeno líquido) (Rondeau 1966), donde se retienen los gases menos volátiles como ácido acético (punto de fusión 117.9 °C) y anhídrido acético que no ha reaccionado (Nuttall 1971). Los gases más volátiles pasan a un bulbo final enfriado hasta -196 °C (temperatura del nitrógeno líquido). La temperatura de fusión de la cetena es de -41 °C.

Todo el proceso de reacción y síntesis se lleva a cabo en una línea de vacío construida en vidrio Pyrex (embudo, balón, serpentín, trampas), excepto en la zona de pirólisis, construida en cuarzo (por

tener que soportar temperaturas superiores a 500 °C), y efectuando continuamente vacío de bomba rotatoria al sistema para evitar la presencia de aire, que restaría eficiencia al proceso de síntesis, así como para arrastrar los reactivos y productos de reacción, y evitar por último la acumulación de gases. La línea de vacío está provista de llaves de teflón (de la casa *Young*), y las uniones entre distintos elementos están cerradas con juntas tóricas o con uniones con grasa de alto vacío resistentes a las altas temperaturas a las que se opera (de la casa *Dow Corning*).

3.2.2. Purificación y análisis de pureza.

La cetena así obtenida se purifica de gases más volátiles (etano, etileno, acetileno, monóxido y dióxido de carbono) (*García-Moreno 1989*) haciendo vacío de rotatoria al bulbo final, aislado del resto de la *línea de vacío de síntesis*, y mantenido éste a una temperatura de -107 °C (baño de isooctano y nitrógeno líquido) (*Rondeau 1966*) durante varios minutos, aunque en este proceso se pierde un 25% de la cetena sintetizada (*Nuttall 1971*). Es entonces cuando la cetena se purifica de los gases menos volátiles por *destilación fraccionada bulbo a bulbo* desde -107 °C a -196 °C en dos etapas. La cetena así purificada, y debidamente desgasificada, se almacena en la oscuridad para minimizar el proceso de fotodescomposición, y a temperatura de -196 °C para evitar el proceso de dimerización que ocurre a temperatura ambiente (*Luque 1992*).

La *línea de vacío de purificación y mezclas* está también construida en vidrio Pyrex; está asimismo provista de llaves de teflón; el vacío lo proporcionan una bomba rotatoria y una difusora de aceite, con la que se alcanzan vacíos dinámicos de 10^{-5} Torr. Está provista de una trampa de gases que se mantiene a temperatura de nitrógeno líquido. La línea está provista de manómetros capacitivos MKS de diferentes rangos (0-10, 0-100, 0-1000 Torr) para medición de

presiones de gas, y de un Penning Edwards con sensibilidad máxima de 10^7 Torr para mediciones de alto vacío.

La pureza de la cetena así obtenida se analiza mediante espectrometría de masas, que indica una pureza típica de $\geq 96\%$. Para estos análisis de espectrometría de masas ha sido utilizado un espectrómetro de cuadrupolo, donde la ionización de la muestra es producida por impacto electrónico de electrones de energía igual a 90 eV, disponible en el *Instituto de Química-Física "Rocasolano"* de Madrid.

En los experimentos con *cetena deuterada*, ésta proviene de la síntesis según el mismo procedimiento ya descrito, esta vez a partir de anhídrido acético deuterado.

Las purezas de los precursores y la casa suministradora de las diferentes sustancias químicas utilizadas en las síntesis se recogen en la Tab. 3.1. En la misma tabla se recoge la pureza y procedencia del gas portador (*carrier gas*) utilizado en los experimentos en cámara de haces moleculares.

Tab. 3.1 Pureza y procedencia de las diferentes sustancias químicas utilizadas en los experimentos.

Gas	Fórmula	Procedencia	Riqueza (%)
Anhídrido acético	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	Panreac	97
Anhídrido acético deuterado	$(\text{CD}_3\text{CO})_2\text{O}$	Cambridge Isotope Lab.	98
Helio	He	S. E. O.	99.999990

3.3. SISTEMA DE EXCITACIÓN.

En nuestros laboratorios se dispone de diferentes fuentes de radiación láser, con diferentes propiedades y características, que serán descritas a continuación. Se dispone de tres láseres de excímero, dos

de ellos montados *en tándem*, que permiten la fotodisociación de los sistemas moleculares en estudio, y el bombeo óptico del láser de colorante, que puede ser utilizado como láser de prueba en experimentos de fluorescencia inducida por láser.

3.3.1. Láseres de excímero.

La interacción de los estados fundamentales de dos sistemas atómicos o moleculares con sus capas completas es normalmente repulsiva. Sin embargo, la interacción de un estado excitado con el estado fundamental de la otra especie puede formar un fuerte enlace químico. El estado excitado ligado se ha denominado *excímero* (dímero excitado) si los dos fragmentos son de la misma naturaleza, y *exciplejo* (complejo excitado) si los dos fragmentos son diferentes. Sin embargo, el nombre que se ha impuesto para designar los dos tipos de sistemas es el de excímero, y así los designaremos nosotros.

Los láseres de excímero emiten en la región espectral del *ultravioleta*. Son láseres *pulsados*, y pueden alcanzar energías *muy altas* (Rhodes 1984; Iga 1994).

A continuación se describirán las características más notables de estos láseres de gas, los láseres de excímero, utilizados en nuestros experimentos.

3.3.1.1. Láser de ArF.

El láser de excímero comercial *MPB Technologies AQX-150* es un láser bombeado por descarga eléctrica transversal con preionización. Cuando se utiliza como láser de *ArF*, emite a 193.3 nm, y con una *anchura espectral* a media altura de 0.3 nm. Es posible utilizarlo como láser de *KrF* (248 nm) introduciendo en este caso la óptica adecuada. La utilización como láser de excímero con mezclas cloradas (en lugar de fluoradas) es también posible, aunque es recomendable el cambio de los condensadores de preionización, y es

necesaria una adecuada pasivación de los diferentes elementos del láser respecto a las nuevas mezclas gaseosas para que el láser alcance el régimen de emisión en óptimas condiciones energéticas. La composición de la mezcla gaseosa de operación se especifica en la Tab. 3.2.

Tiene una *energía media por pulso* de 120 mJ (a 10 Hz), cuando el gas *buffer* es He, y de 140 mJ cuando el gas *buffer* es Ne. La energía de salida de los diferentes pulsos tiene una *oscilación* típica de un veinte por ciento alrededor de la media. La *estabilidad* energética del láser es buena, pudiéndose disparar éste repetidamente durante más de treinta mil disparos, sin que la energía del láser caiga por debajo del cincuenta por ciento de la energía inicial, antes de tener que renovar la mezcla gaseosa que constituye el medio láser activo. Cuando la mezcla láser ha perdido sus propiedades, una pequeña inyección de fluor en la cavidad hace que el medio activo recupere sus propiedades, y la energía de salida aumente durante algunos miles de disparos más. La energía por pulso del láser se ha medido con ayuda de un detector *piroeléctrico* GENTEC ED-200, con un rango de medida que llega a los 2 J (0.5 J/cm^2), sensible en las regiones del visible y del infrarrojo, aunque tiene aún respuesta en la región del ultravioleta cercano. Su superficie de medida es circular, de diámetro igual a 2.3 cm, y su tiempo de subida es de 5 ms.

Hay que mencionar que la *tensión de disparo* del láser es fija (27000 V), por lo que no es posible variar a voluntad la energía de salida del láser. Para aminorar la energía por pulso a voluntad es necesario atenuar la salida del pulso láser mediante absorción variable extracavidad o por otros medios.

La cámara láser está cerrada en sus dos extremos por sendas ventanas de fluoruro de magnesio. El *resonador óptico* está formado por una ventana acopladora a través de la cual se extrae la radiación láser en la parte delantera, que además cierra la cámara láser, y por un espejo dieléctrico multicapa plano en la parte trasera, montado fuera de la cavidad láser.

Las *dimensiones espaciales* del haz láser a la salida de la cavidad son aproximadamente de 5 mm × 23 mm, y la *divergencia* del haz de 2×4 mrad.

En cuanto a las *características temporales* del pulso láser, hay que decir que la anchura a media altura del mismo, cuando el gas *buffer* es He, es de unos 10 ns, tal y como se ha podido medir con ayuda de un fotodiodo rápido (ITL TF1850). Cuando el gas *buffer* es Ne, la *FWHM* es de 20 ns.

El *disparo* del láser MPB puede realizarse internamente (a frecuencias de 10, 25 ó 50 Hz), mediante disparo manual, y mediante disparo externo (puede operarse hasta velocidades de repetición de 50 Hz). Para frecuencias de disparo superiores a 25 Hz, es necesario refrigerar la cavidad láser con ayuda de un circuito de agua de refrigeración.

El *disparo externo* del láser de excímero MPB se puede realizar de dos formas diferentes, según sean los requerimientos de sincronización que se exijan al disparo. La secuencia de disparo es como sigue: En primer lugar, se activa un pulso eléctrico que inicia la carga de los condensadores de alta tensión del láser. Este pulso (de un voltaje entre 6 y 15 voltios) ha de tener una anchura mayor que 5 μ s, y un tiempo de subida menor que 0.2 μ s. Tras un intervalo de tiempo de unos 150 μ s, ha de activarse un segundo pulso, de similares características que el anterior, que será el que *fuere* el disparo del láser. El pulso láser ocurre 950 ns después del flanco de subida de este segundo pulso de disparo, y con una incertidumbre en el disparo (*jitter*) de ± 2 ns. Si no se aplica este segundo pulso de disparo, el circuito del láser generará su propio pulso que disparará el láser. En este segundo caso, el retraso entre el flanco de subida del primer pulso de disparo, y el instante de disparo efectivo es de 162.144 μ s, y el *jitter* será mayor, de ± 5 ns (estas características temporales han sido medidas para el láser disparado como ArF; cambian, sin embargo, si la mezcla es diferente). Para generar estos dos pulsos de disparo, en el caso de las necesidades de sincronización más fuertes, se ha

diseñado y construido en los Talleres del *Instituto de Química-Física "Rocasolano"* de Madrid, un generador de retrasos que será descrito en la Sección 3.6.4.

En cuanto al *ruido electromagnético* que acompaña a la descarga principal en la cavidad láser, hay que decir que éste es comparativamente pequeño, y no perturba sensiblemente las medidas experimentales.

3.3.1.2. Láseres de excímero en tándem.

Los láseres de descarga transversal disparados en tándem utilizados en este trabajo han sido construidos en los Talleres del *Instituto de Química-Física "Rocasolano"* de Madrid, según el modelo diseñado por Webb y colaboradores en Oxford (Kearsley 1979).

Las modificaciones más importantes introducidas en el diseño original de cada uno de los dos dispositivos láser han sido especificadas con detalle en la literatura (Castillejo 1984; Figuera 1988; 1989; García-Moreno 1989). El montaje en tándem ha sido reproducido del desarrollado también por Webb y colaboradores (Caro 1982).

Cada uno de los dos láseres consta de un sistema de bombeo que comunica la energía al medio activo mediante una descarga eléctrica transversal rápida, con un sistema de preionización que facilita la homogeneidad de la descarga principal; la cámara del láser donde se aloja la parte interna del circuito eléctrico del sistema de bombeo, y donde está contenida la mezcla gaseosa que constituye el medio activo; el resonador que conforma la cavidad óptica; y por último, el sistema de llenado y vaciado de la cámara del láser. Ambos láseres se *disparan* mediante un interruptor de chispa común a ambos circuitos que provoca la descarga principal, y comparten el sistema de control que actúa sobre este interruptor de chispa en el momento oportuno.

El sistema de bombeo consta de dos *electrodos* entre los que se desarrolla la descarga eléctrica principal de bombeo, contruidos en aluminio, con perfiles suaves y especialmente diseñados en su forma. Sobre estos electrodos van montadas dos hileras de condensadores de pequeña capacitancia (625 pF cada uno) que originan la *preionización* en el medio activo. Todo ello está en el interior de la cavidad láser. En su exterior se sitúa un *interruptor de chispa* o *spark-gap* que produce la descarga transversal rápida. La utilización de interruptor de chispa limita las posibilidades de sincronización de este sistema de dos láseres en conjunción con otros láseres, ya que el disparo del dispositivo láser tiene una incertidumbre temporal de varios microsegundos. Un condensador de carga de alta capacitancia (40 nF) y una resistencia de carga completan el circuito eléctrico del sistema de bombeo externo a la cavidad. El disparo del *spark-gap* está gobernado por una unidad de control externa que excitada por fibra óptica es capaz de cerrar el circuito de disparo mediante la aplicación de una chispa eléctrica que hace conductor el gas presurizado en el interior del *spark-gap*. Estos interruptores de chispa tienen inconvenientes de mantenimiento, ya que es relativamente frecuente que la descarga principal del láser se desvíe en parte hacia la unidad de control a través de las conducciones que producen la chispa, y dañen la propia unidad de disparo.

La *cámara láser* ha de ser tanto *hermética* para poder evacuar los gases que constituyen el medio activo, ya degenerados despues de larga utilización, como *resistente* a las altas presiones que tiene que soportar (no sólo a las altas presiones de gas *buffer* que se introducen en su interior; es además importante notar que en el instante de producirse la descarga eléctrica en la cavidad, se producen ondas de choque que llegan a las paredes de la cavidad, y que éstas han de soportar). En la Tab. 3.2 se describen la composición y presiones parciales de gas que se han utilizado como medio activo en los distintos láseres de excímero. La cámara láser ha de ser además lo más *inerte* posible para que los gases corrosivos de la mezcla láser

deterioreen en la menor medida posible los materiales con que se construye el tubo láser. Estos materiales necesitan un período de *pasivación* durante el cual adsorben parte del gas corrosivo (HCl , F_2) de las mezclas, lo cual perjudica la eficacia láser (energía) del mismo. Es por esta razón que el cambio de láseres fluorados a clorados o viceversa se muestra especialmente crítico en la práctica. De los dos láseres montados en tándem, y que comparten el mismo interruptor de chispa de disparo, uno de ellos (denominado *IQFR-1*) se ha utilizado siempre con mezclas fluoradas, y el otro (el láser *IQFR-2*) se ha utilizado siempre con mezclas cloradas. De la cavidad láser se extrae la radiación a través de dos ventanas en sus extremos que resisten las altas presiones típicas. Las del láser *IQFR-1* son de fluoruro de calcio, y las del láser *IQFR-2* de cuarzo Spectrosil. Estas ventanas están montadas a un ángulo de unos 15° respecto al eje óptico de la radiación de salida para evitar que actúen como un resonador óptico.

El *resonador óptico* está formado por un espejo plano en la parte trasera, y una lámina plana parcialmente reflectante a través de la cual se extrae la luz láser. El espejo trasero es una ventana de cuarzo con una capa de aluminio depositada en una de sus caras, y con una alta reflectividad en la región del ultravioleta. La ventana delantera es de cuarzo Spectrosil, y tiene una reflectividad cercana al cinco por ciento en incidencia normal.

El láser *IQFR-1*, llenado con la mezcla habitual de ArF , consigue una *energía máxima por pulso* de unos 80 mJ (a una frecuencia de disparo de 1 Hz). La energía de salida de los diferentes pulsos tiene una *oscilación* típica de un treinta por ciento alrededor del valor medio, que se sitúa en torno a los 60 mJ inicialmente. La *estabilidad* energética del láser es mala, no pudiéndose disparar éste repetidamente más de mil disparos sin que la energía del láser caiga por debajo del cincuenta por ciento de la energía inicial. Cuando se utiliza con la mezcla de KrF la energía conseguida es de unos 120 mJ.

El láser *IQFR-2*, llenado con la mezcla habitual de XeCl , consigue una *energía máxima por pulso* de unos 55 mJ (a la misma

frecuencia de disparo). La energía de salida de los diferentes pulsos tiene una *oscilación* típica de un veinte por ciento alrededor del valor medio, que se sitúa en torno a los 50 mJ inicialmente. La *estabilidad* energética del láser es buena, pudiéndose disparar éste repetidamente durante más de quince mil disparos sin que la energía del láser caiga de forma notable. Cuando se utiliza con la mezcla de KrCl la energía conseguida es notablemente menor, de unos 10 mJ por pulso.

Hay que mencionar que la *tensión de descarga* del láser puede variarse a voluntad hasta un máximo de 35000 V, por lo que es posible modificar la energía media de salida del láser actuando sobre el voltaje de descarga.

Las *dimensiones espaciales* de los haces láser a la salida de la cavidad son aproximadamente de 3 mm × 20 mm.

En cuanto a las *características temporales* del pulso láser, hay que decir que la anchura a media altura del mismo es de unos 15 ns medido con un fotodiodo rápido (TTL TF1850). El *retraso* entre ambos láseres es pequeño, aproximadamente de unos 26 ns, produciéndose en primer lugar la emisión del láser IQFR-1, y unos 26 ns después, la emisión del IQFR-2, con una incertidumbre en el tiempo relativo entre disparos (*jitter*) del orden de 1 ns.

El *retraso* introducido por la unidad de disparo y el *spark-gap* es de unos 40 μ s, lo cual hay que tenerlo en cuenta si se quieren disparar éstos láseres en conjunción con algún otro dispositivo pulsado. El *jitter* es de $\pm 3 \mu$ s, por lo que la sincronización no puede ajustarse por encima de la región de los varios microsegundos, tal y como ya se mencionó con anterioridad, debido al disparo de los láseres con *spark-gap*.

Todo el sistema de dos láseres descrito se encuentra en el interior de una caja metálica que actúa como *jaula de Faraday* conectada a tierra para aislar el sistema de descarga, que produce un *ruido electromagnético* muy fuerte, del resto del sistema eléctrico del laboratorio, ya que las interferencias electromagnéticas afectan sensiblemente a las medidas experimentales. Por otro lado, el sistema

de carga del láser (fuente de alimentación que proporciona hasta 35000 voltios) no está conectada directamente a la red, sino a través de un transformador *de aislamiento* 220 V-220 V, para que el sistema eléctrico de bombeo del láser quede aislado del resto de aparatos eléctricos del laboratorio, especialmente de los instrumentos de medida.

3.3.1.3. Mezclas gaseosas; sistema de llenado y vaciado.

En la Tab. 3.2 se describen la composición y presiones parciales de gas que se han utilizado como medio activo en los distintos láseres de excímero.

Para mejorar la *estabilidad* de la mezcla láser en el caso de los láseres fluorados (tanto en MPB AQX-150 como en IQFR-1) se ha construido un sistema de *circulación y purificación de gases* según diseño de Webb y colaboradores; este sistema se ha montado unido a la cámara de cada uno de los láseres, lo que permite aumentar la vida útil del medio activo. Cada sistema de purificación consta de un compresor que hace circular la mezcla gaseosa, y de un intercambiador de calor, donde una conducción de cobre por la que circula nitrógeno líquido enfría la mezcla láser que circula por otra conducción de cobre en las proximidades de la primera, con la doble finalidad de refrigerar la mezcla y de retener las impurezas producidas en las descargas eléctricas. Un esquema más detallado puede encontrarse en la referencia **Castillejo 1984**.

En el caso del láser MPB AQX-150 hay que destacar que en el interior de la cavidad, el propio láser dispone de un dispositivo que agita los gases facilitando la *homogeneización* del medio activo, y facilitando por otra parte la *renovación* de la mezcla láser que es bombardeada por la descarga eléctrica transversal y produce la emisión láser (con las consiguientes consecuencias de formación de impurezas en esa región espacial del medio activo).

Tab. 3.2 Concentraciones gaseosas (expresadas en milibares) utilizadas en el llenado de los diferentes láseres de exciplo utilizados en el laboratorio (1 mbar = 0.75 torr).

Láser	F ₂	HCl	Ar	Kr	Xe	He	Ne	Total
MPB AQX-150 (ArF)	6		300			2194		2500
MPB AQX-150 (ArF)	6		240			824	2430	3500
IQFR-1 (ArF)	10		250			2240		2500
IQFR-1 (KrF)	6			200		1894		2100
IQFR-2 (XeCl)		7			44	3049		3100
IQFR-2 (KrCl)		3.2		357		2940		3300

Tab. 3.3 Características más importantes del colorante utilizado. Las indicaciones para el rango representan las longitudes de onda a que son claramente apreciables los anillos de difracción producidos por el láser de colorante al atravesar el etalón.

Colorante	Rango (nm)	λ_{bomb} (nm)	Disolvente	Concentración (g/l)	
				Osc-1 ^o Amp.	2 ^o Amp.
Rhodamina 6G (R-590)	580-595	308	Metanol	1.08	0.72

3.3.2. Láser de colorante.

Los láseres de *colorante* son quizás las fuentes de radiación láser más *versátiles*, y una de las más satisfactorias de las conocidas hasta hoy. En el momento de su descubrimiento en 1966 por Sorokin y Lankard, pocos podían prever su espectacular diversificación y su extraordinaria contribución al desarrollo de ciencias tan dispares como la física básica, la química, la biología, y de otros campos de investigación (Shimoda 1986; Duarte 1990).

3.3.2.1. Descripción.

El láser de colorante utilizado en los experimentos que se describirán en el siguiente capítulo de esta *Memoria* ha sido construido en los Talleres del *Instituto de Química-Física "Rocasolano"* de Madrid. Las especificaciones técnicas más importantes de su diseño han sido descritas en trabajos previos (Muñoz 1989; Zeaiter 1994). El diseño de la cavidad selectora con red de difracción a *incidencia rasante*, y sin necesidad de elemento dispersor intracavidad, ha sido diseñado por Shoshan (1977).

El láser de colorante está constituido *esencialmente* por un medio activo o medio de ganancia, que es la disolución líquida de colorante orgánico, y de una cavidad óptica o resonador. Junto a estos elementos esenciales, ha de desarrollarse un sistema adecuado de sintonización, y un sistema efectivo de amplificación, normalmente en varias etapas. El sistema de refrigeración (circulación) de colorante completa el dispositivo láser. Para mejorar la calidad espectral del haz láser se ha montado un filtro espacial situado en el plano de Fourier de un sistema de lentes dispuestas al efecto tras el resonador.

Un primer prisma (de cuarzo Spectrosil) divide el haz de bombeo (procedente del láser IQFR-2 emitiendo a 308 nm -XeCl-) en dos partes. Una de ellas (~5% de la energía total) se focaliza con una

lente cilíndrica (cuarzo Spectrosil, distancia focal 15 cm) sobre la célula de colorante, de tal forma que la mancha de radiación de bombeo sobre la cubeta tiene una forma rectangular estrecha, asegurándonos de que la energía de bombeo excita el colorante de forma eficiente. En esta pequeña región espacial junto a la pared de entrada de la célula se produce la *inversión de población* y la emisión láser.

La cubeta que mantiene el colorante está dispuesta de forma tal que sus ventanas laterales (en la dirección de propagación del láser de colorante) están fuera de la perpendicular respecto a este eje óptico, para que éstas no se comporten como un resonador.

Exteriormente a la cubeta se sitúa el *resonador* en montaje de Littrow; un espejo circular plano de aluminio con reflectividad del 90% (plano hasta $\lambda/20$, de la casa Optometrics Group) selecciona la dirección espacial dentro de la cubeta donde se producirá la amplificación. Este espejo tiene dos tornillos de precisión que permiten el movimiento espacial del mismo. La radiación que sale de la cubeta es dirigida a una red de difracción holográfica (Optometrics Group, dimensiones 50 mm \times 12.5 mm) de 2400 líneas por milímetro colocada a incidencia rasante. El ángulo entre el haz de entrada y el de salida es cercano a 180°, de tal forma que se ilumina la mayor superficie posible de la red de difracción, aumentando de esa forma la *resolución espectral* del láser de colorante. La posición espacial de la red puede controlarse también con ayuda de varios tornillos de precisión. El orden cero de difracción se extrae de la cavidad y es la salida láser; el orden uno incide perpendicularmente sobre un espejo de Spectrosil B recubierto por una cara de aluminio intensificado para el ultravioleta (de dimensiones 60 mm \times 10 mm, plano hasta $\lambda/20$, y de la casa IC Optical Systems Ltd.) que cierra la cavidad óptica. La longitud de onda que resuena en la cavidad se selecciona haciendo girar el espejo alrededor de un eje fijo. El movimiento de rotación fino y de alta precisión se consigue mediante dos tornillos de precisión, de distinta sensibilidad (ambos de la casa comercial

Mitutoyo). Un primer tornillo *fino* permite un movimiento en el rango 0-25 mm, con lectura cada 0.01 mm, y un segundo tornillo, de mayor sensibilidad, permite un movimiento entre 0 y 2.5 mm, con lectura cada 0.001 mm. Este segundo tornillo de mayor precisión está acoplado a un motor paso a paso (UNE, 400 pasos por vuelta), lo que permite el control de la longitud de onda de emisión del colorante desde un ordenador personal por medio de un sencillo programa informático.

La cubeta con el colorante se encuentra entre el espejo fijo y la red de difracción. La cavidad óptica tiene en total una longitud aproximada de unos quince centímetros, lo cual permite que haya unos quince trayectos de ida y vuelta dentro de la duración del pulso láser de bombeo. Detalles sobre el alineamiento de la cavidad óptica pueden encontrarse en Muñoz 1989. A la salida del oscilador, un *diafragma* selecciona la parte del haz donde la relación láser/ASE (emisión espontánea amplificada) es mayor, lo que mejora la calidad espectral de la radiación.

Tras el resonador y este primer diafragma, la radiación láser es concentrada con ayuda de una lente de vidrio BK7. En el plano focal de esta primera lente se sitúa un diafragma (de unas 60 micras de diámetro) que actúa como *filtro espacial* en el plano de Fourier. Esto elimina en parte la contaminación ASE del haz (Nair 1985). Una segunda lente, a una distancia del filtro espacial igual a su longitud focal reconstruye de nuevo el haz, pero ahora con una calidad espectral mayor. Detalles sobre el montaje del filtro espacial se pueden encontrar en Zeaiter 1994.

El pulso láser estrechado espectralmente y filtrado espacialmente se *amplifica* en dos etapas (Zeaiter 1994).

En el dispositivo experimental montado en nuestro laboratorio, la cubeta del resonador y la del primer amplificador están unidas entre sí, y el colorante circula por ambas con ayuda de un motor, lo cual permite la *homogeneización* de la disolución, así como la *refrigeración* y *renovación* del colorante bombeado. La cubeta del segundo

amplificador está unida a otro circuito de circulación diferente. La concentración de esta segunda disolución es igual a las dos terceras partes de la concentración primera. Ambas concentraciones se recogen para el colorante utilizado en nuestros experimentos, en la Tab. 3.3.

El colorante utilizado en nuestros experimentos es bombeado a 308 nm por un láser de XeCl (el láser IQFR-2). De los cerca de 50 mJ del láser de XeCl de bombeo, aproximadamente 3 mJ se utilizan para el bombeo del oscilador, unos 15 mJ para bombear el primer amplificador, y unos 20 mJ para el segundo amplificador. A la salida del colorante (tras todos los sistemas de corte espacial, filtro y diafragmas, que eliminan principalmente ASE frente a láser) se obtiene aproximadamente 2 mJ de *energía por pulso* (medido a una longitud de onda cercana al máximo de la curva de ganancia). La *anchura a media altura* de la radiación láser del colorante es del orden de 0.2 cm^{-1} , tal y como se ha podido estimar con ayuda de un etalón.

3.3.2.2. Disoluciones utilizadas.

En los diferentes experimentos llevados a cabo y que serán descritos más adelante, han sido requeridas longitudes de onda de excitación de prueba alrededor de los 590 nm. Se ha utilizado por ello como disolución para el colorante *Rhodamina 6G* (R-590). Las características de emisión más importantes de este colorante se recogen en la Tab. 3.3.

En nuestro láser de colorante, como ya se ha establecido con anterioridad, la cubeta del oscilador y la del primer amplificador tienen la misma *concentración*, generalmente la aconsejada para el colorante por la casa suministradora, mientras que la disolución para el segundo amplificador es igual a las dos terceras partes de la concentración primera.

En cuanto a la *pureza* de la disolución, es importante destacar que tras la utilización del sistema con un colorante dado, y antes de cambiar de colorante, es necesario una buena limpieza de todas las

cubetas de colorante y del sistema de circulación. Ello puede conseguirse circulando por el sistema el disolvente a utilizar con la nueva mezcla durante un tiempo prudencial. Cantidades muy pequeñas del antiguo colorante en una nueva mezcla pueden cambiar las propiedades espectrales de la emisión láser. El disolvente utilizado para las disoluciones es de pureza espectroscópica, con una pureza superior al 99.9% según la casa suministradora (Merck). La casa suministradora de los colorantes orgánicos fue Excitón.

Es necesario también tener especial cuidado en impedir la formación de burbujas en las zonas por donde avanza la radiación láser, ya que ello restaría eficiencia a la emisión.

3.3.3. Sistema de focalización. Camino óptico.

Desde cada dispositivo láser es necesario un *sistema óptico* capaz de dirigir cada haz de radiación láser a la región donde se produce el haz molecular a estudiar. Los elementos ópticos que conducen la radiación a la cámara de haces moleculares, que será descrita en la sección siguiente, consisten principalmente en *lentes esféricas* de distintas distancias focales (en general distancias focales grandes), en *prismas*, y en un conjunto de *diafragmas* para limitar espacialmente los haces. Las lentes y los prismas que transmiten luz en el ultravioleta son de cuarzo Spectrosil, mientras que el prisma que dirige la luz visible procedente del colorante es de vidrio BK7. Un *espejo dieléctrico* plano (94.5% reflectante a 193 nm a incidencia de 45°, de la casa Acton Research Co.), situado a la entrada de la cámara de haces moleculares enfriados es el encargado de hacer que ambos haces (el del láser de excímero, y el del colorante) se copropaguen en el interior de la cámara de haces supersónicos. Otro espejo dieléctrico también plano (98% reflectante a 193 nm a incidencia de 45°, de la casa Lo Laseroptik) cambia la dirección del haz láser que procede del láser de ArF MPB AQX-150. La pequeña fracción de luz que se transmite, tras ser focalizada sobre una fibra

óptica con ayuda de una lente de cuarzo Spectrosil (distancia focal 10 cm) proporciona un *trigger* adecuado para activar el sistema de recogida de datos cuando el láser MPB es el láser principal (de disociación).

Se dispone asimismo de otros dieléctricos apropiados cuando se desea introducir en la cámara dos haces de excímero, uno de ellos el principal, de ArF, y un segundo de prueba (en lugar del colorante). En este caso, el dieléctrico actúa simplemente para cambiar la dirección del segundo excímero. Cuando el láser de prueba es el de KrF se utiliza un espejo dieléctrico plano 98% reflectante a 248 nm y a incidencia de 45° (Acton Research Co.). Cuando se trata del láser de KrCl se utiliza un espejo dieléctrico plano 98% reflectante a 222 nm y a incidencia de 45° (también de la casa Acton Research Co.).

Un diagrama de bloques que esquematiza la disposición de los distintos láseres y de los elementos ópticos que forman el camino óptico de los haces se representa en la Fig. 3.1.

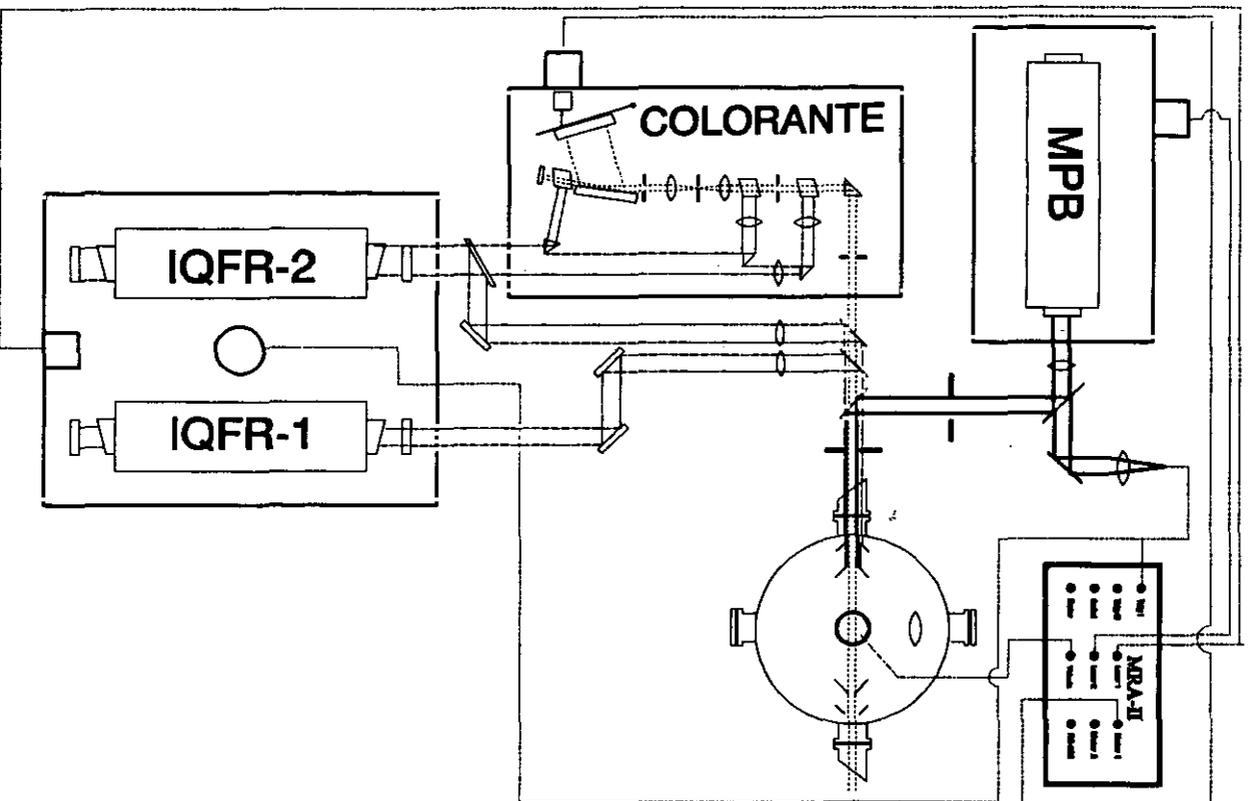


Fig. 3.1 Esquema experimental de los dispositivos laser utilizados.

3.4. CÁMARA DE HACES MOLECULARES.

Los primeros *haces de partículas neutras* moviéndose en línea recta a velocidades térmicas fueron producidos hace más de ochenta años en un experimento realizado en 1911 por Dunoyer (*H. Pauly, en Scoles 1988*). Sin embargo, han sido los avances en las técnicas experimentales a partir de los años cincuenta los que han permitido el desarrollo y perfeccionamiento de la técnica de los haces enfriados hasta límites que hace unas décadas eran inimaginables. Ello, junto a la aparición de la tecnología láser, ha revolucionado en poco tiempo el tipo de conocimiento que la dinámica molecular puede obtener acerca de la naturaleza de las reacciones elementales.

La sustitución de los estudios cinéticos tradicionales en *célula* por los estudios en *haces* ha permitido *aislar temporal y espacialmente* las reacciones elementales, lo que facilita enormemente el estudio de las mismas (*Zare 1974*). Como ya se ha dicho con anterioridad, dos son las ventajas primordiales del estudio de la interacción luz-materia en haz molecular: por una parte, la posibilidad de estudio en un *régimen libre de colisiones*; y por otro lugar, la posibilidad de *preparación controlada* de los haces de forma tal que la población de los estados de la molécula se concentran en un número menor de sus estados internos.

En este apartado se describirá de forma somera la *máquina de haces moleculares* que se ha diseñado y montado en nuestro laboratorio, así como sus características técnicas de funcionamiento más importantes.

3.4.1. Expansión en cámara de vacío en régimen pulsado.

Un haz molecular se define como un *flujo de moléculas* que se mueven esencialmente en un *régimen libre de colisiones* a través de

una región en *vacío*. Un haz molecular pulsado puede definirse sencillamente por tanto como un haz molecular *espacial* y *temporalmente* discreto. La longitud física y la duración del pulso del haz están relacionados de forma trivial a través de la *velocidad* de las moléculas que forman el haz en la expansión, aunque la relación se complica para el caso más real en que hubiera que considerar una distribución de velocidades para las moléculas del gas.

Sin embargo, la definición más técnica de haz molecular pulsado es más restrictiva. Según ésta, un haz molecular ha de considerarse pulsado sólo si la duración del pulso temporal es tal que la longitud del haz molecular es mucho menor que las dimensiones espaciales de la cámara de vacío donde se produce la expansión (W. R. Gentry en Scoles 1988). Para longitudes típicas de 0.5 m y velocidades típicas de 10^3 ms^{-1} , esta condición implica que la duración del pulso de moléculas ha de ser del orden de 50 μs o menor. Haces moleculares intermitentes de duración mayor que el tiempo de vuelo de las moléculas en la cámara deberían llamarse *cuadrados* o *modulados* ("*gated*", "*modulated*") en lugar de pulsados. Otros autores se refieren a los haces pulsados cuando los tiempos de interacción con el haz molecular son comparables a los tiempos propios del haz, y continuos cuando la duración del haz es mucho mayor que el tiempo de interacción.

Nosotros, sin embargo, seremos menos restrictivos en el lenguaje, y hablaremos simplemente de haz pulsado, aún cuando los tiempos propios del pulso temporal del haz sean grandes en el sentido descrito anteriormente.

En cualquier caso, la utilización de haces moleculares pulsados tiene varias ventajas. Aparte del *ahorro* que supone utilizar flujos pulsados del gas en estudio, esta utilización permite obtener *intensidades mayores* de moléculas, lo cual a su vez permite obtener mejores relaciones señal/ruido en los experimentos a los que se someta el haz. Por otro lado, la utilización de haces pulsados permite una mejor ratio haz/fondo (resto gaseoso de haces moleculares previos),

en el sentido de que un mismo dispositivo de vacío permite mejores vacíos dinámicos previos a la inyección en la cámara del siguiente haz, lo cual aumenta el grado de "enfriamiento" a que se somete el nuevo haz molecular.

3.4.2. Descripción.

La máquina de haces moleculares que se va a describir ha sido diseñada y construida en los Talleres del *Instituto de Química-Física "Rocasolano"* de Madrid y en los Talleres de la firma comercial "Telstar S.A."

Esencialmente, la máquina de haces moleculares consta de una válvula pulsada que será la encargada de introducir las moléculas en la cámara, y de un sistema de alto vacío que permite la rápida evacuación de la misma. En el interior de la cámara se ha montado un sistema de diafragmas con forma cónica para reducir los efectos del *scattering* de los haces láser de excitación; un sistema de mezcla de la molécula en estudio con el gas portador (*carrier*) montado en el exterior de la máquina de haces moleculares completa el diseño de la misma. Un esquema de las diferentes partes de la máquina de haces moleculares se muestra en la Fig. 3.2.

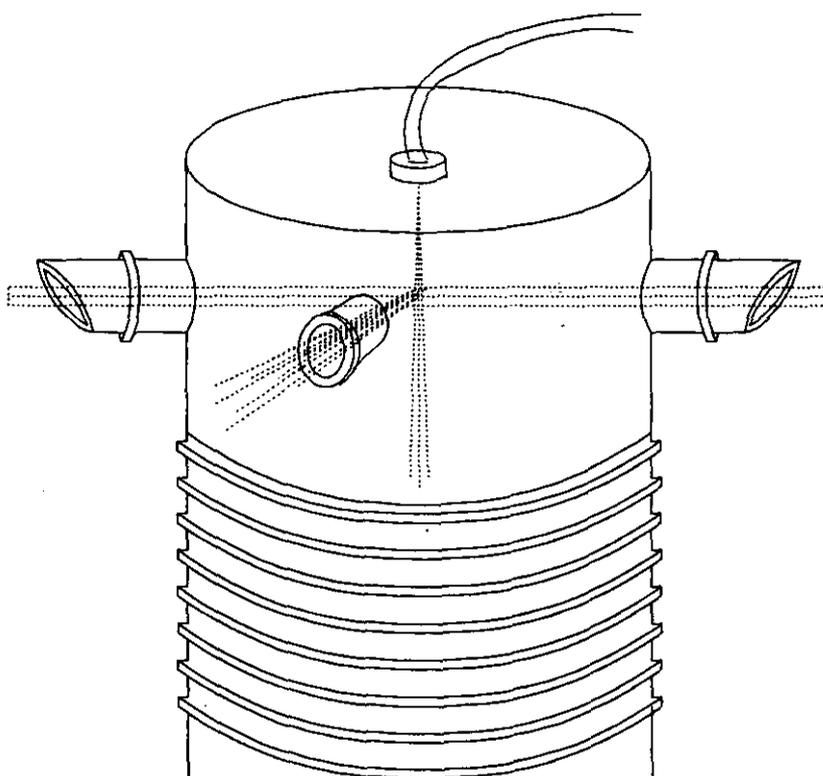


Fig. 3.2 Esquema de la máquina de haces moleculares.

La cámara de vacío está unida por su parte inferior a una difusora de aceite de la casa comercial Leybold-Heraeus (modelo DI 3000/6) que alcanza un vacío dinámico máximo de $< 1 \cdot 10^{-7}$ mbar. La velocidad de bombeo de la bomba difusora es de 3000 ls^{-1} , dado un vacío previo de 10^{-4} mbar. El rango de presiones de trabajo de la difusora es de 10^{-2} - 10^{-7} mbar, y deja de funcionar si el vacío previo es peor que 0.5 mbar.

La unión entre la región de trabajo de la cámara de vacío y el cuerpo de la difusora de aceite está provista de un *dispositivo* metálico de *condensación*, que tiene como objeto dificultar el paso del aceite de la difusora a la región de la cámara donde se llevan a cabo los experimentos.

El vacío previo para el correcto funcionamiento de la difusora de aceite lo proporciona una potente *bomba rotatoria*, también de la casa Leybold-Heraeus (modelo Trivac D30A), capaz de alcanzar un vacío previo último de $2.5 \cdot 10^{-4}$ mbar. La velocidad de bombeo que alcanza es de 38 m³/h.

El vacío previo al interior de la cámara se mide con un Pirani Alvapi 17, con sensibilidad máxima de 10^{-3} Torr situado en el conducto de unión entre la difusora y la bomba rotatoria. El alto vacío de la cámara se mide con un Penning de la firma Leybold-Heraeus (modelo Penningvac PM 310) conectado a una cabeza PR 31 (de la misma casa) situada en una entrada de la propia cámara. El rango de medida del Penning es de 10^{-2} a 10^{-6} mbar, cuando la cabeza (el cátodo y el ánodo) están alimentados a 3000 V.

3.4.2.1. Válvula pulsada.

Existen diferentes tipos de dispositivos experimentales que permiten introducir haces de gas de forma pulsada en una región sometida a alto vacío (W. R. Gentry en Scoles 1988). En la máquina de haces de nuestro laboratorio se ha optado por el montaje de una *válvula pulsada de solenoide*, uno de los más populares tipos de válvulas de los utilizados en la actualidad en experimentos científicos.

Estas válvulas actúan cuando pasa un pulso de corriente a través de un solenoide, que produce una fuerza magnética sobre un material ferromagnético adecuado, generalmente hierro. Uno de los primeros ejemplos de tal tipo de válvulas se describe en detalle en Otis 1980.

Como cualquier otro tipo de válvula pulsada, el *tiempo de apertura mecánico* de la válvula está determinado por el cociente entre la masa efectiva de las partes móviles y la constante recuperadora elástica del sistema. Este tiempo de respuesta producido por la inercia de las partes móviles hace que se produzca un retraso entre el instante de aplicación de la corriente y el momento de apertura efectiva de la válvula. Han sido diseñadas válvulas con doble solenoide, una para abrir la *tobera* (el *nozzle*) y otra para cerrarla. En nuestro caso, la válvula se cierra cuando deja de circular corriente por el solenoide, evidentemente, tras el tiempo de retraso propio de la inercia del sistema, igual que en la apertura.

Las válvulas de solenoide son las más adecuadas para cualquier tipo de experimentos con haces pulsados, salvo si se requieren haces pulsados ultracortos (en cuyo caso son más adecuadas las válvulas de *loop* de corriente) o si se requieren muy altas velocidades de repetición, mayores que 50 Hz (en cuyo caso las válvulas piezoeléctricas son las más adecuadas) (W. R. Gentry en Scoles 1988).

La válvula de solenoide pulsada montada en la máquina de haces de nuestro laboratorio tiene un diámetro de tobera (*nozzle*) de 500 μm , y es de la casa comercial General Valve Co. (GVC PIN 9-325-900). La tensión nominal de funcionamiento de la válvula es de 12 V, pero puede dispararse a un voltaje mayor, siempre que el tiempo de aplicación del voltaje y la frecuencia de disparo sean tales que no se supere el valor de intensidad promedio de corriente de un amperio. Para tiempos de apertura de varios cientos de microsegundos (típicamente entre 300 y 1500 μs), y a velocidades de repetición moderadas (4 Hz), es posible la aplicación de tensiones de disparo del orden de los cien voltios (la impedancia nominal del solenoide es de 12 Ω). El disparo a estos voltajes garantiza un menor retraso entre el momento de aplicación del voltaje y el momento de apertura mecánica de la válvula, ya que el tiempo que tarda la corriente en alcanzar un valor umbral de apertura es entonces menor.

La fuente de voltaje de corriente continua de apertura y la unidad de control de la válvula han sido diseñadas y construidas en los Talleres del *Instituto de Química-Física "Rocasolano"* de Madrid (Rodríguez 1992). Una *fente de voltaje en corriente continua* proporciona un voltaje máximo de 220 V en corriente continua durante intervalos de tiempo variables. Típicamente se han utilizado tensiones de disparo de 50-100 V, con pulsos de 300-1500 μ s. La utilización de pulsos de corriente cortos aplicados a la válvula pulsada tiene importantes ventajas, de cara al ahorro de muestras gaseosas en estudio, y además porque permite a la válvula trabajar en un régimen de intensidades promedio más relajado y con frecuencias de disparo mayores. A las tensiones típicas de trabajo (60V de corriente continua), el pulso mínimo para que se consiga abrir la válvula es de 300 μ s. Aunque no se han realizado medidas experimentales precisas, parece que pulsos de corriente muy cortos pueden implicar diámetros efectivos de apertura de la válvula menores que el valor nominal del mismo. Esto afecta, naturalmente, a las condiciones de la expansión, aunque en nuestros experimentos se ha encontrado que ello no modifica de forma significativa las señales de fluorescencia observadas.

La *unidad de control* recibe una señal óptica a través de una fibra óptica y aplica un pulso de voltaje de la misma duración que el pulso óptico recibido. Esta unidad de control dispone de una salida desde donde se puede muestrear el pulso de corriente resultante de la aplicación del voltaje prefijado, cuya forma temporal dependerá tanto de las características eléctricas (resistencia, impedancia inductiva) del solenoide, como de las propiedades mecánicas (constantes elásticas de los muelles, masa de las partes móviles, etc.) de la válvula.

Dentro de la cámara de haces moleculares, la válvula pulsada está montada sobre un *posicionador* que permite desplazamientos en las tres direcciones perpendiculares de la misma. El desplazamiento en la dirección vertical (dirección de salida del chorro de partículas) es regulado por un tornillo milimétrico para la obtención de una

mayor sensibilidad en el movimiento de este grado de libertad de la válvula; es bien sabido que las características de cada parte del haz supersónico son diferentes, y dependen precisamente en mayor medida de la distancia entre la tobera y el punto de observación.

En un trabajo reciente (Abad 1995 a; 1995 b) se han descrito con detalle las *características* de una *válvula pulsada* de iguales características a la utilizada en nuestros experimentos para la producción de haces moleculares supersónicos. Se ha puesto especial atención en el estudio de las condiciones de *formación de pulsos de gas* que proporcionen un flujo molecular cuasi-estacionario durante un intervalo temporal dentro de la duración del pulso de gas, y a la estimación de un *diámetro efectivo* de apertura para la tobera que describa adecuadamente el flujo de gas (menor que el diámetro nominal de la tobera, ya que ésta no se abre totalmente).

De esta forma, se han obtenido varias conclusiones prácticas importantes acerca de las *condiciones óptimas de utilización* experimental de estas válvulas de solenoide. Se recomienda la aplicación de *pulsos de voltaje* con duraciones de varios centenares de microsegundos, de forma que los pulsos de gas muestren una región temporal con intensidad de moléculas *plana* (constante) dentro de la cual poder llevar a cabo la excitación con el disparo de los láseres. Se ha descrito asimismo la generación de *pulsos secundarios* y no controlados tras la aplicación del pulso de voltaje, especialmente si la duración de éste es muy grande.

El *diámetro efectivo* estimado decrece a unos 350–400 μm (del diámetro nominal de 500 μm) a las presiones previas (reservorio) utilizadas en nuestros experimentos, y es lentamente variable con la presión en el reservorio de gas (Abad 1995 b). Por otro lado, el *retraso* introducido por las partes móviles y la inercia mecánica y eléctrica de la válvula llega a ser de cientos de microsegundos desde la aplicación del pulso de voltaje hasta la apertura efectiva de la tobera (Abad 1995 a), y depende de las condiciones de trabajo, y de las características de la válvula pulsada.

3.4.2.2. Sistema de mezcla cetena/gas portador.

La válvula pulsada, en el interior de la cámara de vacío, está unida al exterior a una *línea de vacío* de vidrio Pyrex por medio de una tubería flexible de acero inoxidable. Esta línea de vacío es la encargada de evacuar los gases en todo el sistema de mezclas y en todas las conducciones hasta la válvula antes de llevar a cabo un experimento.

Una *célula de mezcla* con parte de acero inoxidable y parte en vidrio Pyrex es la que permitirá la mezcla del sistema molecular en fase gaseosa a estudiar, en nuestro caso la cetena, y el gas inerte portador que le acompañará en su expansión, generalmente helio. Una representación del diseño de este bulbo de mezclas se muestra en la **Fig. 3.3**. La pureza y procedencia de estos compuestos ya se han descrito con anterioridad (Sección 3.2.2).

La cetena se introduce en la célula de mezclas, que se mantiene enfriada a diferentes temperaturas con ayuda de baños adecuados (Rondeau 1966; Phipps 1968). Cualquier presencia de dicetena en la mezcla de cetena no pasa a la cámara de haces, ya que la temperatura de fusión de la dicetena es -7°C (Calvin 1941), muy por encima de las temperaturas utilizadas en nuestros experimentos. Ha de introducirse en la célula de mezclas una cantidad suficiente de cetena para que a la temperatura elegida haya una cantidad apreciable de cetena en fase líquida. Una tabla de distintas temperaturas utilizadas, junto con una medida aproximada de la presión de vapor de cetena en la célula a esa temperatura, se recoge en la **Tab. 3.4**. Estos valores están en buen acuerdo con los valores recogidos en la bibliografía (Reuben 1969).

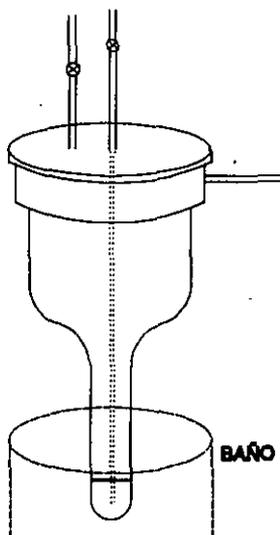


Fig. 3.3 Esquema del bulbo de mezclas utilizado para introducir los gases en la cámara de haces supersónicos.

Un *capilar* metálico introduce helio *burbujeando* a través de la cetena. De esta forma, el gas portador arrastra una cantidad de cetena relacionada directamente con la presión de vapor de la cetena a esa temperatura. Es importante, para que la proporción entre cetena y gas portador se mantenga constante, que la presión de arrastre del helio sea constante, y que la temperatura del baño a que se somete la cetena sea estable. De esa forma, al llegar a una situación estacionaria, las presiones parciales de cetena y de helio son no variables.

Modificando la *proporción* gas pesado/gas ligero, puede a su vez modificarse la *velocidad* del gas resultante, y de esa forma, la *energía interna* de las moléculas. La presión de arrastre de helio utilizada habitualmente en los experimentos se aproxima a 1.5 atm. A las temperaturas utilizadas, se estima que la proporción de presiones

Tab. 3.4 Temperaturas y presiones de vapor de cetena utilizadas para la realización de los distintos experimentos.

Baño	Temperatura	Presión de vapor de cetena
n-hexano/N ₂ líquido	-94°C	45 torr
acetato de etilo/N ₂ líquido	-84°C	80 torr
acetona/nieve carbónica	-78°C	150 torr
tricloroetileno/N ₂ líquido	-73°C	200 torr

parciales cetena/helio es del orden del cinco-ocho por ciento.

En determinados experimentos, sin embargo, se ha trabajado con cetena sin presencia de gas portador (*carrier*). En este caso, se ha utilizado la misma célula, donde se ha mantenido la cetena a la temperatura (presión de vapor) deseada, pero sin burbujear helio a su través.

3.4.2.3. Elementos ópticos en la cámara.

Los haces láser (de excímero y colorante, o los dos de excímero) se introducen en la cámara de haces moleculares mediante un sistema de espejos y lentes ya descrito con anterioridad. Las lentes están dispuestas de tal manera que los haces láser solapan en una pequeña región del espacio en el centro de la cámara, a unos diez milímetros por debajo de la tobera, en la región por donde pasa el haz molecular procedente de la válvula pulsada (en este punto, el tamaño del haz de excímero es aproximadamente de 1 mm × 4 mm).

La entrada y la salida de los haces que se copropagan se realiza a través de dos *brazos* que sobresalen del cuerpo central de la cámara, y que acaban en sendas ventanas de cuarzo Spectrosil dispuestas al ángulo de *Brewster* respecto a la dirección de los haces

láser (Fig. 3.2). Sobre las ventanas de la cámara, los haces láser están focalizados suavemente para evitar daños ópticos irreparables sobre las mismas, y la formación de depósitos de sustancias carbonadas debidas a procesos de disociación multifotónica.

Adosados a estos brazos están situados varios *diafragmas* de forma *cónica*, pintados en negro mate, cuya misión es minimizar precisamente el *scattering* producido por las reflexiones en las ventanas de entrada y salida de los láseres, especialmente, producido por las reflexiones del láser de colorante. Estos diafragmas cónicos están montados sobre dos cilindros o brazos que entran hacia dentro de la cámara a partir de las ventanas. Están montados en los anillos de centraje que sujetan las juntas tóricas que preservan el vacío en las uniones de los soportes de las ventanas con el cuerpo central de la cámara, y que también están pintados en negro mate, para minimizar los efectos de reflexión. Su disposición puede verse esquemáticamente en la Fig. 3.3.

La fluorescencia que se origina cuando los láseres excitan el haz molecular se *recoge* en una dirección perpendicular a los haces láser y al haz molecular a través de otras dos ventanas: estas ventanas son de cuarzo Spectrosil y están montadas en los extremos de dos nuevos *brazos* que parten del cuerpo central de la cámara en la dirección perpendicular a la dirección de propagación de los láseres. En uno de los dos brazos, montado hacia el interior de la cámara, se sitúa un cilindro que permite la colocación a diferentes distancias de la región de fotodisociación de una lente de cuarzo Spectrosil (de focal 6 cm).

3.4.3. Caracterización del haz molecular.

Los haces supersónicos se producen por expansión en *régimen hidrodinámico* de un gas a través de un pequeño orificio, cuando pasa de una región espacial a otra de presión mucho más baja.

Estos haces presentan varias ventajas que les hacen especialmente interesantes, como son intensidades de moléculas bastante mayores, distribuciones angulares algo más estrechas y distribuciones de velocidad mucho más estrechas que en el caso de los haces *efusivos*; sobre todo, es experimentalmente muy interesante la posibilidad de alcanzar una fuerte relajación de la energía interna de las moléculas que forman el haz (D. R. Miller en Scoles 1988).

Suponiendo que la expansión es *isentrópica* (adiabática y sin fricción), el incremento de la velocidad en la dirección del gas debido a la diferencia de presión entre la región previa a la cámara y la cámara misma se produce a expensas de una reducción en la entalpía local del gas. La expansión está por tanto acompañada de un *descenso de la temperatura* que viene dado por el cociente de capacidades caloríficas a presión y a volumen constante, denominado coeficiente adiabático del gas γ , y el número de *Mach* M , cociente entre la velocidad del haz en la dirección de expansión y la velocidad local del sonido. Ello implica que la población de los estados moleculares del gas en expansión se concentrará en los estados más bajos en energía interna, lo cual conduce a una mayor definición en el estado interno de la especie molecular en estudio en el experimento.

Como ya se ha indicado anteriormente, es posible acelerar especies pesadas (ceteno) *diluyéndolas* en un gas ligero (helio); la velocidad media es proporcional a la inversa de la raíz cuadrada de la masa molecular promedio de la mezcla. De esta forma, mediante la mezcla en un gas ligero, se consigue aumentar aún más la velocidad del haz, y por ende, reducir la energía interna de las moléculas bajo estudio.

Son por tanto varios los *parámetros* que gobiernan la expansión supersónica: diámetro efectivo de la tobera d , diferencia de presión entre la cámara de vacío p_b y la región previa (reservorio) p_o , temperatura inicial del gas en el reservorio T_o , presencia o no de gas portador (*carrier*), y relación entre las masas moleculares del gas en

estudio y del gas portador, presión parcial de estos dos gases en la mezcla, etc.

En nuestro caso, la *presión de cetena* en la región previa a la cámara de haces supersónicos (*reservorio*) es del orden de magnitud de unos $p_0 = 100$ Torr (como se desprende de la Tab. 3.4), y la temperatura absoluta es la ambiente ($T_0 = 298$ K). Por otro lado, el vacío en la cámara de haces es de $p_b = 10^{-6}$ Torr. Entonces (D. R. Miller en Scoles 1988), la posición del *disco de Mach*, en unidades de diámetro de la tobera, será de:

$$\frac{x_M}{d} = 0.67 \left(\frac{p_0}{p_b} \right)^{1/2}$$

esto es, de unas 6700 veces el diámetro del *nozzle*. Este cálculo llevaría a la conclusión de que el disco de Mach se sitúa más allá de tres metros; por supuesto, esta cantidad es superior a las dimensiones físicas de la cámara de haces moleculares; a estas presiones p_b en la cámara tan bajas, por tanto, no existe disco de Mach. Es claro que la región de interacción haz molecular-láser está dentro de la llamada *zona de silencio*, zona donde la velocidad es mucho mayor que la velocidad del sonido. En esta zona, la expansión no depende en absoluto de las condiciones *de contorno* externas (de presión).

En función de la distancia de la tobera al punto de observación, el *Número de Mach* se puede ajustar con ayuda de la expresión (D. R. Miller en Scoles 1988):

$$M = A \left(\frac{x-x_0}{d} \right)^{\gamma-1} - \frac{\frac{1}{2} \left(\frac{\gamma+1}{\gamma-1} \right)}{A \left(\frac{x-x_0}{d} \right)^{\gamma-1}}$$

en el centro (eje) del haz molecular, y para distancias de la tobera que sean:

$$\left(\frac{x}{d} \right) > \left(\frac{x}{d} \right)_{\min}$$

En estas expresiones, los coeficientes A , x_0/d y $(x/d)_{\min}$ son parámetros tabulados según el valor del coeficiente adiabático γ , y

que permiten calcular el Número de Mach en función de la distancia a la tobera.

Para gases poliatómicos, el coeficiente entre las capacidades caloríficas a presión constante y a volumen constante (coeficiente adiabático γ) puede tomarse como $\gamma = c_p / c_v = 9/7 = 1.2857$. En este caso, los parámetros que permiten evaluar el Número de Mach son:

$$\begin{aligned} \left(\frac{x_0}{d}\right) &= 0.85 \\ A &= 3.96 \\ \left(\frac{x}{d}\right)_{\min} &= 4 \end{aligned}$$

Entonces, a una distancia de la tobera de aproximadamente 15 mm (zona de interacción láser-haz molecular), esto es, a una distancia de unas 37.5 veces el diámetro efectivo de la tobera, el Número de Mach valdrá:

$$M = 10.7$$

De esta forma, aceptando *flujo isentrópico*, comportamiento de *gas ideal*, y capacidades caloríficas *constantes*, tenemos para las variables termodinámicas más importantes los valores (D. R. Miller en Scoles 1988):

$$\begin{aligned} \left(\frac{T}{T_0}\right) &= \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{-1} \\ v &= M \sqrt{\frac{\gamma R T_0}{w} \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{-1/2}} \\ \left(\frac{p}{p_0}\right) &= \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{-\gamma/(\gamma-1)} \\ \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right) &= \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{-1/(\gamma-1)} \end{aligned}$$

En estas expresiones, T , v y p son respectivamente la temperatura absoluta, la velocidad axial y la presión en la zona de interacción (a la distancia x de la tobera). ρ es la densidad de moléculas, y ρ_0 la densidad de moléculas en la zona previa al *nozzle*.

R es la constante de los gases perfectos, y W la masa molecular del gas que se expande.

En el caso de nuestra expansión supersónica proporciona los valores siguientes:

$$\begin{aligned} T &= 17 \text{ K} \\ v &= 707 \text{ ms}^{-1} \\ p &= 0.27 \text{ mtorr} \end{aligned}$$

Como la relación entre presión y número de moléculas por unidad de volumen (de la ecuación de los gases perfectos) es, a temperatura ambiente ($T_0 = 298 \text{ K}$):

$$\frac{N_{\text{moléc}}}{V} = 3.24 \cdot 10^{16} p_0$$

cuando la presión p_0 se expresa en Torr y el volumen V en cm^3 ; a una presión de $p_0 = 100 \text{ Torr}$, el número de moléculas por cm^3 es de $\rho_0 = 3.24 \cdot 10^{18} \text{ moléc cm}^{-3}$. Y entonces, aplicando las expresiones anteriores, la presión en la región de interacción es de $\rho = 1.49 \cdot 10^{14} \text{ moléc cm}^{-3}$.

El uso de un gas *carrier* de baja masa molecular (como el *Helio*) hace que la cetena en el haz alcance velocidades mayores, con lo cual la energía interna de la cetena aún se rebaja más (en una razón proporcional al cociente entre la masa molecular de la cetena y la masa molecular promedio de la mezcla binaria).

En el caso de trabajo, cuando las presiones parciales de cetena y helio son, respectivamente, 100 Torr y 1.5 atm (1140 Torr), las fracciones molares son 0.08 para la cetena y 0.92 para el helio. Por tanto, la masa molecular promedio es de 7.07 gr. De esta forma, se obtiene un Número de Mach de casi 35, una temperatura de aproximadamente 1 K y una velocidad de unos 1360 m s⁻¹. El enfriamiento interno de la cetena es pues mucho mayor.

3.5. SISTEMA DE DETECCIÓN.

Distintos tipos de experimentos requerirán diferentes y específicos dispositivos experimentales de detección, que son el objeto de este apartado. Se describirán en primer lugar los distintos tipos de experimentos realizados, anotando los detalles específicos de los dispositivos de detección utilizados, dejando para el final la descripción de los dispositivos comunes a toda medida. Finalmente, se describirá el sistema electrónico integrado de control y sincronización de eventos que automatiza el manejo de todo el sistema experimental.

3.5.1. Registro de espectros de fluorescencia espontánea.

La radiación láser procedente del láser de fotodisociación (y en su caso, también del láser de prueba) se introducen en la cámara, como ya se ha descrito, (copropagándose) en una dirección perpendicular a la dirección del haz supersónico. En la dirección perpendicular a ambos, se recoge la fluorescencia producida.

En experimentos de detección de fluorescencia resuelta espectralmente, un *monocromador* Jarrell-Ash (modelo 82-000) de 0.5 m de longitud, recoge la fluorescencia transmitida a través de una de las ventanas laterales de la cámara. La lente de 6 cm de distancia focal situada en el interior de la cámara forma la imagen de la región de interacción haz molecular-láser sobre la rendija de entrada del monocromador. Las relaciones distancia focal-apertura en el sistema óptico de colección de la fluorescencia están además optimizadas para que se ajuste a la razón de apertura efectiva $f/8.6$ del monocromador. La *red de difracción* del mismo tiene 1180 líneas por milímetro, lo que se traduce en una resolución nominal (en primer orden de difracción) de 0.16-32 Å (dependiendo de la apertura de las rendijas que es variable entre 10 y 2000 μm). El monocromador puede barrer

longitudes de onda en el rango comprendido entre 1900 y 9100 Å (en primer orden) con ayuda de un motor paso a paso (UNE, de 400 pasos por vuelta), lo que significa en este caso que la toma de espectros se puede realizar con un paso espectral mínimo de 0.025 Å.

En la rendija de salida del monocromador hay acoplado un *fotomultiplicador* Hamamatsu R928, de respuesta espectral en el rango 1850-9300 Å, y con tensión de alimentación máxima de 1000 V. El fototubo es de respuesta rápida, ya que tiene un tiempo de subida de 2.2 ns y un tiempo de tránsito electrónico en la cadena de 22 ns. Es de elevada ganancia ($1.0 \cdot 10^7$), y de alta eficiencia cuántica en la región del visible. El alto voltaje de alimentación suministrado al fotomultiplicador lo proporciona una fuente de alimentación de alto voltaje estabilizada Brandenburg Alpha III (tensión máxima 5000 V y corriente máxima 10 mA).

La *curva experimental de respuesta* del sistema formado por monocromador y fotomultiplicador en la región espectral 3000-9000 Å ha sido calibrada con ayuda de una lámpara de tungsteno que emite como un cuerpo negro a temperatura 3300 K. La curva de calibración se recoge en la Fig. 3.4.

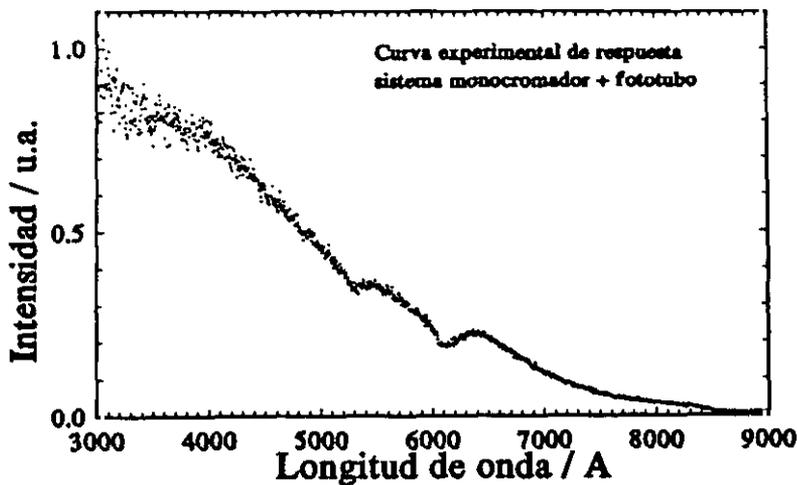


Fig. 3.4 Curva de respuesta del sistema experimental de detección formado por monocromador Jarrell-Ash 82-000 y fotomultiplicador Hamamatsu R928.

En la ventana lateral opuesta de la cámara se halla montado otro sistema de detección de fluorescencia, compuesto por un monocromador Bausch & Lomb de baja resolución, acoplado a un fotomultiplicador RCA (ahora casa Burle) 1P28 alimentado a su vez a un voltaje máximo de 1000 V por otra fuente estabilizada de tensión (Farnell Instruments Ltd. E1, que proporciona un voltaje máximo de 1200 V). Este monocromador tiene una resolución nominal de 7.4 nm/mm en primer orden de difracción (variando la apertura de las rendijas entre 0.1 y 6.0 mm), y está calibrado cada 5 nm en el rango 175-700 nm. Este fotomultiplicador es sensible a la radiación en el rango espectral 200-660 nm, tiene una ganancia de $2.5 \cdot 10^6$, un tiempo de subida de 1.8 ns y un tiempo de tránsito de 18 ns.

Esta señal proporciona una *medida de referencia* que permite corregir la intensidad de la señal de fluorescencia. Oscilaciones de

intensidad debidas a variaciones en la energía del láser de disparo a disparo, a fluctuaciones en la presión en la muestra durante la obtención de un espectro de fotofragmentos (por una mayor o menor apertura mecánica de la válvula), y otras variaciones en las condiciones experimentales, suponen una fuente de error experimental que es preciso corregir. Por ello, junto a la señal de fluorescencia dispersada por el monocromador Jarrell-Ash barriendo en longitudes de onda, se recoge una señal de referencia a longitud de onda fija, en la misma región espectral (para asegurar el mismo tipo de dependencia con la energía del láser y presión de gas que la señal de fluorescencia) y en condiciones de baja resolución (para que al mejorar la relación señal/ruido la referencia esté menos afectada de errores). Esta señal de referencia permitirá corregir las oscilaciones indeseadas en la intensidad de fluorescencia registrada.

Por otro lado, un adecuado *promediado* permite corregir los errores debidos a ruido electromagnético debido al disparo de los láseres, al ruido térmico de los fotomultiplicadores, etc. sobre la señal de fluorescencia.

En la Fig. 3.5 se recoge un diagrama del esquema experimental de detección utilizado en el registro de espectros de fluorescencia.

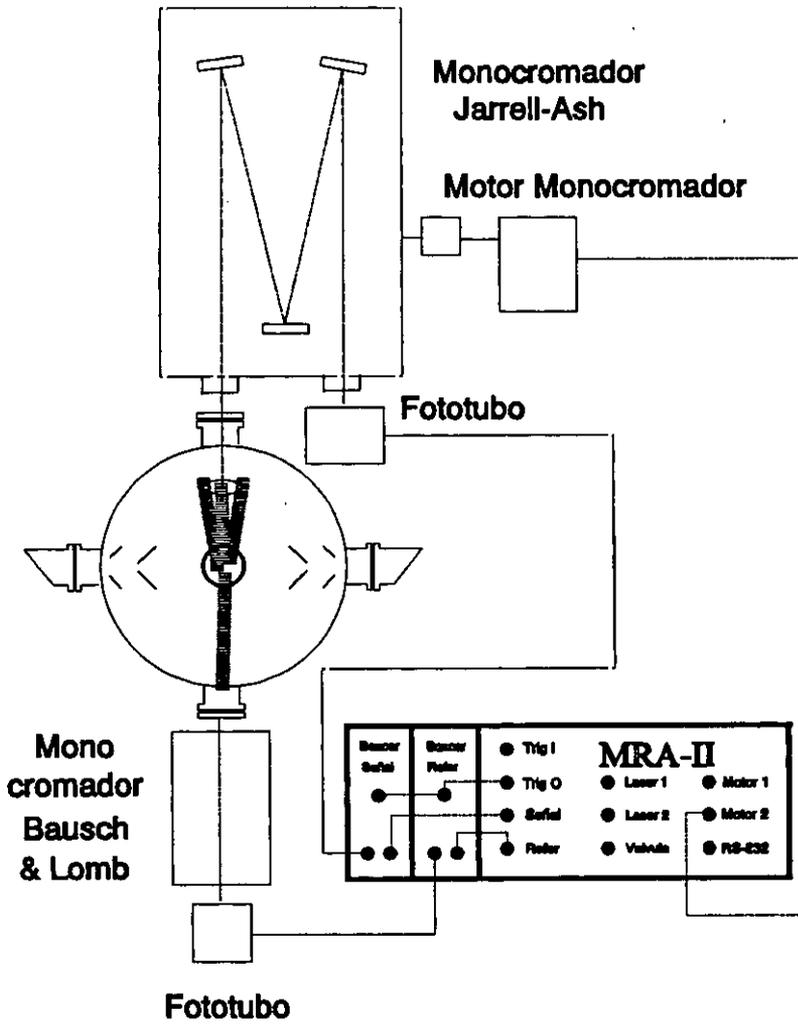


Fig. 3.5 Esquema experimental de los dispositivos de detección utilizados en experimentos de fluorescencia de fotofragmentos.

3.5.2. Registro de espectros de fluorescencia inducida por láser.

Cuando se desean hacer experimentos de fluorescencia inducida por láser, la señal focalizada por la lente dispuesta en el interior de la cámara de haces pulsados es introducida directamente al *fotomultiplicador* a través de un sistema de *filtros espectrales* que permiten la detección de un rango amplio de longitudes de onda. Habitualmente se utiliza un sistema compuesto por dos filtros, un filtro de corte (de "cut-off") que elimina la alta intensidad de radiación de *scattering* que proviene de los láseres, sobre todo del de colorante, y de otro filtro interferencial que selecciona una ventana espectral adecuada. En la Tab. 3.5 se recogen los distintos tipos de filtros utilizados en nuestros trabajos.

Tab. 3.5 Filtros espectrales utilizados en la realización de los distintos experimentos.

Filtro	Tipo	Longitudes de onda que transmite
HOYA Y52	cut-off	> 520 nm
HOYA R60	cut-off	> 600 nm
HOYA R62	cut-off	> 620 nm
SPECAC 550FS10-50	interferencial	(550±5) nm
SPECAC 580FS10-50	interferencial	(580±5) nm
SPECAC 640FS10-50	interferencial	(640±5) nm

La radiación filtrada pasa directamente al fototubo Hamamatsu R928 ya descrito.

En estos experimentos se recoge la fluorescencia inducida por láser en función de la longitud de onda de excitación del láser de

prueba (de colorante), que es seleccionada actuando a través de un tornillo micrométrico acoplado a un motor paso a paso, ya descritos.

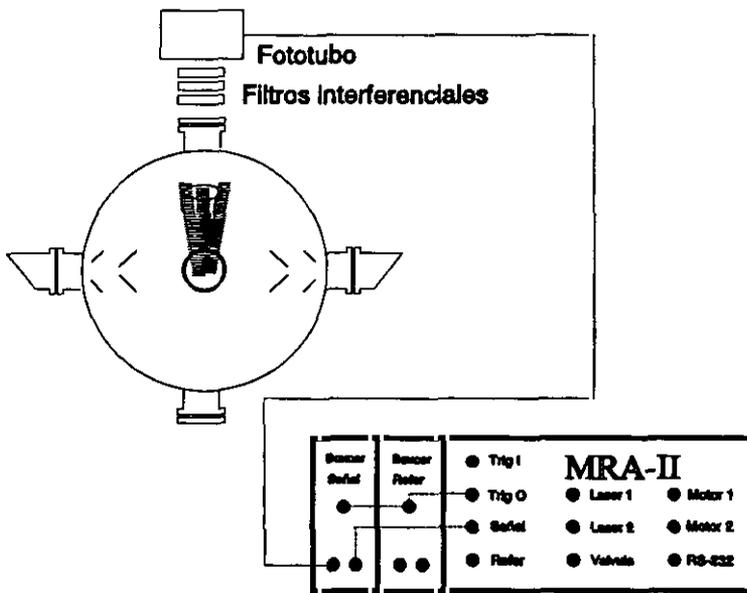


Fig. 3.6 Esquema experimental de los dispositivos de detección utilizados en experimentos de fluorescencia inducida por láser.

En la Fig. 3.6 se recoge un diagrama del esquema experimental de detección utilizado en el registro de espectros de fluorescencia inducida por láser.

3.5.3. Medidas con resolución temporal.

En los experimentos en los que se desea estudiar la emisión de fluorescencia en *tiempo real*, la señal que procede del monocromador Jarrell-Ash y fotomultiplicador Hammamatsu (o de un sistema de filtros espectrales más fotomultiplicador Hammamatsu si se desea integrar sobre una región espectral mayor) se conduce a un *osciloscopio digital* Tektronix 2430A con una anchura de banda de 40 MHz y tiempo de subida de 12 ns, y con una resolución vertical de 8 bits. En las medidas de la dependencia temporal de la fluorescencia se promedian habitualmente 256 trazas, para conseguir una mejor relación señal/ruido. Las trazas así obtenidas se transfieren a un ordenador personal a través de una puerta paralelo *GPIB*.

3.5.4. Medidas de la dependencia de la señal de fluorescencia con la energía del láser.

En este tipo de experimentos, lo que se pretende es medir la relación entre la *energía* del láser de fotodisociación y la señal de fluorescencia espontánea resultante. Por eso, junto a la señal de fluorescencia obtenida con ayuda del sistema Jarrell-Ash más Hammamatsu ya descrito (o de un sistema de filtros espectrales más fotomultiplicador Hammamatsu si se desea integrar sobre una región espectral más ancha), se recoge una medida de la energía del láser de fotodisociación. En estos experimentos, la energía del láser de excitación se ha medido con un *Joulemeter* piroeléctrico GENTEC ED-100, que mide en el rango de energías comprendido entre 50 μJ y 150 mJ (con un máximo 1 J/cm²), y que tiene un tiempo de respuesta de 1 ms (Su superficie de medida es circular y tiene un diámetro de 0.43 cm). Tiene respuesta plana en el visible e infrarrojo, y aunque su respuesta espectral empieza a caer, es capaz aún de medir en el ultravioleta cercano. El detector piroeléctrico se sitúa tras la cámara (después de atravesar la región de interacción láser-haz

molecular), alejado de la misma para evitar reflexiones que pudieran producir *scattering* cerca de la región de detección, y la radiación láser se concentra sobre el mismo con ayuda de una lente de cuarzo Spectrosil de distancia focal igual a 25 cm. Este sistema no mide de forma absoluta la energía del láser de fotólisis que atraviesa la cámara, sino una cantidad que es proporcional a la misma.

3.6. DIGITALIZACIÓN DE LA SEÑAL Y SISTEMA DE CONTROL.

3.6.1. Integrador de puerta.

Todas las medidas experimentales (excepto las medidas de fluorescencia con resolución temporal) son finalmente muestreadas y digitalizadas mediante dispositivos electrónicos.

Las señales eléctricas procedentes de los fotomultiplicadores (y del detector piroeléctrico Gentec en 3.5.4.), desarrolladas a través de una resistencia de carga de 1 M Ω , se envían a integradores de puerta "boxcar" de la firma Stanford Research Systems SR250. Este integrador de puerta consiste en un generador de puerta, un integrador de puerta rápido, y una circuitería de promediado exponencial. El generador de puerta puede ser activado interna o externamente. Genera una puerta de anchura ajustable (entre 2 ns y 15 μ s) tras un retraso también variable (entre 25 ns y 100 ms). 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.

En nuestros experimentos, el generador de puerta es disparado externamente por medio de una señal óptica procedente vía fibra óptica del disparo del láser de excímero de fotodisociación, convertida con un fotodiodo en señal eléctrica. Este fotodiodo rápido (RS

Components BPX65) tiene un tiempo de subida de 0.5 ns, y está montado en la unidad *MRA-II* que será descrita posteriormente.

En el caso de que el láser principal sea el láser IQFR-1, la señal de disparo procede del intenso destello luminoso producido en el *spark-gap* en el momento en que se cierra el circuito de descarga. En el caso en que el láser principal sea el láser MPB, el disparo de la unidad *boxcar* se produce a partir de una reflexión procedente del haz láser dirigida sobre una fibra óptica (tal como se indica en la Sección 3.3.3).

En nuestras medidas experimentales, se han seleccionado en el integrador *boxcar* retrasos de 25 ns (el mínimo que proporciona el módulo SR250), y anchuras de puerta de 15 μ s (el máximo proporcionado) cuando se pretende registrar señales de fluorescencia (desarrolladas sobre una resistencia de 1 M Ω). El módulo encargado de muestrear la señal procedente del detector piroeléctrico, en el caso de medidas de la energía del láser, se selecciona añadiendo un retraso que optimiza la medida de la energía del láser (integrando la parte de la señal más cercana al máximo, a 270 μ s del pulso de disparo), con una puerta igualmente de 15 μ s.

3.6.2. Digitalización de la señal y funciones de control de la unidad *MRA-II*.

El control del equipo experimental descrito con anterioridad, y la digitalización y almacenamiento de los resultados de las medidas experimentales se llevan a cabo por medio de una unidad de control automático, diseñada y construida en los Talleres del *Instituto de Química-Física "Rocasolano"* de Madrid. Esta *unidad de control*, denominada *MRA-II*, y que ya ha sido previamente descrita (Rodríguez 1992), consiste en un microcontrolador INTEL 8751 montado en un módulo compatible con la norma *NIM*. Esta unidad almacena el programa de control, y está conectada a un ordenador personal a través de una puerta serie RS232C. La transmisión de

señales entre el microcontrolador y el computador personal se hace acoplando ambos con fotodiodos y receptores ópticos (de la serie Hewlett Packard HFBR0501) a través de fibra óptica de plástico de 1 mm de diámetro. El transmisor es el diodo emisor de luz HFBR1524 (emite a 660 nm), y el receptor es el HFBR2524; ambos tienen una velocidad de transmisión de 1MBd. Los pulsos eléctricos generados por la unidad de control *MRA-II* y que consiguen excitar los fotodiodos son de alrededor de 3.5 V de intensidad, y con anchuras temporales variables, que serán descritas posteriormente.

Las *funciones de control* que realiza dicha unidad *MRA-II* se muestran en el diagrama de la Fig. 3.7. Dichas funciones se enumeran y describen detalladamente a continuación:

1. *Selección de la posición de los motores paso a paso.* Estos motores mueven los elementos sintonizadores del monocromador y/o láser de colorante que gobiernan la longitud de onda de medida en el monocromador Jarrell-Ash y/o la longitud de onda de emisión del láser de colorante. Estos motores están controlados a través de sendos *controladores D200 SGS-ATES* con ayuda de pulsos ópticos que determinan el sentido del movimiento, y el número de pasos en cada movimiento (la comunicación es de nuevo óptica, con fotodiodo, fibra y receptor de la serie ya citada).

2. *Control de la unidad de disparo de la válvula pulsada.* La unidad de control *MRA-II* envía al controlador de la válvula un pulso de duración preseleccionada por el usuario (de nuevo a través de comunicación óptica Hewlett Packard HFBR0501); el controlador aplica el pulso continuo de voltaje durante ese mismo intervalo de tiempo al solenoide que abre la válvula. Como ya se ha dicho, debido al desfase entre voltaje aplicado y corriente (característico de cualquier solenoide), existe un retraso entre la aplicación de la tensión y la apertura mecánica de la válvula (que se produce, aparte de los retrasos debidos a la inercia mecánica de la válvula, debido al tiempo que tarda la corriente que atraviesa el solenoide en alcanzar un valor de intensidad de corriente umbral). Este retraso es menor cuanto mayor

es la tensión aplicada al solenoide, como ya se ha descrito anteriormente.

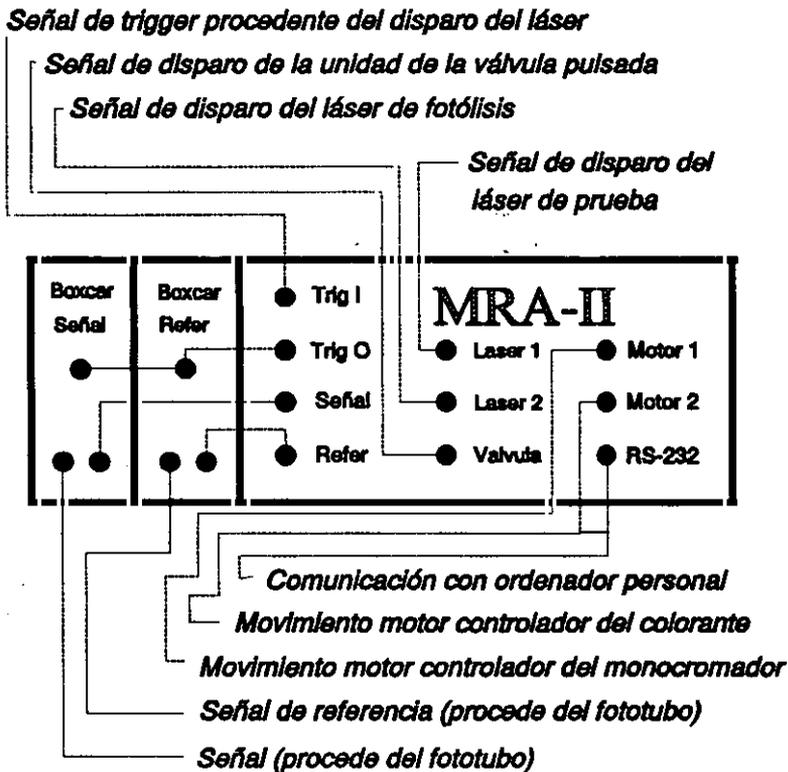


Fig. 3.7 Esquema de las funciones de control del sistema experimental llevadas a cabo por la unidad MRA-II.

3. Control del disparo de los láseres. El control del disparo de los dos láseres diferentes se realiza a través de sendos pulsos de luz (de nuevo, los emisores y receptores son de la serie Hewlett Packard HFBR0501) que llegan a través de fibra óptica a los controladores de disparo de cada láser.

4. *Disparo de los integradores "boxcar"*. En el momento del disparo de los láseres, el fotodiodo RS Components BPX65 (montado en el interior de la unidad MRA-II) dispara los integradores de puerta *boxcar*, y finalmente, tras el intervalo seleccionado de integración, la unidad MRA-II recibe las señales eléctricas procedentes de los integradores de puerta, que constituyen la medida experimental realizada.

5. *Digitalización de las señales analógicas*. Las señales integradas procedentes de cada *boxcar* se digitalizan por medio del circuito Maxim ICL 7109. Este es un convertidor analógico/digital de 12 bit que opera con un tiempo de conversión de 20 ms, y con una resolución de 0.2 mV.

6. *Transferencia de señales digitales*. Las señales digitalizadas se envían a través de pulsos ópticos a un computador personal a través de una puerta serie RS232C, cuyas características se han descrito ya con anterioridad.

Todo este sistema proporciona un control automático y una operación sincronizada de todo el *set-up* experimental descrito con detalle a lo largo del capítulo. Todo el proceso descrito anteriormente se gobierna desde un programa informático MRAII.BAS (en lenguaje TurboBasic) que envía a la unidad MRA-II los parámetros necesarios para la ejecución de cada experimento, recibe los datos del convertidor analógico/digital y almacena en fichero los datos experimentales (en binario).

Los pulsos de disparo de válvula pulsada, y de los dos láseres, además de aplicarse ópticamente a los fotodiodos mencionados, pueden obtenerse como pulsos eléctricos a través de salidas *BNC* de que dispone la unidad *MRA-II*. Esto permite una forma alternativa de disparo de esos dispositivos, tal y como se describirá en la Sección 3.6.4, lo que hace posible una adecuada sincronización de los mismos. Las características de estos pulsos eléctricos son semejantes a las de los pulsos ópticos.

3.6.3. Secuencia temporal de los pulsos de control.

La secuencialización de los pulsos que envía la unidad de control MRA-II a los diferentes dispositivos del laboratorio es como sigue (un reloj interno activa la siguiente secuencia de pulsos con una frecuencia preseleccionada por el usuario):

1. *Movimiento inicial de motores.* En primer lugar, la unidad genera unos pulsos adecuados y los envía a las unidades de control de los motores paso a paso de monocromador y/o láser de colorante; esto hace que los anteriores se muevan a las posiciones correspondientes a las longitudes de onda iniciales seleccionadas para ambos.

2. *Control de la válvula pulsada.* En este momento, la unidad MRA-II genera un pulso positivo que se envía a través del fotodiodo correspondiente a la unidad de control de la válvula pulsada.

3. *Disparo del primer láser.* Cuando ha transcurrido un intervalo de tiempo preseleccionado por el usuario, se genera un nuevo pulso cuadrado, éste negativo y de $570 \mu\text{s}$ de duración, capaz de disparar la unidad de control del primer láser.

4. *Disparo del segundo láser.* Un microsegundo después del flanco de bajada del anterior pulso, la unidad MRA-II genera un segundo pulso cuadrado negativo, también de $570 \mu\text{s}$ de duración, capaz de disparar la unidad de control del segundo láser. Ambas unidades de control se disparan con el flanco de bajada de estos dos pulsos (el tiempo de bajada es de aproximadamente $0.5 \mu\text{s}$). Como anteriormente, cada uno de estos dos pulsos se envía por la fibra correspondiente.

En el momento en que se desactiva el pulso de disparo del segundo láser, se desactiva también el pulso enviado a la válvula (con un retraso de $3 \mu\text{s}$ respecto al fin del pulso del láser 2). De esta forma, el pulso que se envía a la válvula tiene una duración igual al intervalo preseleccionado por el usuario como apertura de válvula previa al disparo de los láseres, más aproximadamente $574 \mu\text{s}$.

5. *Disparo de los integradores de puerta.* A continuación, la unidad MRA-II espera hasta recibir luz procedente del disparo del láser principal a través del receptor rápido; si no se produce ningún *trigger*, la unidad MRA-II vuelve a disparar válvula y láseres en la forma descrita con anterioridad. En el momento en que este *trigger* actúa, la unidad MRA-II dispara los dos integradores de puerta, que integran las señales procedentes de los dispositivos de medida con las características seleccionadas en cada *boxcar*, y las envían a la unidad de control MRA-II. En ese momento se produce la digitalización de ambas señales, que se envían vía RS232C al ordenador personal, que almacena estas dos señales en memoria RAM.

6. *Movimiento de motores.* Finalmente, la unidad mueve los motores paso a paso de monocromador y/o láser de colorante a las posiciones correspondientes (si se ha completado el número de disparos a promediar en cada posición de monocromador y/o láser de colorante). En ese momento se inicia de nuevo el ciclo, a partir del número 2, y éste se repite tantas veces como se haya programado.

7. *Almacenamiento.* En este momento, cuando se completan los barridos programados, todos los datos que el ordenador personal guardaba en memoria RAM se almacenan en fichero.

La Fig. 3.8 recoge los pulsos de disparo que proporciona la unidad de control *MRA-II*.

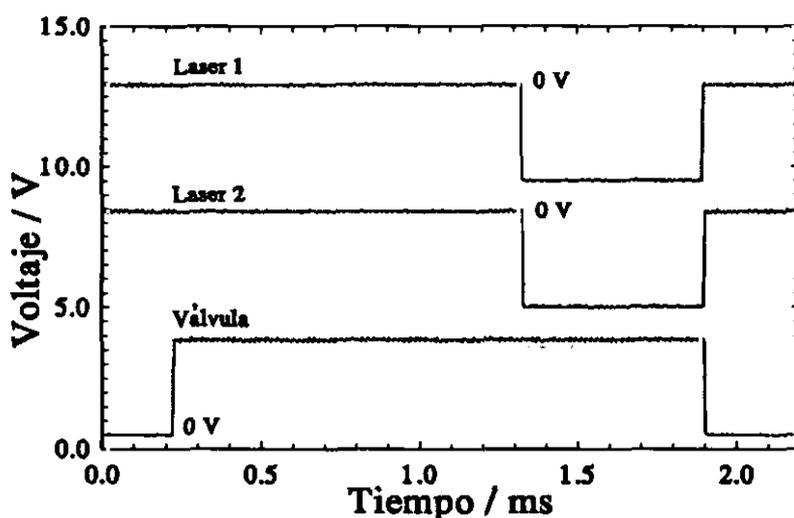


Fig. 3.8 Secuencia temporal de los pulsos de disparo generados por la unidad de control MRA-II.

3.6.4. Optimización de los retrasos de los pulsos de control.

Las características propias de cada dispositivo experimental en el laboratorio, con sus retrasos propios y diferentes, ya descritos, obliga a la consideración de una sincronización que incluya retrasos entre los momentos en que se envían a cada unidad de control los pulsos de disparo. Utilizando retrasos relativos variables entre los pulsos de disparo de los dos láseres (láser MPB por un lado, y láseres en tándem por otro lado), y la válvula, se ha conseguido optimizar, para cada conjunto de experimentos, la sincronización de disparo de cada dispositivo. La posición relativa de los pulsos láser (recogidos ambos por el fotodiodo rápido ITL TF1850, y el pulso de corriente

que se aplica al solenoide se registra con ayuda del osciloscopio digital Tektronix 2430A, o con un osciloscopio analógico con memoria de pantalla Tektronix 7934. Se utilizan como unidad vertical la unidad Tektronix 7A26 (1.8 ns de tiempo de respuesta, hasta 200 MHz), y como base de tiempos la unidad Tektronix 7B85 (desde 1 ns hasta 5 s de velocidad de barrido). Las señales se digitalizan y se envían a un ordenador personal con ayuda de una cámara de video Tektronix C1001. La cámara de video tiene una resolución de digitalización de 12 bits, y digitaliza la traza en 512 puntos.

Para la optimización del disparo de los distintos elementos se ha utilizado un *generador de pulsos y retrasos digital* de cuatro canales de la casa Stanford Research Systems (SRS DG535). Este generador de pulsos y retrasos se activa mediante *trigger* externo con la señal eléctrica de disparo de uno de los dos láseres (la salida *BNC* correspondiente de la unidad *MRA-II*, sobre 50 Ω). La configuración de trabajo óptima se recoge en la Tab. 3.6. Una representación esquemática de la configuración de disparo en este caso se muestra en la Fig. 3.9.

Tab. 3.6 Secuencia de los pulsos que gobiernan la sincronización óptima de los distintos dispositivos experimentales del laboratorio de fotofragmentos, cuando se utiliza el generador de pulsos y retrasos SRS DG535. Los pulsos de disparo de los láseres (MPB y IQFR) terminan automáticamente con el último pulso.

Pulsos generados en SRS DG535	Offset	Voltaje	Inicio	Final
Disparo de válvula pulsada	0 V	4 V	0 μ s	500 μ s
Disparo láser MPB	3 V	-3 V	600 μ s	
Disparo láseres en tándem IQFR	3 V	-3 V	733 μ s	

Si se utilizan estos pulsos para el disparo, se obtiene una sincronización como la que se muestra en la Fig 3.10. Hay que subrayar, sin embargo por un lado, que el pulso de corriente representado en la figura no coincide, sino que es anterior, al intervalo

de apertura mecánica de la válvula. Y por otro lado, hay que señalar que tal y como ya se dijo al describir los láseres que se disparan en tándem IQFR-1 y IQFR-2, debido a su disparo con *spark-gap*, éstos tienen un *jitter* de unos $3 \mu\text{s}$. En la Fig. 3.10 se recogen el pulso temporal del láser MPB medido con ayuda de un fotodiodo rápido, y el pulso de corriente de la válvula en un experimento típico. El pulso del láser IQFR será posterior, con ese *jitter*, al láser MPB.

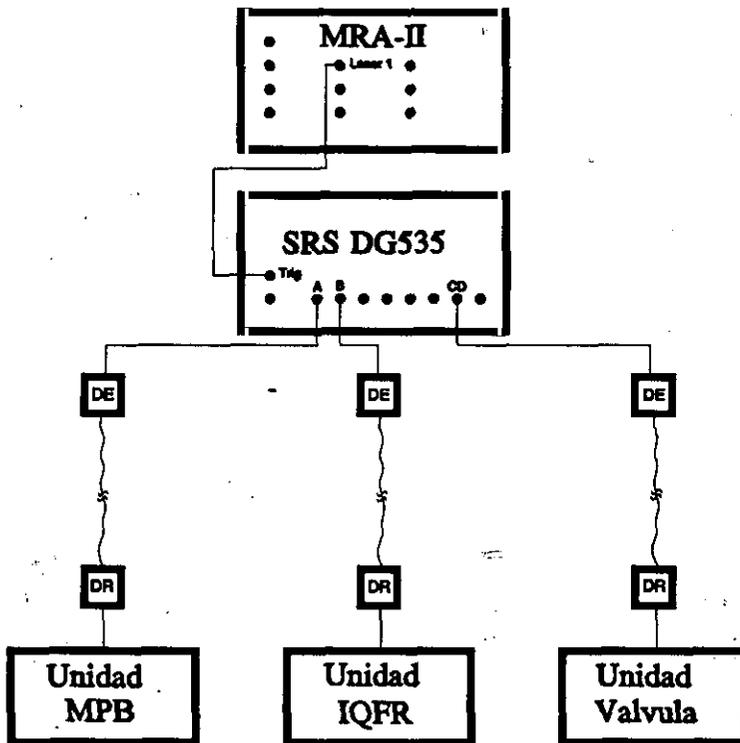


Fig. 3.9 Configuración típica de disparo cuando se utiliza el generador de pulsos y retrasos SRS DG535. DE y DR son los diodos emisor y receptor, respectivamente.

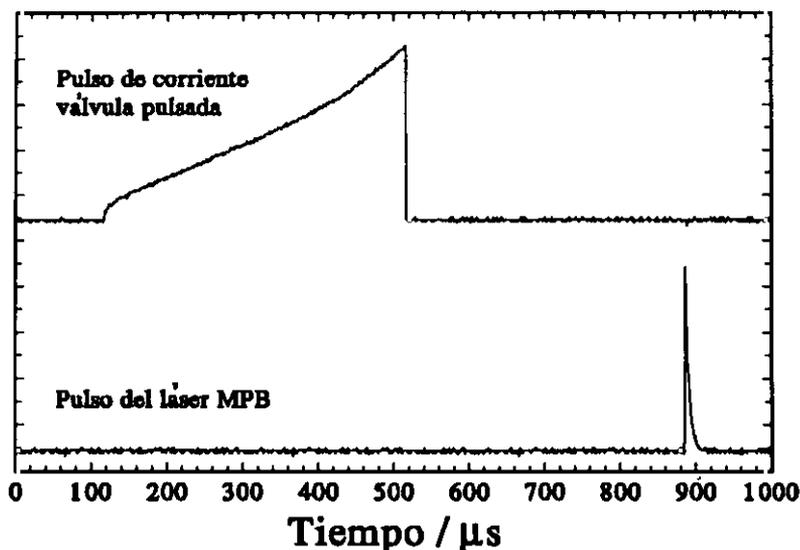


Fig. 3.10 Secuencia típica de disparo del láser MPB y del pulso de corriente de la válvula pulsada.

Alternativamente, para la optimización del disparo de los distintos dispositivos experimentales, se ha utilizado un *generador de retrasos*, diseñado y construido en los Talleres del *Instituto de Química-Física "Rocasolano"* de Madrid. Este generador de *delays*, denominado *MRA-DG*, está montado en un módulo compatible con la norma *NIM*. Dispone de cuatro generadores de pulsos independientes y proporciona pulsos de duración comprendida entre 1 y 9 μs , retrasados respecto a un pulso de entrada una cantidad variable a voluntad entre 0.1 y 999.9 μs . El tiempo mínimo de retraso que introduce la unidad de retrasos *MRA-DG* es de 150 ns, cantidad que se suma al retraso preseleccionado por el usuario.

Utilizando las salidas ópticas adecuadas de la unidad *MRA-II*, según el experimento en curso, es posible retrasar los pulsos que sea necesario, utilizando la salida eléctrica a través del *BNC*

correspondiente de la unidad *MRA-II*. Este pulso eléctrico dispara uno de los canales del generador de retrasos *MRA-DG*, que a su vez proporciona otro pulso retrasado la cantidad seleccionada por el usuario. Este nuevo pulso de salida de la unidad *MRA-DG* actúa como *trigger* en un generador de pulsos cualquiera, el cual generará un pulso, positivo o complementario, de un voltaje preseleccionado también por el usuario. (Se ha utilizado habitualmente el generador Tektronix PG 508). Este pulso eléctrico de salida se convierte en pulso óptico con ayuda de un fotodiodo, y a través de fibra óptica puede disparar en el instante preciso el dispositivo en consideración. La configuración de trabajo óptima se recoge en la Tab. 3.7. Una representación esquemática de la configuración de disparo en este caso se muestra en la Fig. 3.11. En ésta, el láser MPB es disparado por la propia unidad *MRA-II*, mientras que los láseres en tándem *IQFR*, y la válvula se disparan retrasando sus pulsos de disparo con ayuda de la unidad de retrasos *MRA-DG*.

Tab. 3.7 Retrasos introducidos en los pulsos que gobiernan la sincronización óptima de los distintos dispositivos experimentales del laboratorio de fotofragmentos, cuando se utiliza el generador de retrasos MRA-DG. El tiempo de apertura de válvula preseleccionado en el programa de control de la unidad MRA-II ha de ser igual a 1000 μ s.

Retrasos introducidos por MRA-DG	Señal de entrada (desde MRA-II)	Retrasos
Disparo de válvula pulsada	VALVULA	400 μ s
Disparo láseres en tándem IQFR	LASER 2	132 μ s

Hay que señalar que este generador de retrasos *MRA-DG* permite la introducción de un *trigger* de fiabilidad para el disparo externo de osciloscopios o aparatos de medida a partir de cualquiera de las salidas *BNC* de la unidad de control *MRA-II*, retrasadas una cantidad conveniente en el propio generador. En ciertas medidas con resolución temporal, se utilizó uno de estos generadores de retrasos de

esta unidad para disparar externamente el osciloscopio 2430A, retrasando alrededor de $160 \mu\text{s}$ el pulso eléctrico de salida del láser 2 en *MRA-II*.

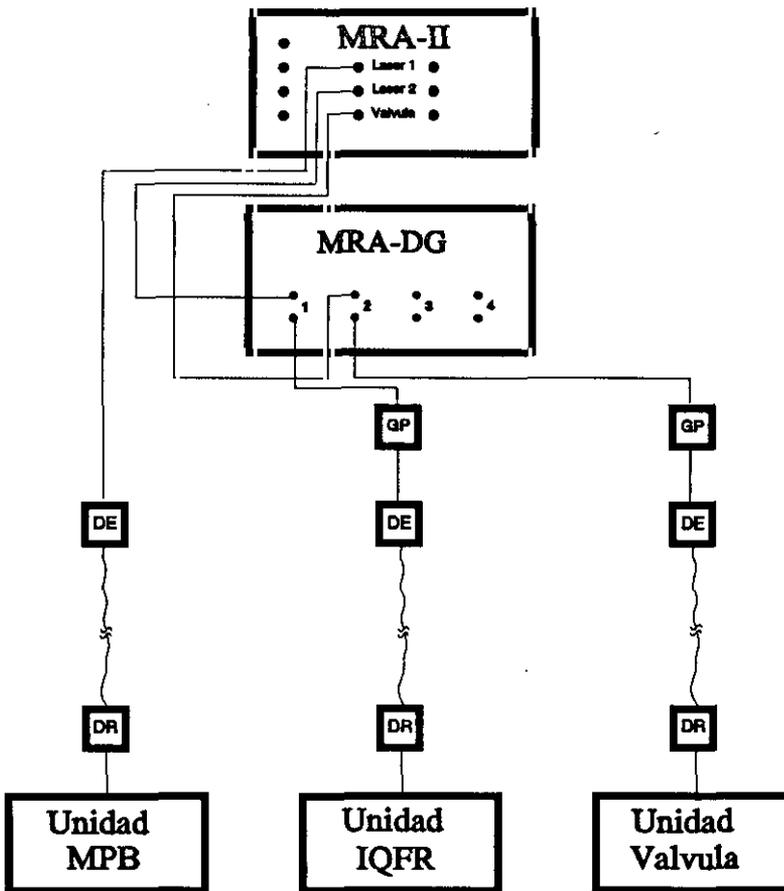


Fig. 3.11 Configuración típica de disparo cuando se utiliza el generador de retrasos *MRA-DG*. *GP*, *DE* y *DR* son el generador de pulsos cuadrados y los diodos emisor y receptor, respectivamente.

Este generador de retrasos lleva además incorporadas dos puertas lógicas *NOR*, que permiten *sumar* dos pulsos eléctricos, generados en esta misma unidad a partir de una señal de entrada que actúa como *trigger* y retrasados uno respecto a otro con ayuda de esta misma unidad, lo que permite disparar el láser *MPB* en óptimas condiciones de sincronización, tal y como se indicó previamente en la Sección 3.3.1.1.

3.7. TRATAMIENTO NUMÉRICO DE LOS DATOS.

3.7.1. Medidas de espectros de fluorescencia.

En la automatización del sistema de recogida de espectros de fluorescencia (tanto de fluorescencia espontánea como de fluorescencia inducida por láser) por parte de la unidad de control *MRA-II* y su posterior tratamiento participan varios programas informáticos que se reseñarán brevemente a continuación.

El control de todo el sistema experimental por medio de la unidad de control *MRA-II* puede programarse con ayuda de un programa informático que se ejecuta desde el ordenador personal, y transfiere los valores de las variables de control a la unidad *MRA-II* a través de una puerta serie RS232C vía fibra óptica, tal y como ya ha sido descrito.

Este programa informático, llamado *MRAII.BAS* (escrito en lenguaje de programación TurboBasic), permite programar las distintas variables en la ejecución de un experimento: número de puntos de promedio en cada situación experimental, frecuencia a que se ejecuta el experimento, control de las longitudes de onda inicial y final, así como del paso en longitudes de onda en el barrido tanto del monocromador como del láser de colorante, y permite variar la duración del pulso de la válvula que genera la unidad *MRA-II*. Permite además recoger los datos experimentales que proceden de la unidad de control *MRA-II* a través de la puerta serie RS232C, y visualiza

gráficamente estos resultados experimentales mientras el experimento se realiza; finalmente los salva en binario en fichero para su posterior estudio.

Un segundo programa informático, LEEMRAII.BAS (también en lenguaje TurboBasic) es el encargado del tratamiento de estos datos experimentales obtenidos en el laboratorio. Además de permitir la *conversión* de los datos de binario a ascii, tiene como cometidos fundamentales la *corrección de las intensidades* de fluorescencia obtenidas con el sistema monocromador Jarrell-Ash más fotomultiplicador Hamamatsu por la curva de respuesta representada en la curva de la Fig. 3.4, la corrección de las señales de fluorescencia mediante la señal registrada de referencia (haciendo el cociente), y el promediado entre disparos a una misma longitud de onda. Permite además la *conversión de lecturas* sobre el tornillo micrométrico sobre el que está acoplado el motor paso a paso que gobierna el desplazamiento del espejo sintonizador del láser de colorante en longitudes de onda de prueba del mismo.

Permite asimismo la *representación gráfica* de espectros, y la *comparación* entre diferentes espectros en condiciones experimentales diferentes.

3.7.2. Medidas en tiempo real.

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 con ayuda de un programa informático (en lenguaje QBasic) proporcionado por la firma Tektronix, y llamado TEKM.BAS.

Por otro lado, los resultados experimentales con resolución temporal recogidos en el osciloscopio digital con memoria de pantalla Tektronix 7934 se envían al ordenador personal con ayuda de una cámara de video que digitaliza la señal y la transfiere a través de una puerta serie. La transferencia de datos se gobierna mediante un

programa informático suministrado también por la casa comercial Tektronix, y llamado DCS.EXE (Versión DCS01).

El tratamiento de los resultados de decaimiento de la fluorescencia en tiempo real se realiza a través de un programa informático (en lenguaje TurboBasic) denominado EXPON3.BAS, diseñado y descrito en el trabajo Luque 1992. Se trata de un programa interactivo diseñado especialmente para el ajuste de decaimientos que puedan describirse como combinación lineal de un máximo de tres exponenciales, y permite la introducción de los parámetros iniciales en el cálculo con ayuda de una visualización gráfica de los decaimientos temporales. Una vez completado el ajuste multiexponencial, permite un análisis de los residuos mediante la función de autocorrelación y el estudio de la distribución de los residuos en torno a su valor medio. Más detalles pueden encontrarse en la referencia Luque 1992.

3.8. BIBLIOGRAFÍA.

- Wilsmore N. T. M., "Keten", *J. Chem. Soc.* 91(1907), 1938-1941.
- Hurd C. D. y Tallyn W. H., "Optimum conditions for the preparation of ketene from acetone", *J. Am. Chem. Soc.* 47(1925), 1427-1430.
- Rice F. O., Greenberg J., Waters C. E. y Vollrath R. E., "Ketene. I. Preparation and reactions", *J. Am. Chem. Soc.* 56(1934), 1760-1765.
- Calvin M., Magel T. T. y Hurd C. D., "The structure of diketene from spectroscopic evidence", *J. Am. Chem. Soc.* 63(1941), 2174-2177.
- Wooster H. A., Lushbaugh C. C. y Redeman C. E., "The inhalation toxicity of ketene and of ketene dimer", *J. Am. Chem. Soc.* 68(1946), 2743.
- Jenkins A. D., "The preparation and dimerization of methylketene", *J. Chem. Soc.* (1952), 2563-2568.
- Arendale W. F. y Fletcher W. H., "Some vibration-rotation bands of ketene", *J. Chem. Phys.* 24(1956), 581-587.
- Maiman T. H., "Stimulated optical radiation in ruby", *Nature* 187(1960), 493-494.
- Rondeau R. E., "Slush baths", *J. Chem. Eng. Data* 11(1966), 124.
- Phipps A. M. y Hume D. N., "General purpose low temperature dry-ice baths", *J. Chem. Education* 45(1968), 664.
- Reuben B. G., "Vapor pressure of ketene", *J. Chem. Eng. Data* 14(1969), 235-236.
- Nuttall R. L., Laufer A. H. y Kilday M. V., "The enthalpy of formation of ketene", *J. Chem. Thermodynamics* 3(1971), 167-174.
- Zare R. N. y Dagdigan P. J., "Tunable laser fluorescence method for product state analysis", *Science* 185(1974), 739-747.
- Shoshan I., Danon N. N. y Oppenheim U. P., "Narrowband operation of a pulsed dye laser without intracavity beam expansion", *J. App. Phys.* 48(1977), 4495-4497.
- Kearsley A. J., Andrews A. J. y Webb C. E., "A novel preionization technique for discharge excited rare gas halide lasers", *Opt. Commun.* 31(1979), 181-184.
- Otis C. E. y Johnson P. M., "A simple pulsed valve for use in supersonic nozzle experiments", *Rev. Sci. Instrum.* 51(1980), 1128-1129.
- Caro R. G., Gower M. C. y Webb C. E., "A simple tunable KrF laser system with narrow bandwidth and diffraction-limited divergence", *J. Phys. D.: App. Phys.* 15(1982), 767-773.
- Castillejo M., "Estudios de procesos de fotodisociación de moléculas halogenadas inducidos por acción láser", *Tesis doctoral, U. C. M., Madrid* 1984.
- Rhodes Ch. K. (ed), "Excimer lasers", *Springer-Verlag, Berlín*, 1984.

- Nair L. G. y Dasgupta K., "Amplified spontaneous emission in narrow-band pulsed dye laser oscillators. Theory and experiment", *IEEE J. Quantum Electron.* QE-21(1985), 1782-1794.
- Andrews D. L., "Lasers in chemistry", *Springer-Verlag, Berlín, 1986.*
- Shimoda K., "Introduction to laser physics", *Springer-Verlag, Berlín, 1986.*
- Levine R. D. y Bernstein R. B., "Molecular reaction dynamics and chemical reactivity", *Oxford University Press, Oxford, 1987.*
- Figuera J. M., García-Moreno I., Medina J. J. y Rodríguez M., "Optoisolated control unit for three-electrode spark gaps", *J. Phys. E.: Sci. Instrum.* 21(1988), 904-905.
- Scoles G. (ed), "Atomic and molecular beam methods", *Oxford University Press, Oxford, 1988.*
- Figuera J. M., García-Moreno I., Medina J. J. y Rodríguez M., "Cheap, boxcar-based, real-time spectroscopy with spark-gap triggered, home-made excimer lasers", *J. Phys. E.: Sci. Instrum.* 22(1989), 518-521.
- García-Moreno I., "Estudios del metileno 1B_1 con láseres de excíplejo y colorante", *Tesis doctoral, U. C. M., Madrid 1989.*
- Muñoz J. M., "Estudios fundamentales sobre láseres de transferencia de protones", *Tesis doctoral, U. C. M., Madrid 1989.*
- Duarte F. J. y Hillman L. W. (ed), "Dye laser principles with applications", *Academic Press, San Diego, 1990.*
- Gruebele M. y Zewail A. H., "Ultrafast reaction dynamics", *Physics Today* 43, 5(1990), 24-33.
- Unfried K. G., Glass G. P. y Curl R. F., "Infrared flash kinetic spectroscopy of the ketyenyl radical", *Chem. Phys. Lett.* 177(1991), 33-38.
- Liu X., Westre S. G., Getty J. D. y Kelly P. B., "Examination of the ketene 1B_1 state photodissociation dynamics by far-ultraviolet resonance Raman spectroscopy", *Chem. Phys. Lett.* 188(1992), 42-48.
- Luque J., "Estudios sobre formación de estados electrónicos excitados de metileno mediante métodos cinéticos y de fotodisociación", *Tesis doctoral, U. C. M., Madrid 1992.*
- Rodríguez M., Martín M. y Ruiz J., "Unexpensive automated system for laser pump/probe experiments in pulsed molecular flows", *Meas. Sci. Technol.* 3(1992), 229-232.
- Grice R., "Molecular beam studies of chemical reaction dynamics", *Endeavour* 17(1993), 173-176.
- Iga K. (ed), "Fundamentals of laser optics", *Plenum Press, New York, 1994.*
- Zeaier H. A., "Estudios de estados vibro-rotacionales del metileno 1B_1 preparado por excitación bifotónica secuencial con láseres.", *Tesis doctoral, U. C. M., Madrid 1994.*

Abad L., "Procesos de relajación y condensación en expansiones supersónicas", *Tesis doctoral*, U. C. M., Madrid 1995 a, en preparación.

Abad L., Bermejo D., Herrero V. J., Santos J. y Tanarro I., "Performance of a solenoid-driven pulsed molecular beam source", *Rev. Sci. Instrum.* (1995 b), enviado para publicación.

Capítulo 4.

***Fotodisociación de cetena
a 193 nm.***

Capítulo 4.

Fotodisociación de cetena a 193 nm.

4.1. INTRODUCCIÓN.

4.2. FORMACIÓN DEL RADICAL CH_2 (b^1B_1 y a^1A_1).

4.2.1. Espectro de fluorescencia del radical CH_2 ($b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$).

4.2.2. Dependencia de la fluorescencia del radical CH_2 ($b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$) con la energía del láser.

4.2.3. Medidas con resolución temporal de la fluorescencia del radical CH_2 ($b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$).

4.2.4. Espectroscopía inducida por láser del radical CH_2 ($a^1A_1 \rightarrow b^1B_1$).

4.3. FORMACIÓN DEL RADICAL CH ($A^2\Delta$).

4.3.1. Espectro de fluorescencia del radical CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$).

4.3.2. Dependencia de la fluorescencia del radical CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$) con la energía del láser.

4.3.3. Medidas con resolución temporal de la fluorescencia del radical CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$).

4.3.4. Distribución de población ro-vibracional del radical CH ($A^2\Delta$).

4.3.5. Espectro de fluorescencia del radical CD ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$).

4.3.6. Distribución de población ro-vibracional del radical CD ($A^2\Delta$).

4.3.7. Formación del radical CH ($A^2\Delta$). Experimentos con dos láseres.

4.4. FORMACIÓN DEL ESTADO ATÓMICO C ($2p^2\ ^1D_2$).

4.5. BÚSQUEDA DEL OH ($X^2\Pi$).

4.6. COMPARACIÓN DE LAS DISTINTAS EMISIONES.

4.7. BIBLIOGRAFÍA.

4.1. INTRODUCCIÓN.

En el presente Capítulo, se describirán los resultados experimentales obtenidos en la *fotodisociación de cetena y cetena deuterada* con láser de ArF (a longitud de onda igual a 193 nm) en una *cámara de haces* supersónicos enfriados.

En dicho proceso de fotodisociación de cetena, se observa *fluorescencia* en las regiones espectrales del *visible* y del *ultravioleta*. La fluorescencia resuelta espectralmente en las regiones alrededor de 431.5 nm, 388.9 nm, y 314.0 nm, respectivamente, se pueden asignar *inequívocamente* a las secuencias $\Delta v = v' - v'' = 0$ de los sistemas de bandas $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$, $B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi$, y $C^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$, todas ellas del fotofragmento *metilideno* CH. Por otro lado, se asignan también a este mismo fragmento las emisiones, menos intensas, observadas en las regiones de 489.0 nm y 363.5 nm, asignadas respectivamente a las transiciones electrónicas $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ en su secuencia $\Delta v = -1$, y $B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi$ en su secuencia $\Delta v = 1$.

La emisión, mucho menos intensa, observada a longitudes de onda mayores que 500 nm, se ha asignado *tentativamente* a la transición entre los estados electrónicos del *metileno* CH₂ $b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$; la formación del estado CH₂ (b^1B_1) en la disociación de cetena en esta banda de absorción ha sido predicha teóricamente (Allen 1988), pero no había sido observada con anterioridad al presente trabajo.

En los próximos apartados se describirán las características espectrales y temporales estudiadas experimentalmente para los diferentes fotofragmentos observados. Se describirán asimismo los

resultados de los experimentos diseñados para estudiar el orden de los distintos procesos de absorción implicados en la fotodisociación. Se describirán finalmente los experimentos encaminados a detectar *otras* posibles *especies* formadas en la fotodisociación, y que no emiten fluorescencia espontánea.

4.2. FORMACIÓN DEL RADICAL CH_2 (b^1B_1 y a^1A_1).

La disociación de cetena a 193 nm origina, según se ha podido observar experimentalmente, una *débil fluorescencia* a longitudes de onda por encima de los 500 nm. La pequeña intensidad de esta emisión obliga, para tener una relación señal-ruido aceptable, a registrar espectros de fluorescencia de baja resolución. Sin embargo, aunque las condiciones de resolución no permiten una asignación inequívoca de este espectro de emisión, las características espectrales y temporales del mismo, que serán descritas a continuación en esta misma Sección, permiten una asignación tentativa a la transición electrónica CH_2 ($b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$).

Buscando algún argumento de apoyo más que confirmase esta asignación previa acerca del fotofragmento excitado responsable de la emisión observada, se ha estudiado experimentalmente la fotodisociación, en las mismas condiciones, de cetena deuterada.

4.2.1. Espectro de fluorescencia del radical CH_2 ($b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$).

En la Sección que se inicia se describirán las características espectrales de la emisión de fluorescencia obtenida a longitudes de onda mayores que 500 nm tras la fotodisociación a 193 nm de un haz molecular de cetena y de cetena deuterada.

En ambos casos, se trata de espectros con intensidades muy pequeñas; ello obliga a buscar un *compromiso* entre resolución espectral y relación señal-ruido. La consecución de relaciones señal-

ruido aceptables obliga a realizar los espectros de fluorescencia espontánea con resolución espectral limitada a 0.8 nm.

La señal de fluorescencia obtenida en la fotólisis del haz molecular de cetena a 193 nm se recoge en una dirección perpendicular a la del láser de ArF (MPB) y la dirección de la expansión supersónica. El reservorio de cetena se mantiene en estos experimentos a una temperatura de $-78\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que la energía del láser de disociación se mantiene en torno a los 60 mJ por pulso. La baja intensidad de la fluorescencia de este sistema hace imposible tomar una señal de fluorescencia de referencia que sea fiable y poco afectada a su vez de ruido experimental. Por ello, se ha tomado como *señal de referencia* una medida proporcional a la *energía del láser* de disociación. Para eliminar influencias indeseadas del ruido experimental aleatorio, se promedian veinte puntos en cada posición del monocromador, que hace el barrido entre 500 y 760 nm cada 0.2 nm.

La posible emisión del CH_2 b^1B_1 a longitudes de onda menores que 500 nm no tiene intensidad apreciable, y además, solapa espectralmente por debajo de 494.3 nm con la fuerte emisión de las bandas ($v' = 0$, $v'' = 1$) y (1,2) del sistema $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ del radical CH que se extiende hasta 494.3 nm (Kiess 1956). Por otro lado, no se ha continuado el barrido hacia longitudes de onda mayores que 760 nm, debido a que la respuesta del sistema de detección cae muy fuertemente a longitudes de onda mayores de 750 nm, como puede observarse en la curva de respuesta del mismo (Fig. 3.4).

El experimento se realiza a una velocidad de repetición de 4 Hz; finalmente, el espectro experimental obtenido se corrige mediante la curva experimental de respuesta de la Fig. 3.4 (Sección 3.5.1). Este espectro corregido se muestra en la Fig. 4.1. En este espectro se señala el pico debido al *scattering* del láser de ArF en su tercer orden de difracción, recogido en el espectro a una longitud de onda de 579.9 nm.

La fuerte congestión de transiciones vibro-rotacionales debida al carácter poliatómico del fotofragmento, junto a la resolución media con que se ha obtenido experimentalmente el espectro, confieren a éste un aspecto *continuo*. Sin embargo, es posible apreciar una estructura reproducible en los distintos experimentos en que se ha recogido la señal de fluorescencia. La *reproducibilidad* de los resultados experimentales en cuanto a la posición de los picos de emisión más pronunciados, junto a una adecuada *asignación* de algunos de ellos, ha permitido identificar la transición electrónica responsable del espectro de emisión de fluorescencia descrito. Sobre la asignación de dicho espectro, y las consecuencias dinámicas que de él se derivan, volveremos en el siguiente Capítulo.

Como una prueba más para confirmar la identificación realizada para el espectro experimental del sistema CH_2 ($b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$) mostrado en la Fig. 4.1, se ha procedido a la obtención de este mismo espectro de fluorescencia espontánea en la fotodisociación a 193 nm de un haz molecular de *cetena deuterada*. Las condiciones experimentales para la obtención de dicho espectro son las mismas que las utilizadas para la obtención del espectro del metileno no deuterado, y ya descritas con anterioridad. En este caso, la señal de fluorescencia ha resultado ser apreciablemente menos intensa que en el caso de la cetena no deuterada, tal y como se puede observar en la Fig. 4.2, donde por esa razón destaca más fuertemente la línea debida al *scattering* del láser de ArF (a 579.9 nm). En este espectro aparece una línea muy intensa a 743.8 nm. Esta línea es asignada al tercer orden de difracción de una transición del átomo de *carbono*, y será descrita posteriormente (Apartado 4.4).

La baja intensidad del espectro de fluorescencia tras la fotólisis del haz molecular de cetena deuterada no permite apreciar estructura reproducible en el mismo. Debido a ello, no se ha intentado hacer una asignación del espectro.

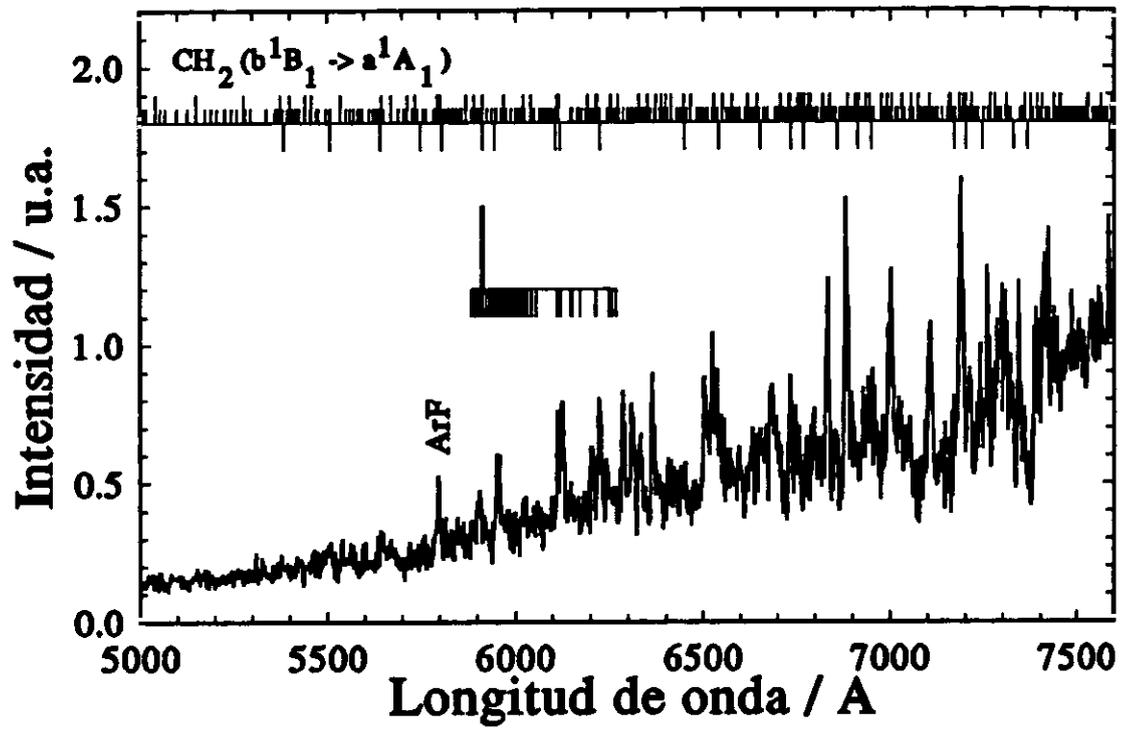
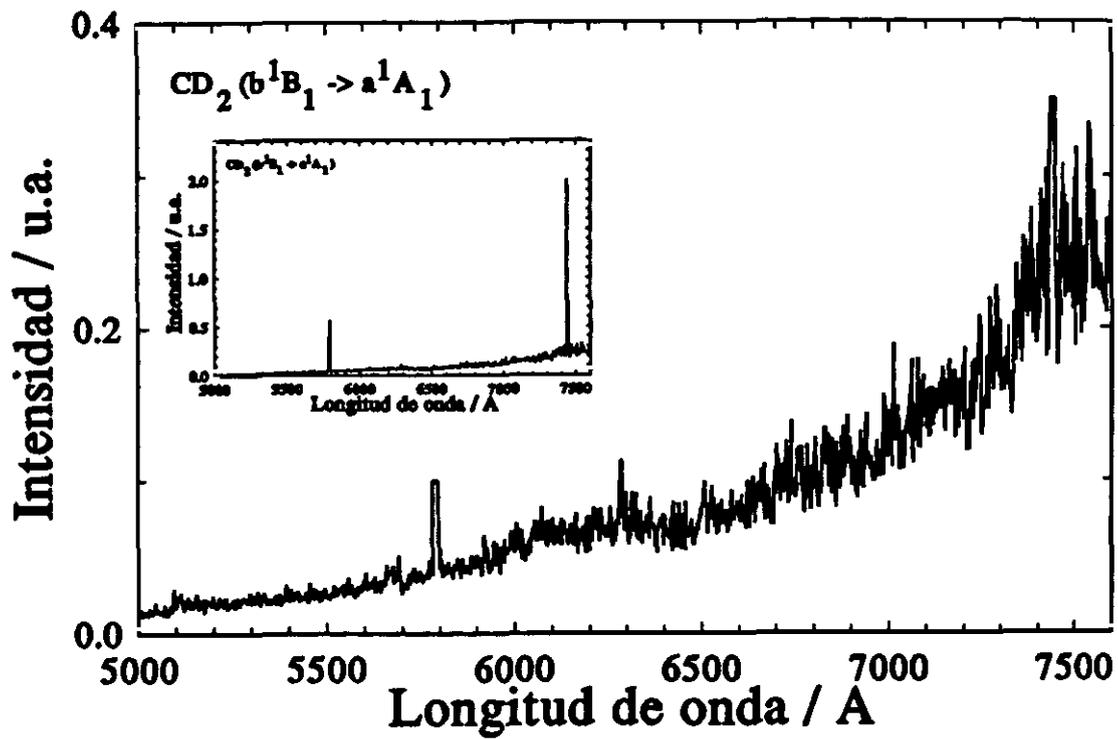


Fig. 4.1 Página anterior: Representación del espectro de fluorescencia del sistema CH_2 ($b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$), tras la fotólisis de cetena en un haz molecular a 193 nm, en la región espectral comprendida entre 500 y 760 nm. La asignación de las transiciones más importantes se detallará en la Sección 5.3.

Fig. 4.2 Página posterior: Representación del espectro de fluorescencia del sistema CD_2 ($b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$), tras la fotólisis de cetena deuterada en un haz molecular a 193 nm, en la región espectral comprendida entre 500 y 760 nm.



4.2.2. Dependencia de la fluorescencia del radical CH_2 ($\text{b}^1\text{B}_1 \rightarrow \text{a}^1\text{A}_1$) con la energía del láser.

En un proceso de *absorción multifotónica*, y en ausencia de etapas donde la absorción esté *saturada* (debido a intensidades de radiación muy altas en comparación con la densidad de moléculas), y en ausencia de efectos de saturación geométrica (alta focalización espacial de la radiación láser), la intensidad de la señal de fluorescencia ha de ser proporcional a la potencia n -sima de la intensidad del láser de excitación, donde n es el número de fotones absorbidos en el proceso. Si representamos gráficamente el logaritmo de la señal de fluorescencia en función del logaritmo de la intensidad de energía del láser de excitación, obtenemos una representación lineal. De esta forma, a partir de la *pendiente* de esta recta es posible obtener el *número de fotones implicados* en el proceso de absorción multifotónica.

Se ha estudiado la influencia que la energía del láser de fotodisociación tiene sobre el *rendimiento de formación* del metileno CH_2 en su estado electrónico singlete excitado b^1B_1 . Para ello, se ha recogido la fluorescencia espontánea atribuida a la desactivación radiativa de este estado al singlete fundamental a^1A_1 en función de la energía del láser de fotólisis.

Como ya se describió en la Sección 3.5.4 de esta *Memoria*, se representa gráficamente la intensidad de fluorescencia atribuida a la transición electrónica CH_2 ($\text{b}^1\text{B}_1 \rightarrow \text{a}^1\text{A}_1$) en función de la energía del láser de disociación.

La señal de fluorescencia observada tras la fotólisis del haz molecular de cetena a 193 nm (manteniendo el reservorio de cetena a una temperatura de -73 °C) se recoge en una dirección perpendicular a la del láser de ArF y la del haz molecular, y se elimina el *scattering* de la región espectral del ultravioleta (procedente principalmente del láser de ArF) con ayuda de un filtro de vidrio. Se dispersa la radiación que atraviesa el filtro con ayuda del monocromador de baja

resolución Bausch & Lomb descrito en la Sección 3.5.1 de esta *Memoria*, a una longitud de onda de 650 nm (región donde la señal de fluorescencia asignada al CH₂ es intensa), y con una ventana espectral de unos 45 nm (máxima apertura que proporciona el monocromador).

La señal luminosa dispersada por el monocromador es convertida en señal eléctrica con el fototubo (sistema experimental en la Sección 3.5.1). Esta señal se integra en el integrador boxcar, y se digitaliza y almacena en fichero. La energía del láser de fotodisociación se recoge una vez que la radiación láser ha atravesado la cámara de haces moleculares utilizando un detector piroeléctrico y se muestrea en el segundo integrador boxcar (más detalles en la Sección 3.6.1).

En este experimento se utilizó el láser de ArF IQFR-1; la energía inicial de unos 15 mJ cayó, en unos 1500 disparos a aproximadamente la décima parte de su valor inicial. Los datos experimentales se han ordenado en energías, y se han promediado los valores de cada cinco puntos, lo que minimiza los efectos del ruido experimental sobre las medidas. Estos valores se representan en la Fig. 4.3.

En dicha figura se representan gráficamente, en escala logarítmica, la intensidad de la señal de fluorescencia del sistema CH₂ (b¹B₁ → a¹A₁) en función de la energía del láser de fotodisociación de ArF. En dicha representación se observa la dependencia lineal con *pendiente igual a uno*, dentro de los errores experimentales. Este valor para la pendiente confirma que el fotofragmento emisor se forma en la fotodisociación de cetena por *absorción de un solo fotón* de 193 nm.

En la Fig. 4.7.b se muestra la intensidad de la señal de fluorescencia del sistema CH₂ (b¹B₁ → a¹A₁) en función de la energía de fotólisis, representación similar a la descrita en la Fig. 4.3, pero en un rango de energías mayores (hasta 70 mJ); en este caso, el experimento se ha llevado a cabo utilizando el láser de ArF MPB. El

resultado del ajuste es, dentro de los errores experimentales, el mismo que el descrito anteriormente.

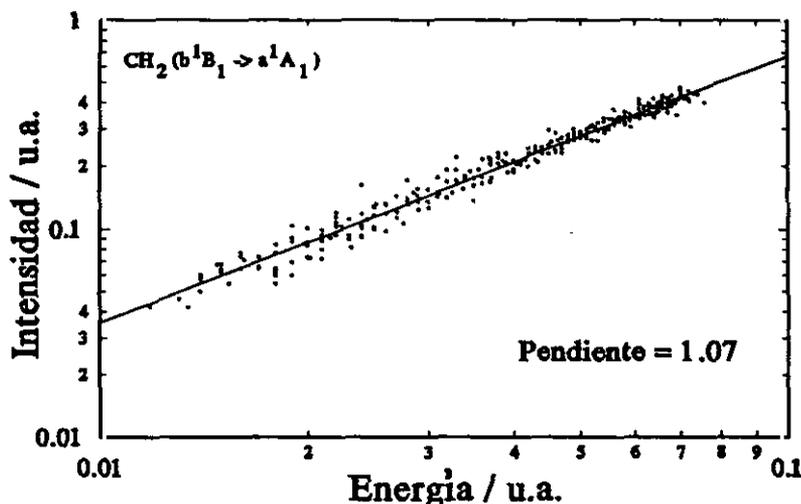


Fig. 4.3 Representación logarítmica de la dependencia de la intensidad de fluorescencia del sistema $\text{CH}_2 (b^1B_1 \rightarrow a^1A_1)$, en función de la energía del láser de disociación. La pendiente de la recta, cercana a uno, indica que se trata de un proceso debido a la absorción de un fotón.

4.2.3. Medidas con resolución temporal de la fluorescencia del radical $\text{CH}_2 (b^1B_1 \rightarrow a^1A_1)$.

El decaimiento temporal de la fluorescencia asignada a la transición electrónica $\text{CH}_2 (b^1B_1 \rightarrow a^1A_1)$ se ha registrado en diferentes regiones espectrales dentro del rango 500-760 nm (ver Fig. 4.1). Debido a lo poco intenso de esta fluorescencia, ha sido necesario, para aumentar la relación señal-ruido hasta un límite aceptable, recoger la señal de fluorescencia emitida en una región espectral amplia. Esto

hace que la señal recogida sea la contribución de múltiples transiciones vibro-rotacionales de esta transición electrónica.

La traza temporal que se representa en la Fig. 4.4.a representa el decaimiento temporal de la fluorescencia asignada al fragmento CH_2 en la transición electrónica $b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$. Está recogida en la región de 640 nm con ayuda de un filtro interferencial de anchura de banda de 10 nm (ver Tab. 3.5).

La fluorescencia seleccionada por el filtro interferencial pasa al fotomultiplicador Hamamatsu, y la señal eléctrica recogida se desarrolla sobre 50 Ω en el osciloscopio digital Tektronix 2430A (ver Sección 3.5.3). La cetena, a -84°C en el reservorio, se introduce en la cámara de haces supersónicos; puede estimarse que la presión de cetena en la región de interacción es de décimas de mTorr (Sección 3.4.3). La energía del láser de ArF de excitación en la realización de estos experimentos es de aproximadamente unos 6 mJ. Cada traza experimental es el resultado del promediado de 256 trazas.

La traza muestra un tiempo de subida igual o más rápido que el tiempo de subida del osciloscopio utilizado en la realización de los experimentos, y decae en varios microsegundos.

En la Fig. 4.4.b se muestra la porción de la traza seleccionada para el ajuste multiexponencial (líneas verticales en Fig. 4.4.a), mientras que la Fig. 4.4.c muestra el *logaritmo neperiano* de la señal. Esta figura muestra claramente la *imposibilidad* de ajustar esta traza temporal a *una sola* exponencial. Se ha ajustado la traza a una combinación lineal de dos exponenciales, lo que permite un ajuste satisfactorio. Los tiempos de vida obtenidos en el ajuste biexponencial son de $1.1 \pm 0.7 \mu\text{s}$ para la componente rápida, y de $5.9 \pm 0.8 \mu\text{s}$ para la componente que decae más lentamente. En la Fig. 4.4.d se muestran los *residuos* de la traza al ajustar a dos exponenciales con ayuda del programa de ajuste multiexponencial descrito en la Sección 3.7.2. Por último, las figuras Fig. 4.4.e y Fig. 4.4.f permiten concluir la *bondad* de este ajuste biexponencial. La componente larga

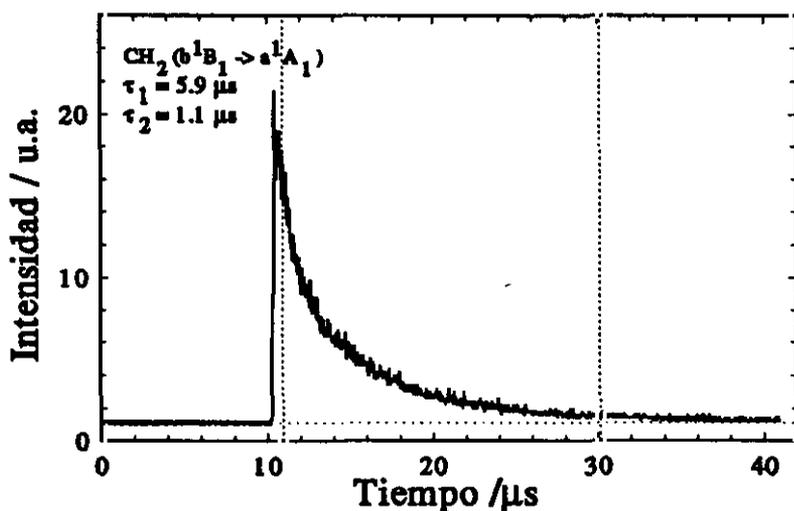
tiene una contribución en amplitud que es aproximadamente el doble de la componente que decae más rápidamente.

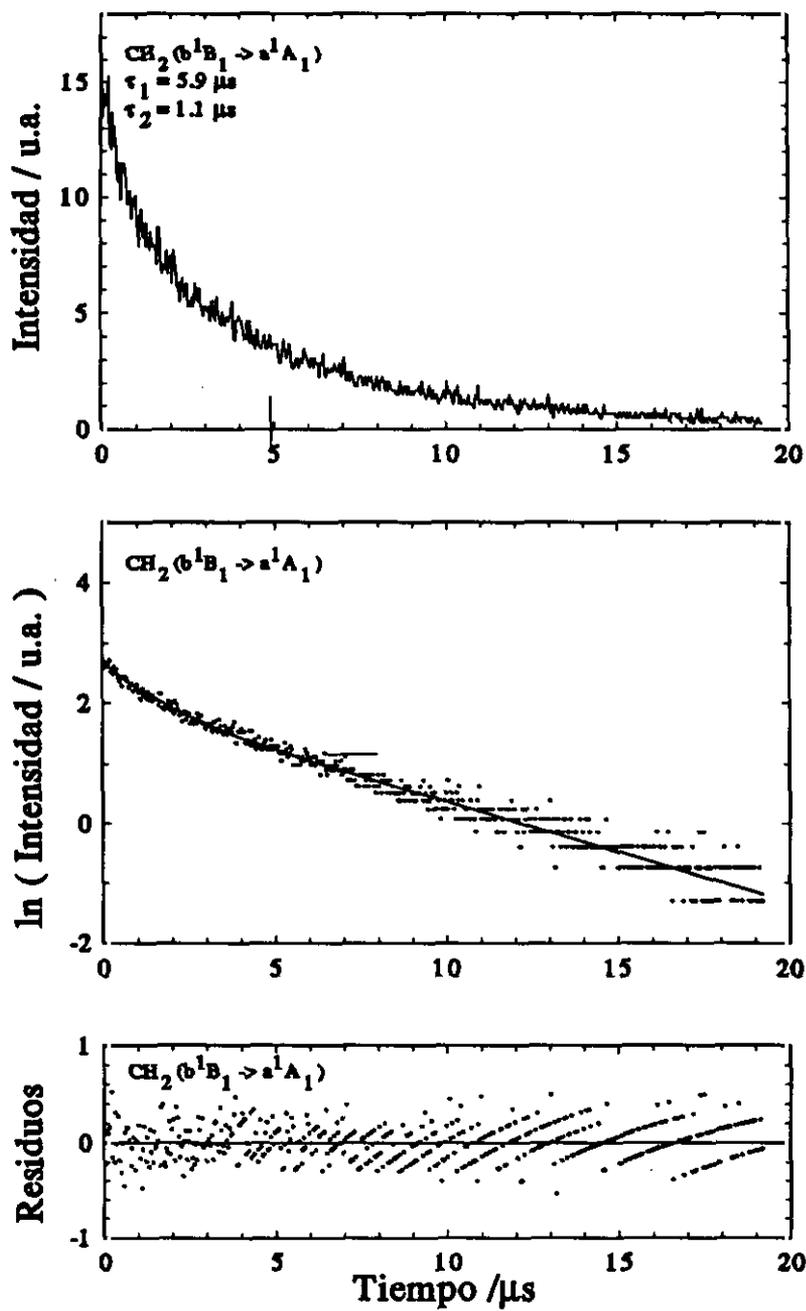
Se realizaron asimismo medidas de tiempos de vida con presiones de cetena en el reservorio correspondientes a *temperaturas* de baño distintas. En el rango de presiones de cetena en el depósito correspondientes a temperaturas de baño entre -94 y -73 °C, las variaciones observadas en los decaimientos temporales son muy pequeñas, y pueden considerarse no significativas dentro de los errores experimentales de medida. Tal y como se ha descrito en la literatura, a las presiones típicas en la cámara de haces moleculares (ver Sección 3.4.3), los tiempos de vida colisionales para el metileno b^1B_1 son unas cien veces mayores que los tiempos de vida radiativos, lo cual significa que las pequeñas variaciones de presión en la cámara ocurridas al variar la presión previa en el reservorio modifican sólo muy ligeramente los tiempos de vida que puedan medirse en la cámara.

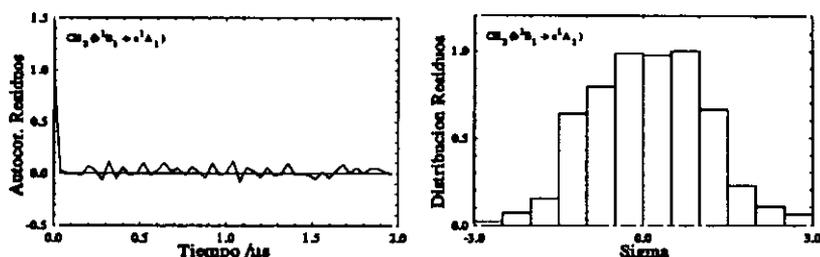
Se ha recogido también el decaimiento temporal de la fluorescencia emitida, en similares condiciones experimentales, pero en una región espectral más ancha (a 650 ± 45 nm, con ayuda del monocromador Bausch & Lomb). Todas las trazas han mostrado un comportamiento temporal similar, dentro de los errores experimentales.

Finalmente, se realizaron medidas del decaimiento de la fluorescencia centrada alrededor de 550 nm. En esta región espectral deben predominar las emisiones desde niveles del metileno b^1B_1 más altos en energía que los involucrados en las emisiones de regiones referidas anteriormente. Las trazas obtenidas tienen peor relación señal/ruido que en los casos descritos anteriormente, debido a la menor intensidad de fluorescencia en esta región espectral; los decaimientos temporales observados no presentan variaciones importantes respecto a los ya descritos; las trazas pueden ajustarse a dos exponenciales de tiempos de vida similares.

Fig. 4.4 a) Representación de la traza experimental del decaimiento de la fluorescencia del sistema CH_2 ($b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$) resuelta temporalmente. b) Porción de la traza seleccionada para el ajuste multiexponencial. c) Representación semilogarítmica de la porción seleccionada de la traza, donde se hace evidente la necesidad de ajustar la traza a más de una exponencial. La línea continua representa el mejor ajuste obtenido (a dos exponenciales). d) Representación de los residuos tras ajustar a dos exponenciales. e) Representación de la función de autocorrelación de los residuos, que muestra una rápida convergencia a cero, como debe corresponder a un buen ajuste. f) Representación de la distribución de los residuos alrededor del valor medio.







4.2.4. Espectroscopía inducida por láser del radical CH_2 ($a^1A_1 \rightarrow b^1B_1$).

En esta Sección se describirán los experimentos de *fluorescencia inducida por láser* diseñados y realizados con el objetivo de tratar de detectar la formación del estado CH_2 (a^1A_1), y en su caso, estudiar la *distribución de población* de los distintos niveles del estado electrónico CH_2 (a^1A_1) conectados radiativamente con el estado b^1B_1 por medio de transiciones asignadas y descritas en la literatura.

Previamente, se ha llevado a cabo un experimento de fluorescencia inducida por láser, tal y como se describe en la Sección 3.5.2, fotolizando el haz molecular de cetena a 308 nm (láser de XeCl). Este espectro de *LIF* ha sido observado y descrito con anterioridad en repetidas ocasiones (Petek 1987 a; Castillejo 1993), y nos permitirá estudiar las *condiciones experimentales* de detección adecuadas en el sistema, y permitirá una calibración precisa de la longitud de onda de emisión del láser de colorante.

El láser de colorante *barre* en longitudes de onda alrededor de 590 nm , excitando transiciones del sistema CH_2 a^1A_1 ($0,0,0$) \rightarrow b^1B_1 ($0,14,0$) (Danon 1978; Feldmann 1978 a; Ashfold 1980). La fluorescencia inducida que conduce al estado CH_2 a^1A_1 ($0,1,0$) tiene lugar alrededor de 641 nm (según la referencia Petek 1987 a, donde estas transiciones están listadas). (El espaciado entre sobretonos de

bending en los estados vibracionales bajos de este estado electrónico del metileno es aproximadamente de unos 1350 cm^{-1} .

En la Fig. 4.5 se representa gráficamente el espectro de fluorescencia inducida por láser del sistema CH_2 ($a^1A_1 \rightarrow b^1B_1$) a partir del metileno CH_2 (a^1A_1) formado en la fotodisociación de un haz molecular de cetena a 308 nm . La energía del láser de disociación (XeCl) durante el experimento fue de unos 3 mJ por pulso (proviene de la reflexión con ayuda de una ventana de cuarzo del haz de excímero que se dirige al bombeo del láser de colorante). La detección se ha realizado con ayuda del fotomultiplicador Hammamatsu. Dos filtros *cut-off*, a 520 y a 600 nm , y un filtro de paso interferencial centrado a 640 nm (Tab. 3.5) reducen el *scattering* de los láseres a tan solo unos 10 mV . La cetena se mantiene en el reservorio a una temperatura de $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Cada punto en el espectro *LIF*, entre 588.5 y 593.1 nm , y cada 0.003 nm , es el resultado del promedio de dos disparos. Como se aprecia claramente en dicha figura, la relación señal-fondo es bastante buena, lo que permite *probar* los estados vibro-rotacionales con menor población, o los conectados radiativamente con factores de fuerza de línea menores dentro de esta *ventana* espectral.

En esta misma figura se describe la *asignación* de las líneas rotacionales correspondientes a la transición CH_2 a^1A_1 ($0,0,0$) \rightarrow b^1B_1 ($0,14,0$) recogida en la literatura (Petek 1987 a). En este espectro *LIF* se excitan además otras líneas correspondientes a diferentes transiciones vibracionales. Tres de ellas, de mayor intensidad, a 16896.997 , 16888.121 y 16879.862 cm^{-1} no están asignadas; dos de ellas podrían quizá corresponder a las transiciones descritas por Green (1989) a 16877.60 cm^{-1} (banda $\Delta 5_{2u} \rightarrow 4_{1u}$) y a 16892.87 cm^{-1} (transición que llega a b^1B_1 ($1, 10^0, 0$)). Cuatro líneas más débiles, a 16877.515 , 16873.755 , 16870.872 y 16882.347 cm^{-1} no están asignadas, aunque Petek (1987 a) describe dos líneas a 16873.68 cm^{-1} (a^1A_1 ($0,1,0$) \rightarrow b^1B_1 ($0,16,0$), $3_{31} \rightarrow 2_{21}$), y a 16873.78 cm^{-1} (a^1A_1

4.2 Formación del CH_2 (b^1B_1 y a^1A_1). 189

$(0,1,0) \rightarrow b^1B_1$, $(0,16,0)$, $3_{30} \rightarrow 2_{20}$, que podrían corresponder a una de ellas.

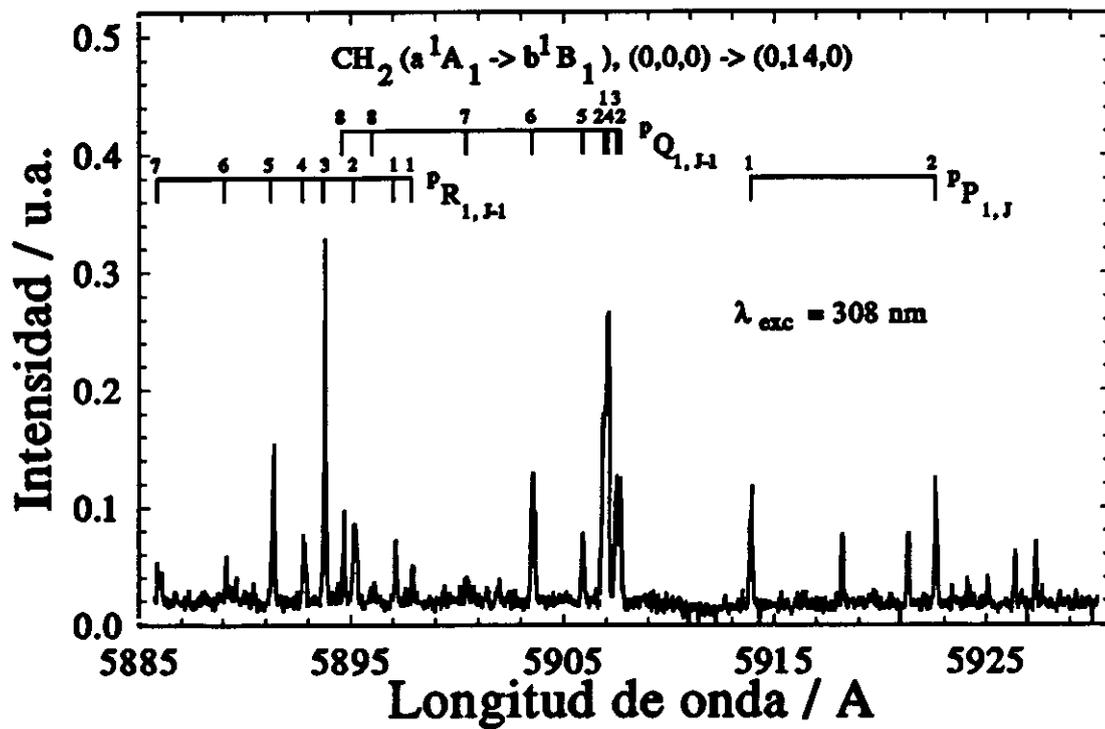


Fig. 4.5 Página anterior: Representación del espectro de fluorescencia inducida por láser del sistema CH_2 ($a^1A_1 \rightarrow b^1B_1$), tras la fotólisis de la cetena en un haz molecular a 308 nm, en la región espectral de prueba comprendida entre 588.5 y 593.1 nm.

Una vez fijadas de forma conveniente las *condiciones de excitación* láser, y las condiciones óptimas *de detección*, se aborda la realización de los espectros de fluorescencia inducida por láser a partir del estado electrónico CH_2 (a^1A_1) formado en la fotodisociación de cetena a 193 nm. En este caso, sin embargo, aparece una diferencia adicional importante respecto a los experimentos previos. Esta dificultad adicional consiste en la emisión de *fluorescencia espontánea* aparecida en la irradiación de cetena a 193 nm, y atribuida precisamente a la transición electrónica que estamos *probando* por fluorescencia inducida.

Esto implica que la señal de fluorescencia inducida que pueda generarse por excitación de transiciones específicas del sistema CH_2 ($a^1A_1 \rightarrow b^1B_1$) por el láser de colorante, estará superpuesta a la intensa fluorescencia espontánea directa, dificultando por tanto su observación experimental.

Se han ensayado condiciones experimentales diferentes que aumentaran la posibilidad de vislumbrar alguna señal de *LIF* superpuesta a la señal debida a fluorescencia directa del metileno.

Por un lado, se disparan los láseres de fotodisociación y de prueba con el mínimo intervalo temporal posible permitido por el "jitter" intrínseco al disparo del láser de colorante. Se sintoniza la longitud de onda de emisión del láser de colorante a una transición intensa del sistema CH_2 ($a^1A_1 \rightarrow b^1B_1$); en la mayor parte de los experimentos, se seleccionó la transición entre niveles vibro-rotacionales $(0,14,0) 4_{04} \rightarrow (0,0,0) 4_{14}$ (5907.066 Å). Con el objeto de minimizar la fluorescencia directa, la sección del haz láser de disociación se introduce en la cámara de haces sin focalizar, y se limita espacialmente mediante aperturas insertadas en su camino óptico, de forma que en la zona de interacción con el haz molecular,

la sección del haz láser tenga unos cuatro milímetros de diámetro. Se alinean los haces láser de manera que la región espacial *probada* por el colorante solape con la región espacial donde el láser de excímero disocia las moléculas del haz. La fluorescencia directa y la posible fluorescencia inducida por excitación selectiva del estado CH_2 (a^1A_1) detectadas por el fotomultiplicador se desarrollan sobre una resistencia de 1 M Ω , y se integran en el promediador *boxcar*, tratándose a continuación según se ha descrito en la Sección 3.5.2. La comparación entre las señales obtenidas cuando se excita sólo con el láser de fotodisociación, y las registradas con la colaboración de ambos láseres no presentan diferencias que puedan considerarse significativas, dentro de los errores experimentales.

En un segundo experimento, el objetivo fue tratar de separar temporalmente la contribución de la fluorescencia directa (que se reduce al diez por ciento de su valor inicial en sólo unos 10 μs) de la posible fluorescencia inducida por el láser de colorante. Para ello, la señal procedente del fotomultiplicador se desarrolla sobre una resistencia de 1 K Ω al introducirla en el osciloscopio digital Tektronix 2430A; dicha resistencia introduce un tiempo de respuesta comparable al tiempo de vida de la señal de fluorescencia. El disparo del láser de *prueba* se retrasa varios microsegundos (salvo el inevitable *jitter*) respecto al láser de fotólisis (entre cinco y veinte microsegundos). Las regiones espaciales de interacción entre el haz molecular y cada láser se ajustan teniendo en cuenta el retraso temporal entre el disparo de ambos láseres. Puesto que en un tiempo de varios microsegundos, y según se obtuvo en la Sección 3.4.3, el haz molecular *viaja* varios milímetros, es necesario que el láser de prueba *pase* por una región espacial desplazada esa distancia respecto al camino óptico del láser de fotólisis. Con los retrasos temporales entre los láseres ensayados, no pudo detectarse señal alguna que pudiera atribuirse a fluorescencia inducida con el disparo del segundo láser.

Con el objeto de estimar el intervalo de tiempo en que existe una población de la especie CH_2 (a^1A_1) en el haz molecular, suficiente

para ser detectada mediante *LIF* con el láser de prueba, se hicieron las medidas que se describen a continuación. Se fotodisocia el haz molecular de cetena con el láser de XeCl para asegurar la formación con alta eficiencia del estado a^1A_1 de la cetena; el láser de prueba fijado a 5906.904 Å se hace solapar espacialmente con el láser de excitación, y se registra la señal de fluorescencia inducida en la transición CH_2 a^1A_1 (0,0,0) 1_{11} - b^1B_1 (0,14,0) 1_{01} (libre además de emisión de fluorescencia espontánea directa, que no se produce en la fotodisociación a 308 nm); a continuación, se desplaza el haz láser de fotólisis en el sentido opuesto al del movimiento del haz molecular, y se registra la señal de fluorescencia inducida a distintas separaciones espaciales entre ambos láseres. Se obtiene así que la señal de *LIF* se reduce en un factor seis al pasar de tener solape espacial entre los láseres de fotólisis y prueba, a tener una separación entre los láseres de unos cuatro milímetros. Esto indica que, a pesar de la desaparición de moléculas en el estado a^1A_1 del metileno en el tiempo que transcurre hasta que se dispara el segundo láser, no obstante habría moléculas suficientes para dar una señal de fluorescencia inducida por láser detectable con el disparo del láser de colorante.

Se hicieron intentos de observar el estado a^1A_1 del metileno deuterado realizando experimentos similares a los anteriormente descritos, a partir de la fotólisis de cetena deuterada. A pesar de que la fluorescencia del fotofragmento CD_2 ($b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$) es menos intensa que la debida a la especie no deuterada, tampoco en este caso pudo detectarse la formación del estado a^1A_1 del metileno deuterado.

4.3. FORMACIÓN DEL RADICAL CH ($A^2\Delta$).

Como se ha establecido con anterioridad (Sonobe 1983; Luque 1992), tras la fotodisociación de la cetena a 193 nm es apreciable una fuerte fluorescencia visible. Un espectro de fluorescencia de baja resolución determina inequívocamente que el

fragmento responsable de dicha emisión es el radical *metilideno* CH (en sus estados electrónicos excitados $A^2\Delta$, $B^2\Sigma$ y $C^2\Sigma^+$).

En la presente Sección, se describirán las medidas experimentales realizadas sobre la fluorescencia asignada al fotofragmento CH en su transición electrónica $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ tras la fotólisis de cetena a 193 nm en un haz molecular. En primer lugar, se describirán las características de la emisión de fluorescencia de los sistemas CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$, $\Delta v = 0$), y CD ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$, $\Delta v = 0$) resuelta espectralmente; se trata con ello de obtener información que permita determinar las distribuciones rovibracionales nacientes de población con que se forma el fragmento CH ($A^2\Delta$) y CD ($A^2\Delta$), según el caso, en las condiciones del haz molecular de cetena enfriado. En segundo lugar, y con el objeto de obtener información acerca del orden del proceso multifotónico que da lugar a la formación de este estado electrónico del metilideno, se ha estudiado la dependencia de la señal de fluorescencia con la energía del láser de excitación. A continuación, se describirán las medidas resueltas en el tiempo de esta señal de fluorescencia.

Finalmente, se describirán varios experimentos con dos colores, en los que se ha tratado de detectar la posible participación de especies intermedias de larga vida, capaces de absorber un fotón de un segundo haz láser. Además, la modificación de la longitud de onda del segundo láser permitiría acotar la energía máxima que ha de estar disponible en los posibles fragmentos de larga vida procedentes de la fotodisociación primaria, para poder dar lugar a la formación del radical CH por absorción del segundo fotón.

4.3.1. Espectro de fluorescencia del radical CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$).

A continuación, se describirá el espectro obtenido para la emisión de fluorescencia espontánea del sistema CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$) obtenido tras la disociación a 193 nm de cetena.

Dicho espectro se ha registrado tal y como se señala en la Sección 3.5.1 de esta *Memoria*. La señal de fluorescencia procedente de la región de interacción entre haz molecular y láser de ArF se recoge en una dirección perpendicular a la de ambos haces con ayuda de una lente de cuarzo Spectrosil. El reservorio de cetena se mantiene a una temperatura de $-78\text{ }^\circ\text{C}$ con ayuda del barro adecuado; la energía del láser de fotodisociación se mantiene durante la realización de estos experimentos alrededor de 70 mJ por pulso. La señal de fluorescencia se colecta mediante una lente, y su imagen se forma en la rendija de entrada del monocromador Jarrell-Ash seleccionando rendijas de $40\text{ }\mu\text{m}$ (resolución de 0.064 nm). La radiación dispersada se detecta por el fotomultiplicador Hamamatsu. La señal, muestreada con el primer integrador *boxcar*, se digitaliza y almacena en fichero con ayuda de la unidad de control *MRA-II* ya descrita. Se toma además otra señal de fluorescencia, en la ventana opuesta de la cámara de haces moleculares, que sirva como *referencia* para corregir la señal de oscilaciones debidas a las variaciones de energía del láser de disparo a disparo (el proceso es de segundo orden, y por tanto la dependencia de la señal con la energía del láser es cuadrática). Esta señal de referencia se obtiene dispersando la fluorescencia que atraviesa la ventana opuesta de la cámara de haces al monocromador Bausch & Lomb. Éste selecciona una región espectral amplia, centrada alrededor del máximo de la banda de emisión de este sistema CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$, $\Delta v = 0$), a una longitud de onda de 430 nm, y con una resolución de unos 22 nm. La fluorescencia dispersada se convierte en señal eléctrica con el fotomultiplicador RCA 1P28. Para eliminar efectos del ruido electromagnético o térmico, se promedian veinte disparos para la obtención de cada punto experimental del espectro. El espectro se ha recogido en un rango 415-440 nm (cada 0.025 nm). El espectro se corrige finalmente por la curva experimental de respuesta del sistema de detección (Fig. 3.4). La Fig. 4.6.a muestra el espectro experimental obtenido tras la fotólisis de cetena, mientras que la Fig. 4.6.b muestra el espectro simulado con ayuda de los métodos

numéricos descritos en el Capítulo segundo de esta *Memoria*, y cuyos detalles se comentarán en la Sección 4.3.4.

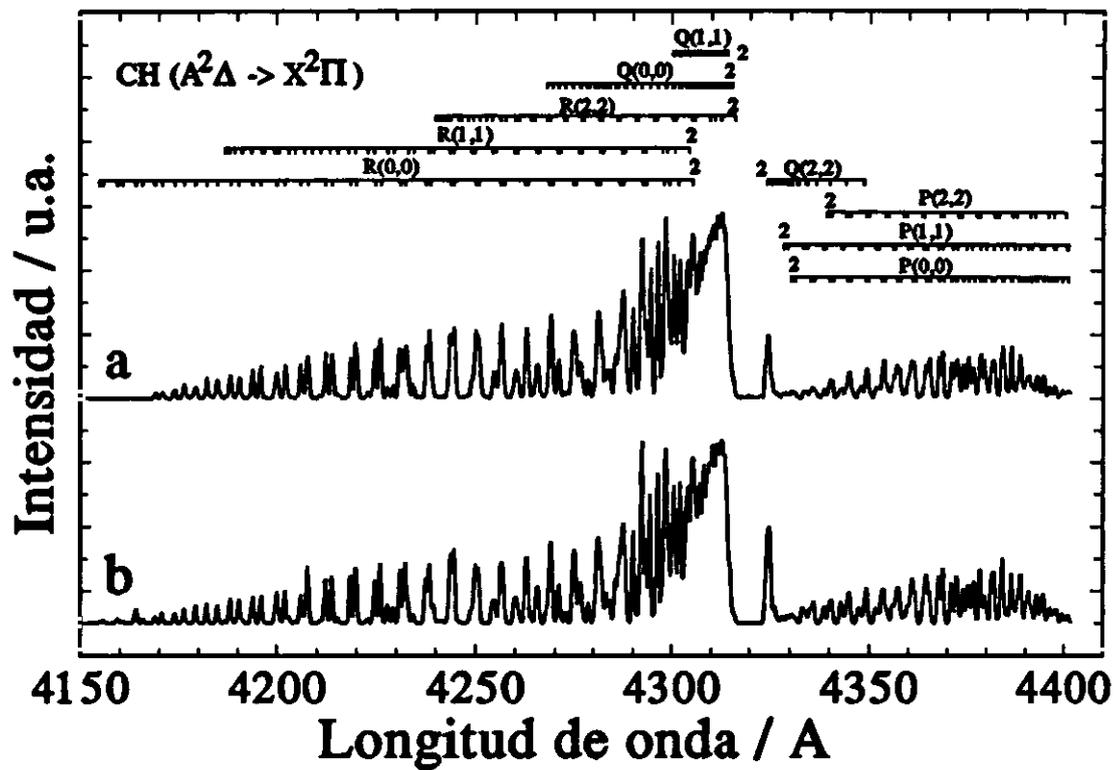


Fig. 4.6 a) Página anterior: Representación del espectro experimental de fluorescencia del sistema CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$), tras la fotólisis de cetena en un haz molecular a 193 nm, en la región espectral comprendida entre 415 y 441 nm. b) Espectro de fluorescencia simulado con el método descrito en el Capítulo 2.

4.3.2. Dependencia de la fluorescencia del radical CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$) con la energía del láser.

Para estudiar la influencia que la energía del láser de fotólisis tiene sobre el *rendimiento de formación* del radical CH en su estado electrónico excitado $A^2\Delta$, se procede a recoger la fluorescencia espontánea que produce este radical en su desactivación al estado electrónico fundamental CH ($X^2\Pi$) en función de la energía del láser de disociación. Para ello, y según se señaló en la Sección 3.5.4 de esta *Memoria*, se representa la señal de fluorescencia de la transición electrónica CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$), en función de la energía del láser.

La señal de fluorescencia obtenida tras la fotólisis a 193 nm del haz molecular de cetena (manteniendo el reservorio de cetena a una temperatura de $-78\text{ }^\circ\text{C}$) se introduce perpendicularmente a la dirección del haz láser de ArF y la del haz molecular en el monocromador *Jarrell-Ash* que la dispersa. Se selecciona en el monocromador una longitud de onda de 431.1 nm (cerca del máximo de la emisión) y una resolución nominal de 0.16 nm en el mismo, y la fluorescencia dispersada en el monocromador se detecta por el fototubo *Hammamatsu*. La señal eléctrica de salida se conduce al integrador *boxcar* que muestrea la señal, que una vez recogida y digitalizada por la unidad *MRA-II* se almacena en fichero. Por otro lado, la medida de la energía del láser de disociación es la recogida por el detector piroeléctrico Gentec ED-100. Esta señal se introduce en el segundo integrador *boxcar*.

La energía del láser de fotólisis se varía desactivando el sistema de circulación y purificación de gases del láser MPB (descrito

en la Sección 3.3.1.3), con lo que se consigue que la energía de salida del láser caiga suavemente hasta un tercio de la energía máxima (inicial) de disparo, que se sitúa en torno a los 70 mJ. Para el estudio de esta dependencia con la energía, se han recogido unos 2000 disparos que se han ordenado en forma creciente de energías, y se han promediado cada cinco puntos, los cuales se muestran en la Fig. 4.7.a.

En la Fig. 4.7.a se muestra, en representación logarítmica, la intensidad de la señal de fluorescencia del sistema CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$), en función de la energía del láser de disociación de ArF. A su lado, en la Fig. 4.7.b se muestra la intensidad de la señal de fluorescencia del sistema CH₂ ($b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$) en función de la energía de fotólisis, en un rango de energías mayor a la que se recogió ya en la Fig. 4.3. En este caso, se han recogido 6000 puntos, y se han promediado, como antes, cada cinco puntos una vez que estos se ordenan por orden creciente de energías del láser.

En dicha representación se observa que, dentro de los errores experimentales, la señal de fluorescencia del sistema CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$) depende cuadráticamente de la energía del láser de disociación. Esta dependencia permite confirmar que el CH ($A^2\Delta$) se forma en la disociación de la cetena por *absorción de dos fotones* de 193 nm. Asimismo, se confirma que bajo idénticas condiciones de presión de cetena en el reservorio, y condiciones de focalización y energía del láser de excitación semejantes, el estado CH₂ (b^1B_1) se forma en la disociación de cetena mediante absorción de un único fotón de 193 nm.

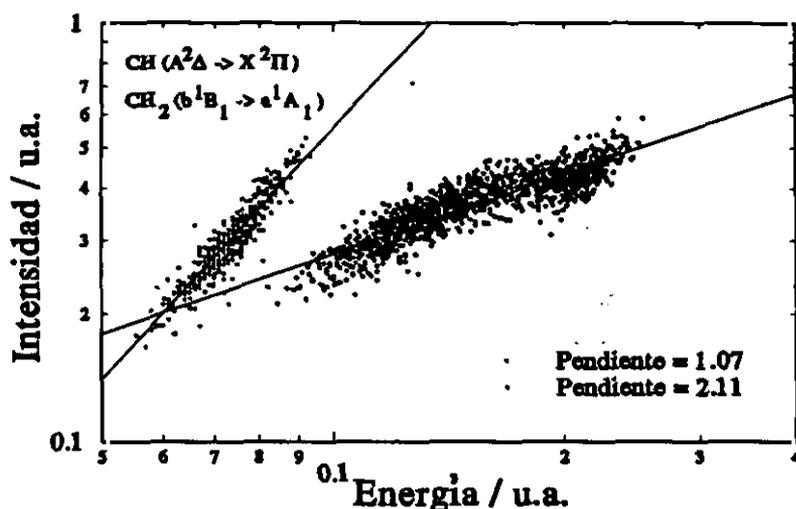


Fig. 4.7 a) Representación logarítmica de la dependencia de la intensidad de fluorescencia del sistema CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$), en función de la energía del láser de disociación. La pendiente de la recta, cercana a dos, indica que se trata de un proceso debido a la absorción de dos fotones. b) Representación logarítmica de la señal de fluorescencia del sistema CH₂ ($b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$), en función de la energía del láser de disociación. La pendiente de la recta, cercana a uno, indica que se trata de un proceso debido a la absorción de un fotón.

4.3.3. Medidas con resolución temporal de la fluorescencia del radical CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$).

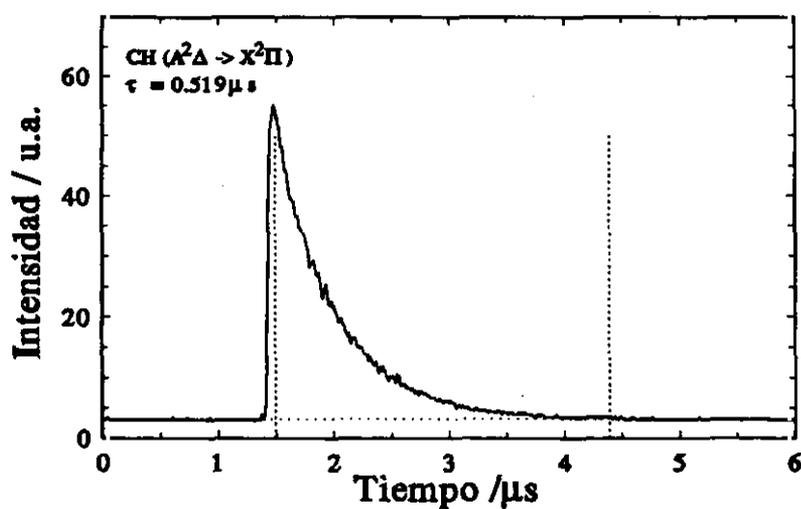
El decaimiento temporal de la fluorescencia debida a la transición electrónica CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$), se ha registrado a 430 nm, y con una ventana espectral de 45 nm. Para ello, la fluorescencia originada en la región de interacción entre el haz molecular de cetena y el láser de ArF se recoge en una dirección perpendicular a ambas y se introduce en el monocromador de baja resolución Bausch & Lomb (a 430 nm y con 6 mm de apertura en las rendijas). Se filtra además

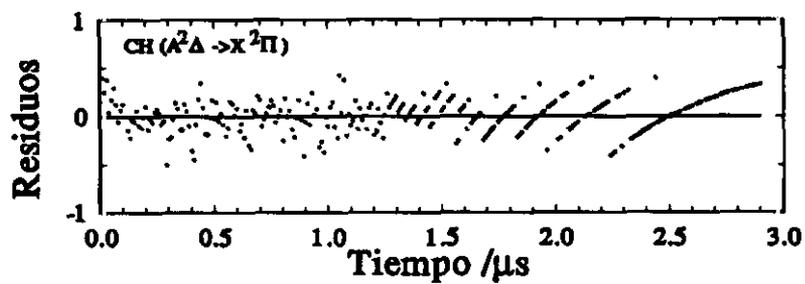
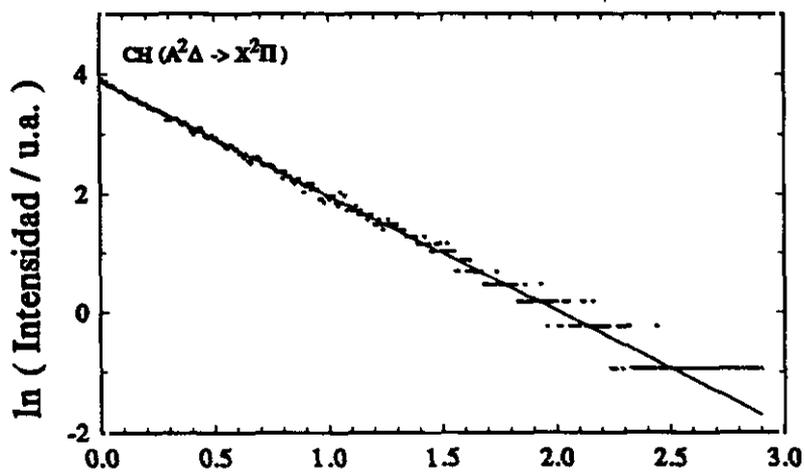
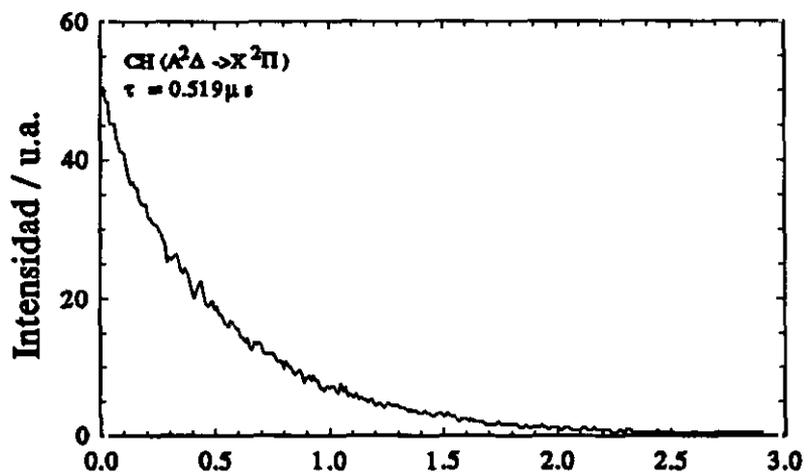
previamente el posible *scattering* procedente del láser de ArF con ayuda de un filtro de vidrio. La radiación filtrada pasa al fotomultiplicador Hammamatsu, y la señal eléctrica suministrada por el mismo se desarrolla en el osciloscopio digital Tektronix 2430A sobre una resistencia en paralelo de 50 Ω . Tras el promediado de 256 trazas, la resultante se transfiere al computador personal (ver Sección 3.5.3). La energía del láser de ArF en la zona de interacción es de unos 8 mJ por pulso. La temperatura del reservorio de cetena durante la realización de estos experimentos se mantuvo a -73 °C.

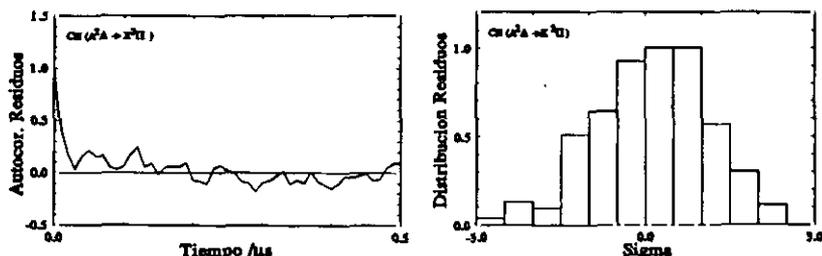
La traza temporal que se representa en la Fig. 4.8.a representa el decaimiento temporal de la fluorescencia del fotofragmento CH en la transición electrónica $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$. La Fig. 4.8.b muestra la porción de la traza seleccionada para el ajuste multiexponencial (líneas verticales en la Fig. 4.8.a). Su logaritmo neperiano, en la Fig. 4.8.c indica que el decaimiento es fácilmente ajustable a *una sola* exponencial. El ajuste satisfactorio arroja un tiempo de vida de unos 519 ns. La Fig. 4.8.d muestra la diferencia entre la traza experimental y el decaimiento exponencial puro. Las Fig. 4.8.e y Fig. 4.8.f muestran respectivamente la función de autocorrelación de los residuos y la distribución de los mismos alrededor del comportamiento monoexponencial.

El tiempo de vida obtenido en el ajuste, 519 ns, coincide, dentro de los errores experimentales, con los valores tabulados y descritos en la bibliografía. Un estudio teórico de estos tiempos de vida se recoge en Larsson 1983; determinaciones experimentales en Brzozowski 1976, y un estudio comparativo en Becker 1980, quien obtiene un tiempo de vida experimental de 537.5 ± 5 ns. Hay determinaciones con resolución rotacional donde debe haber efectos de predisociación para estados rotacionales con N altos.

Fig. 4.8 a) Representación de la traza experimental del decaimiento de la fluorescencia del sistema CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$) resuelta temporalmente. b) Porción de la traza seleccionada para el ajuste multiexponencial. c) Representación semilogarítmica de la porción seleccionada de la traza y mejor ajuste a una única exponencial (línea continua). d) Representación de los residuos tras ajustar a una exponencial. e) Representación de la función de autocorrelación de los residuos. f) Representación de la distribución de los residuos alrededor del valor medio.







4.3.4. Distribución de población ro-vibracional del radical CH ($A^2\Delta$).

En esta Sección se describirán las distribuciones de población vibro-rotacionales con que se forma el estado $A^2\Delta$ del *metilideno* en la disociación multifotónica de un haz molecular de cetena a 193 nm. Para la obtención de dichas distribuciones de población, se ha utilizado el algoritmo de cálculo descrito en el Capítulo Segundo de esta *Memoria*. Este método de cálculo se ha aplicado al espectro de fluorescencia del sistema CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$) presentado en la Sección 4.3.1 de esta *Memoria*.

Utilizando las constantes espectroscópicas recogidas en **Bernath 1991** (y corregidos los errores tipográficos según la referencia **Luque 1995**), y con ayuda de los programas de cálculo descritos en el Capítulo 2 de esta *Memoria*, se han calculado las *curvas de potencial RKR-V* para los estados $A^2\Delta$ y $X^2\Pi$.

A partir de estas curvas de energía potencial (debidamente extrapoladas a cortas y largas distancias), se han calculado los autovalores y autofunciones correspondientes, utilizando la rutina ya descrita y debida a *Cooley* (ver Sección 2.3), interrumpiendo el proceso de búsqueda de autovalores cuando la corrección entre energías consecutivas en el proceso de búsqueda iterativo de autovalores es menor que 0.001 cm^{-1} . Con estos autovalores es posible

calcular teóricamente las energías para las transiciones vibro-rotacionales; los valores obtenidos están en buen acuerdo con los valores experimentales utilizados en nuestros cálculos (con diferencias del 0.5 por mil para los niveles rotacionales bajos, que llegan a ser del 3 por mil en el caso de los niveles rotacionales más altos).

A pesar de buen acuerdo entre los valores proporcionados por el cálculo y las energías de las transiciones medidas experimentalmente y recogidas en la bibliografía, se han incluido en el cálculo éstas últimas, para minimizar la acumulación de errores. Los valores experimentales han sido tomados de **Bernath 1991**, **Bembenek 1990** y **Gerő 1941 b**.

Las funciones de onda calculadas han sido estudiadas con ayuda de los distintos tests descritos en 2.3.1, obteniendo como conclusión que las mismas describen adecuadamente los estados vibro-rotacionales calculados. Estas funciones de onda permiten además calcular los *factores de Franck-Condon*, que están en buen acuerdo con los descritos en la literatura (**Beenakker (1975)** utiliza para todos los factores de Franck-Condon el valor uno; **Garland (1985)** utiliza 0.992 para la banda (0,0) y 0.986 para la (1,1), valores obtenidos para un potencial tipo *Morse*; **Bembenek (1990)** calcula factores de Franck-Condon y *r-centroides*, pero sin resolución rotacional). Estos valores de Franck-Condon, calculados para cada transición vibro-rotacional, sí serán incluidos en nuestros cálculos.

Aunque los *r-centroides* para el sistema han sido también calculados con ayuda de las funciones de onda computadas, éstos no han sido utilizados en nuestros cálculos de simulación espectral, ya que no se dispone de valores adecuados para la dependencia lineal del *momento dipolar de transición* con la distancia internuclear (**Garland 1985**; **Luque 1995**), ni por supuesto de un función radial conocida.

La estructura de los dobletes-A en que se divide cada nivel rotacional se estudia, tanto para el estado electrónico fundamental, como para el primer estado electrónico excitado, en varios trabajos experimentales (**Bogey 1983**; **Nagata 1984**; **Brazier 1984**; **Ubachs**

1986). Los cuatro subniveles que aparecen de cada nivel rotacional N en *acoplo b de Hund*, debido tanto a *desdoblamiento hiperfino* como a *desdoblamiento tipo lambda*, han sido descritos por la misma curva de energía potencial RKR-V, y por tanto, los cuatro subniveles comparten funciones de onda espaciales. Por ello, los factores de Franck-Condon y r-centroides calculados para todas las transiciones entre distintos subniveles son comunes, y estas transiciones tan sólo se diferencian en nuestro cálculo, en la fuerza de línea rotacional y en longitud de onda.

Debido a la poca importancia de las *líneas satélite* ($\Delta J \neq \Delta N$), estas transiciones no se han incluido en los cálculos.

En cuanto a los *factores de Hönl-London* de línea rotacional, éstos han sido tomados del trabajo de Mulliken (1931), corregidos adecuadamente según la referencia Baas 1974 de errores tipográficos. Para este cálculo, se ha considerado que tanto el estado electrónico fundamental $X^2\Pi$ como el primer estado excitado $A^2\Delta$ obedecen ambos, y para todos los niveles rotacionales, el esquema *b* de *acoplo de Hund*. Formulaciones diferentes, que aceptan un acoplo intermedio entre los *casos a y b de Hund* para niveles rotacionales bajos, y *caso b* para niveles rotacionales altos han sido descritos en la bibliografía (Baas 1974; Beenakker 1975), pero la desviación respecto a nuestros resultados es mínima para la mayor parte de las transiciones (menor del uno por ciento). Esta diferencia aumenta, lógicamente, para las transiciones entre número rotacionales bajos, donde ésta llega a ser del orden del tres por ciento.

Una vez evaluados y recopilados de la literatura los datos necesarios para el cálculo, se aplica el método numérico de descomposición en valores singulares truncada al espectro de la secuencia de bandas $\Delta v = 0$ del radical CH mostrado en la Fig. 4.6. Los pasos sucesivos del cálculo han sido ya ampliamente descritos en el Capítulo Segundo de esta *Memoria*.

En primer lugar, se obtiene la descomposición en *valores singulares* de la matriz de los coeficientes obtenida con ayuda de todas

las cantidades evaluadas como se acaba de describir. La Fig. 4.9.a muestra los valores singulares obtenidos para el problema que nos ocupa, en escala semilogarítmica. Como se aprecia claramente, dicha representación muestra el comportamiento típico de *mal condicionamiento*.

En la misma representación (Fig. 4.9.b), se muestra el comportamiento del módulo de los *coeficientes de Fourier* (promediados de tres en tres).

Como se aprecia en la Fig. 4.9, por encima del valor singular 150, el decrecimiento de los valores singulares de la descomposición es mucho más rápido que el de la magnitud de los coeficientes de Fourier. La solución al problema ha de escogerse, por tanto, en la región por debajo de este valor singular. El círculo grande representa la solución escogida (punto a partir del cual se hacen cero el resto de valores singulares), con ayuda del criterio de la *curva-L*.

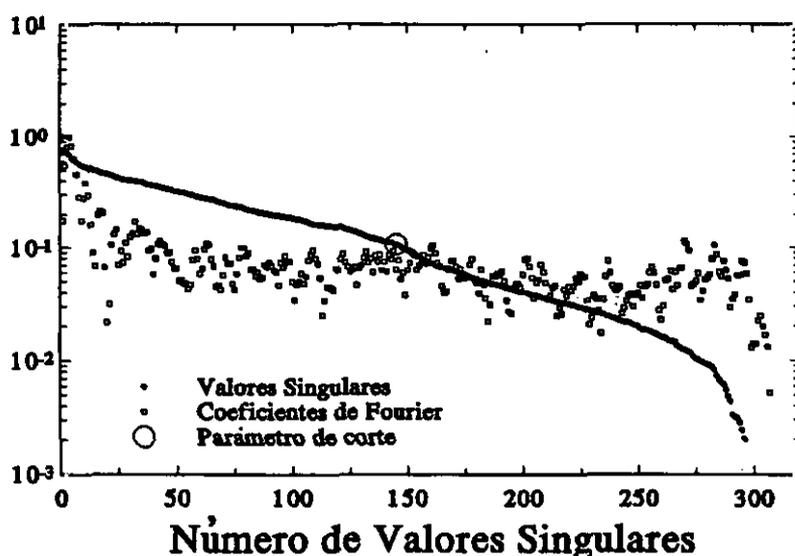


Fig. 4.9 a) Magnitud monótonamente decreciente de los valores singulares obtenidos en la descomposición en valores singulares del problema de cálculo de la distribución de población vibro-rotacional responsable del espectro de emisión de fluorescencia del radical CH ($A^1\Delta \rightarrow X^2\Pi$) tras la fotodisociación a 193 nm de un haz molecular de cetena. b) Comportamiento comparativo de los valores absolutos de los coeficientes de Fourier promediados (promedio de cada tres puntos). El centro del círculo representa el primer valor singular despreciado, elegido en la región donde se satisface la Condición de Picard Discreta.

En la Fig. 4.10 se representa en escala logarítmica la curva-L asociada a la solución al problema matemático planteado. La elección de una solución que *minimice*, dentro de lo posible, tanto la norma del vector de los residuos como la norma del vector solución, hace que tengamos confianza en que la solución computada es la *mejor* (más fiable) desde el punto de vista matemático.

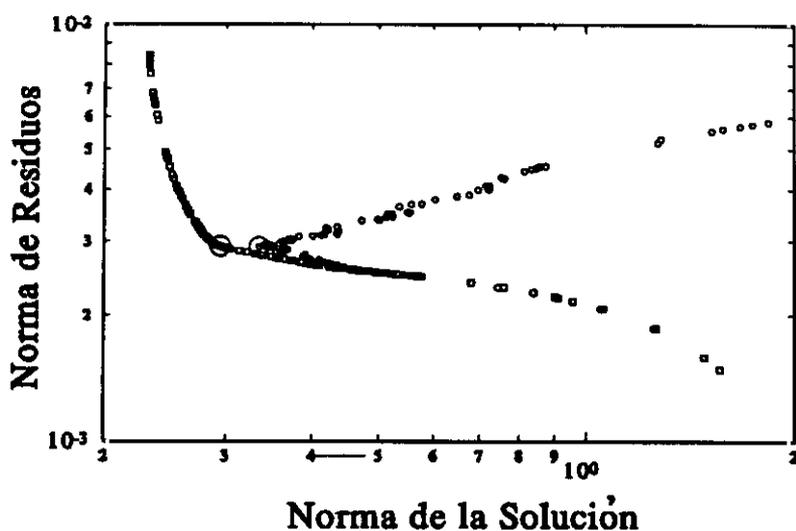


Fig. 4.10 Curva-L que representa la norma del vector de los residuos frente a la norma del vector solución para el problema de valores singulares de la Fig. 4.9. Cada punto corresponde a la elección de un parámetro de corte (número de valores singulares retenidos en el cálculo) diferente. Se representan dos curvas: una de ellas se calcula antes de hacer cero las poblaciones negativas obtenidas, y la otra se calcula después de anular dichas soluciones negativas, sin significado físico. Se señala la solución escogida para computar la distribución de población solución.

La Fig. 4.11 recoge la distribución *vibracional* de población para el fotofragmento CH ($A^2\Delta$) calculada con el método ya discutido. Por su parte, la Fig. 4.12 recoge la distribución de población *rotacional* para los estados vibracionales $v = 0$ (Fig. 4.12.a), $v = 1$ (Fig. 4.12.b), y $v = 2$ (Fig. 4.12.c). En todos los casos, se especifican las poblaciones de los subniveles spin-órbita y doblete- Λ separadamente, tal y como se obtienen en el cálculo.

Por otro lado, y a partir de estas distribuciones de población, se han calculado las temperaturas que proporcionan un mejor ajuste *Boltzmann* a las mismas, y las energías promedio (vibracional y

rotacional, según el caso) que proporcionen. Estos valores se recogen en la Tab. 4.1.

El espectro calculado para el sistema CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$) con las poblaciones dadas en las Fig. 4.11 y Fig. 4.12 se representa en la Fig. 4.6, junto al espectro experimental inicial.

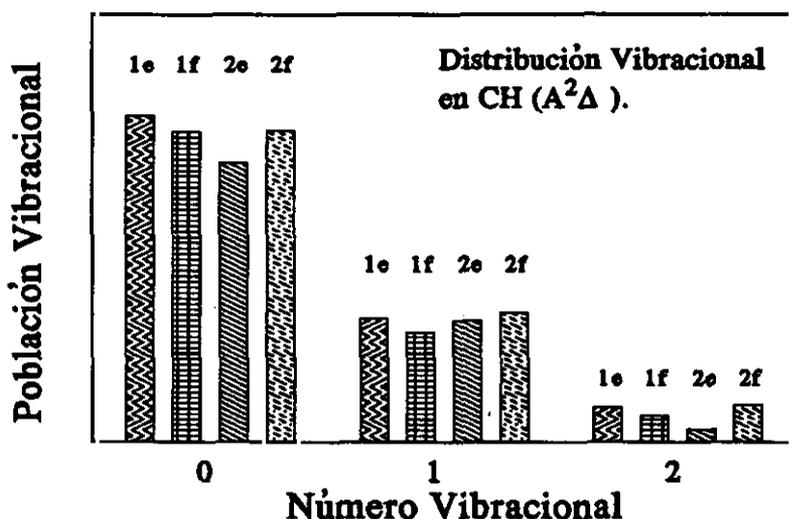
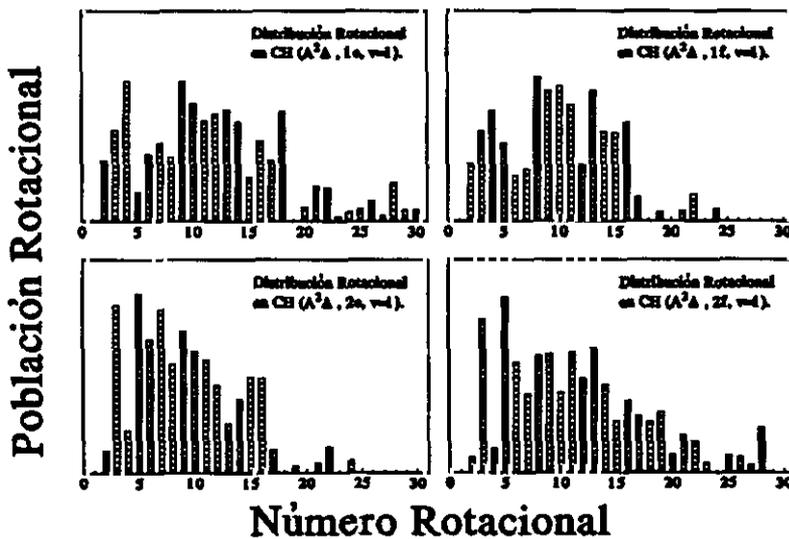
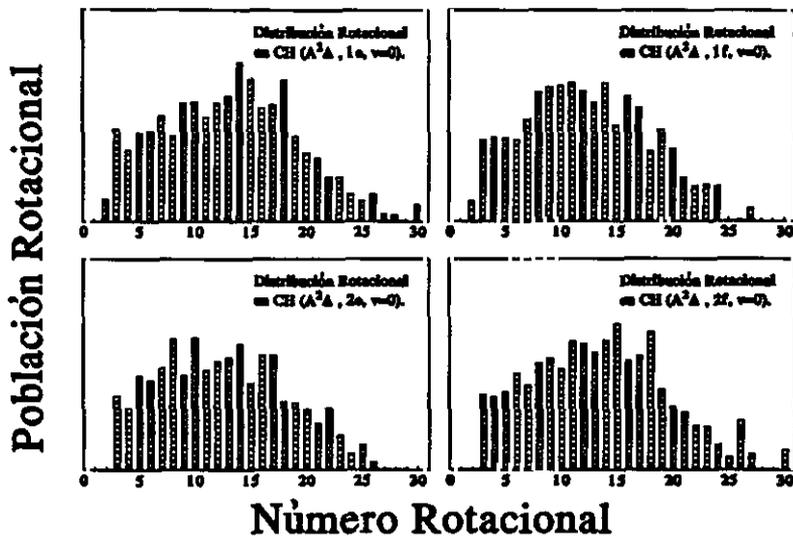
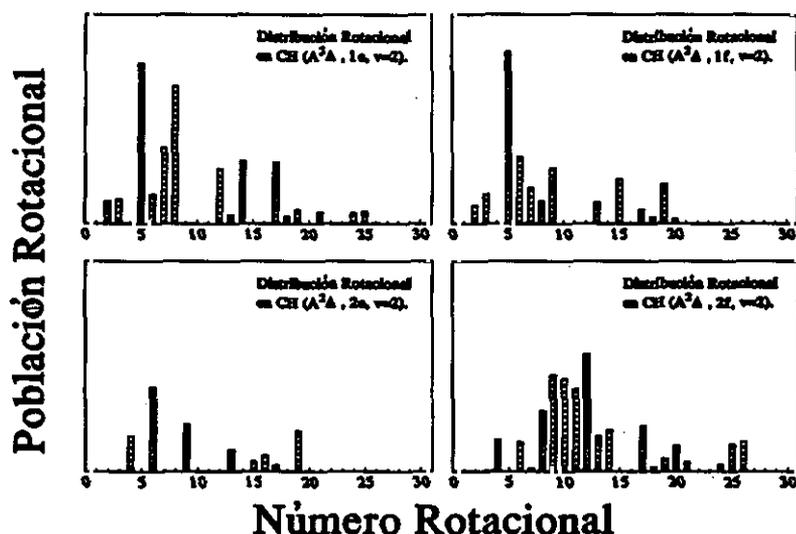


Fig. 4.11 Distribución vibracional de población calculada a partir del espectro experimental de la Fig. 4.6.a, con ayuda del Método de cálculo descrito en el Capítulo 2. Para los distintos niveles vibracionales, se señala la población total de los subniveles spin-órbita, y dobletes Λ separadamente.

Fig. 4.12 Páginas posteriores: Distribución rotacional de población calculada a partir del espectro experimental de la Fig. 4.6.a, con ayuda del Método de cálculo descrito en el Capítulo 2. Para los distintos niveles vibracionales, se señala la población total de los subniveles spin-órbita, y dobletes Λ separadamente: a) Distribución rotacional para $v = 0$. b) Distribución rotacional para $v = 1$. c) Distribución rotacional para $v = 2$.





4.3.5. Espectro de fluorescencia del radical CD ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$).

A continuación, se describirá el espectro obtenido para la emisión de fluorescencia espontánea del sistema CD ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$) obtenido tras la disociación a 193 nm de cetena deuterada.

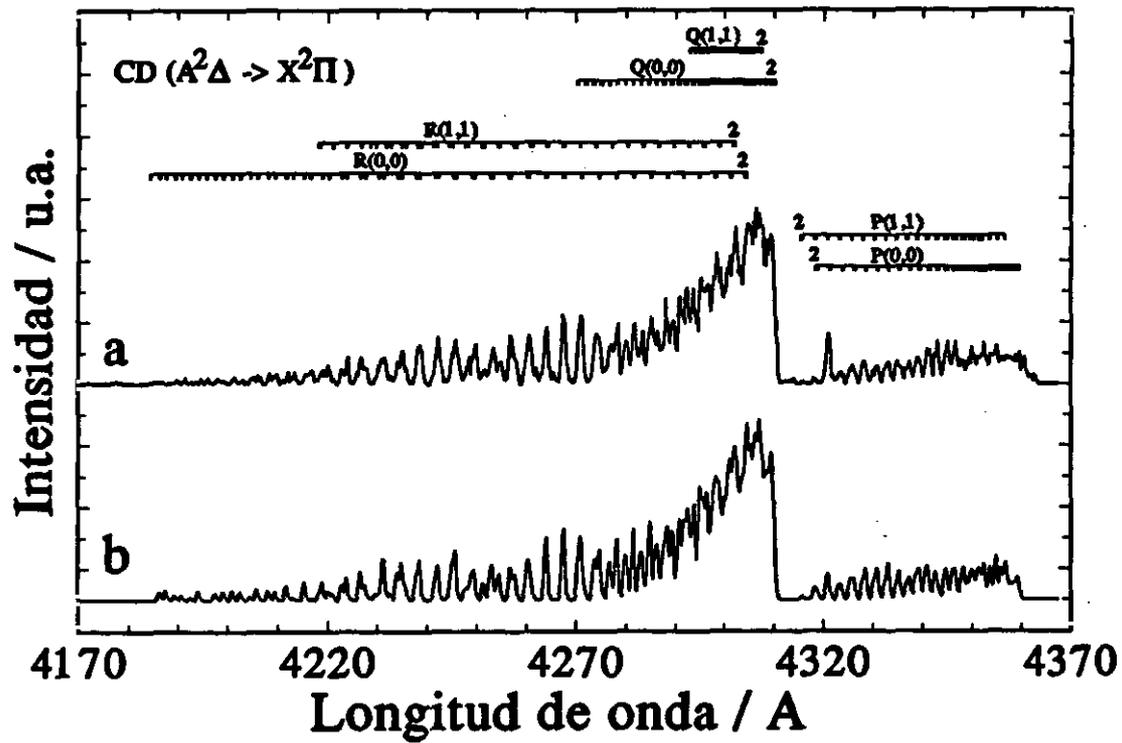
Las condiciones experimentales para la realización de estas medidas fueron las mismas que las ya reseñadas para la obtención del espectro del radical CH en el Apartado anterior. En este caso, sin embargo, el espectro se ha obtenido en el rango espectral comprendido entre 417 y 437 nm, habiendo sido registrado también cada 0.025 nm.

La Fig. 4.13.a muestra el espectro experimental de este sistema de bandas del CD, mientras que la Fig. 4.13.b muestra el espectro simulado con ayuda de los métodos numéricos descritos en el Capítulo Segundo de esta *Memoria*, y cuyos detalles se describirán en el Apartado 4.3.6.

Tab. 4.1 Temperaturas Boltzmann que mejor ajustan las distribuciones de población vibracional y rotacionales obtenidas para el radical CH ($A^2\Delta$) en la fotodisociación de un haz molecular de cetena a 193 nm, y descritas respectivamente en las Fig. 4.11 y Fig 4.12. Energías promedio obtenidas a partir de las mismas distribuciones de población.

CH ($A^2\Delta$)	Estados 1e	Estados 1f	Estados 2e	Estados 2f
Temp _{rot} (K), $v = 0$	4246	3606	3890	3965
E _{rot med} (cm ⁻¹), $v = 0$	3065	2692	2768	3153
Temp _{rot} (K), $v = 1$	3817	2741	2550	2665
E _{rot med} (cm ⁻¹), $v = 1$	2511	1738	1512	2329
Temp _{rot} (K), $v = 2$	3057	2280	1788	5693
E _{rot med} (cm ⁻¹), $v = 2$	1618	1277	1740	2420
Temp _{vib} (K)	3386	3089	2482	3578
E _{rot med} (cm ⁻¹)	2821	2373	2367	2873
E _{vib med} (cm ⁻¹)	2515	2426	2408	2591

Fig. 4.13 a) Página posterior: Representación del espectro experimental de fluorescencia del sistema CD ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$), tras la fotólisis de cetena deuterada en un haz molecular a 193 nm, en la región espectral comprendida entre 417 y 437 nm. b) Espectro de fluorescencia simulado con el método descrito en el Capítulo 2.



4.3.6. Distribución de población ro-vibracional del radical CD ($A^2\Delta$).

En esta Sección, se obtienen las distribuciones de población vibro-rotacional responsables del espectro experimental de fluorescencia del sistema de bandas del metilideno deuterado CD ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$) en su secuencia $\Delta v = 0$, presentado en la Fig. 4.13.

Para ello, se aplica el método de DVST descrito en el Capítulo 2, siguiéndose los mismos pasos que se han descrito para el cálculo de las poblaciones del radical no deuterado CH.

Los datos espectroscópicos sobre la transición CD ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$) son mucho más limitados que en el caso del CH. Las primeras asignaciones se deben a Shidei (1936), para algunas líneas rotacionales; estas transiciones fueron tabuladas más exhaustivamente por Gerő (1941 a), que tabula las bandas (0,0) y (1,1), llegando a medir transiciones vibro-rotacionales que involucran números rotacionales $N = 36$. Más recientemente, a partir de espectros LIF de alta resolución (Mc Donald 1990 b), se han reasignado algunas de las transiciones entre dobletes Λ para niveles rotacionales N bajos.

En los cálculos que se van a describir, se han utilizado las longitudes de onda de las transiciones dadas por Gerő (1941 a). Ante la inexistencia de datos publicados sobre la transición (2,2) en la bibliografía, hemos optado por no incluir en el cálculo dicha banda vibracional, ya que la utilización de datos calculados para las longitudes de onda podría haber introducido más errores en el cálculo que los que supone el desprecio de las transiciones de esta banda, que debido a la alta predisiociación que ofrece (Hesser 1970; Danielsson 1993), han de ser necesariamente poco intensas. En cualquier caso, su contribución sólo es apreciable en la rama Q, que se encuentra aislada de otras bandas, mientras que en las zonas donde solapa con otras bandas, su contribución a la intensidad total es muy pequeña.

A partir de las constantes espectroscópicas recogidas en Herzberg 1969, se han calculado curvas de potencial RKR-V para los

dos estados electrónicos involucrados en esta transición, con las rutinas de cálculo ya descritas con anterioridad. Al igual que en el caso del CH, estas curvas de energía potencial, debidamente extrapoladas, han permitido la evaluación de autovalores y autofunciones, con semejantes condiciones de cálculo que las descritas en la Sección anterior para el CH.

De esta forma, se han calculado *factores de Franck-Condon*, *factores de Hönl-London* (con la misma formulación que para el caso del CH), con semejante precisión (en los casos en que se han podido comparar los resultados obtenidos con los publicados en la literatura) que para el metilideno no deuterado. Con todos estos datos, ha sido posible abordar el cálculo de la distribución vibro-rotacional de población que origina el espectro experimental representado en la Fig. 4.13, tal y como se explicó en el Capítulo segundo de esta *Memoria*.

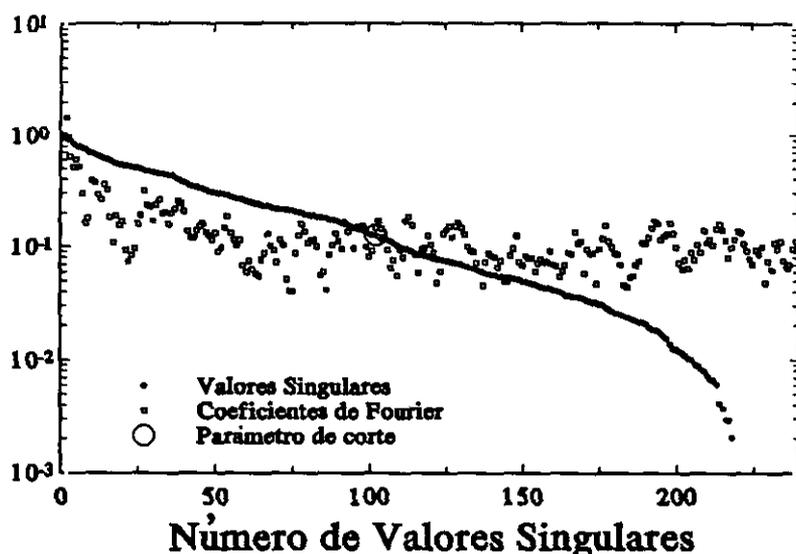


Fig. 4.14 a) Magnitud monótonamente decreciente de los valores singulares obtenidos en la descomposición en valores singulares del problema de cálculo de la distribución de población vibro-rotacional responsable del espectro de emisión de fluorescencia del radical CD ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$) tras la fotodisociación a 193 nm de un haz molecular de cetena deuterada. b) Comportamiento comparativo de los valores absolutos de los coeficientes de Fourier promediados (promedio de cada tres puntos). El centro del círculo representa el primer valor singular despreciado, elegido en la región donde se satisface la Condición de Picard Discreta.

Aplicando este método de cálculo de distribuciones de población vibro-rotacional, responsables de un espectro de emisión de fluorescencia dado, y al igual que se hizo en el Apartado anterior, se ha obtenido en primer lugar la descomposición de la matriz de los coeficientes en sus *valores singulares*. Estos se muestran en la Fig. 4.14.a.

En dicha representación, se comprueba el comportamiento cuasi-singular de los valores singulares, que decrecen suavemente en magnitud. A su lado, y en la Fig. 4.14.b, se pueden ver los

coeficientes de Fourier asociados al término independiente respecto a la *DVS*, promediando dichos coeficientes (en valor absoluto) cada tres puntos. Al igual que ocurrió con el cálculo para el radical CH, la *Condición de Picard Discreta* se cumple, pero en el límite. Siendo cierto que los valores singulares decrecen más lentamente que el promedio de los coeficientes de Fourier hasta llegar a un valor singular alrededor de cien, el *parámetro de corte* se escoge, como se muestra en la figura, dentro de esa zona. Sin embargo, se ha de reconocer en la figura, que los errores asociados al cálculo no serán despreciables, ya que el *parámetro de corte* se escoge precisamente en la región donde ambas curvas ya se cortan, y los valores singulares de la descomposición empiezan a caer a cero con una pendiente muy fuerte. Llegados a este punto, además, los coeficientes de Fourier alcanzan un valor más o menos constante, que representan una estimación de los errores en el cálculo, y que obliga por tanto a despreciar todos los valores singulares con magnitud menor que ese límite o cota de error.

La Fig. 4.15 por su parte, recoge en representación *log-log* la *curva-L* asociada al presente cálculo. Sobre la misma, se señala el punto tomado como "vértice" de la curva.

Al igual que decíamos en la Sección anterior, se ha de afirmar que las poblaciones obtenidas han de estar afectadas de un cierto nivel de error; sin embargo, tienen matemáticamente un sentido correcto. Por otro lado, el espectro que se puede calcular con ayuda de esta distribución vibro-rotacional de población, ajusta muy bien el espectro de entrada en el cálculo (el experimental), como se puede ver en la Fig. 4.13. En dicha figura, tan sólo puede apreciarse una diferencia notable, y es la falta en la simulación del pico junto a 432.1 nm, debido a las distintas transiciones *Q* de la banda (2,2), banda que no ha sido introducida en el cálculo, como ya se afirmó anteriormente.

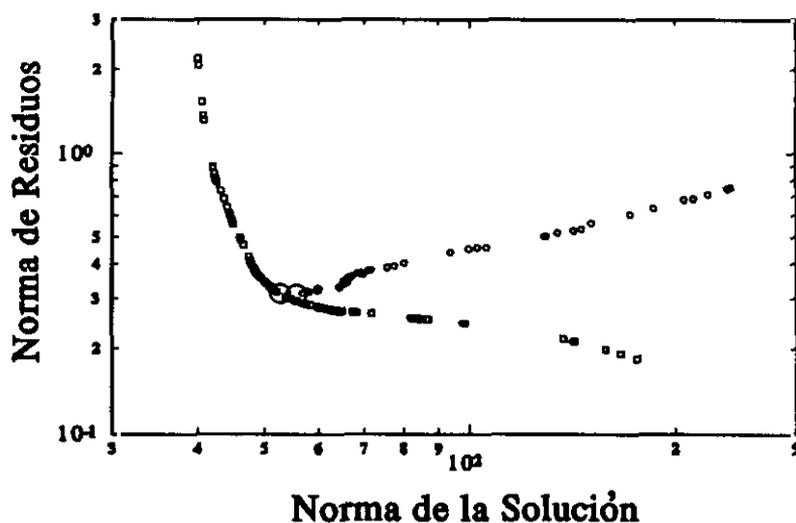


Fig. 4.15 Curva-L que representa la norma del vector de los residuos frente a la norma del vector solución para el problema de valores singulares de la Fig. 4.14. Cada punto corresponde a la elección de un parámetro de corte (número de valores singulares retenidos en el cálculo) diferente. Se representan dos curvas: una de ellas se calcula antes de hacer cero las poblaciones negativas obtenidas, y la otra se calcula después de anular dichas soluciones negativas, sin significado físico. Se señala la solución escogida para computar la distribución de población solución.

En la Fig. 4.16 se muestra la distribución vibracional de población para el fotofragmento CD ($A^2\Delta$) calculada. La Fig. 4.17 por su parte, recoge la distribución rotacional de población para los estados vibracionales $v = 0$ (Fig. 4.17.a), y $v = 1$ (Fig. 4.17.b). En todos los casos, se describen separadamente las poblaciones de los subniveles spin-órbita y de desdoblamiento- A .

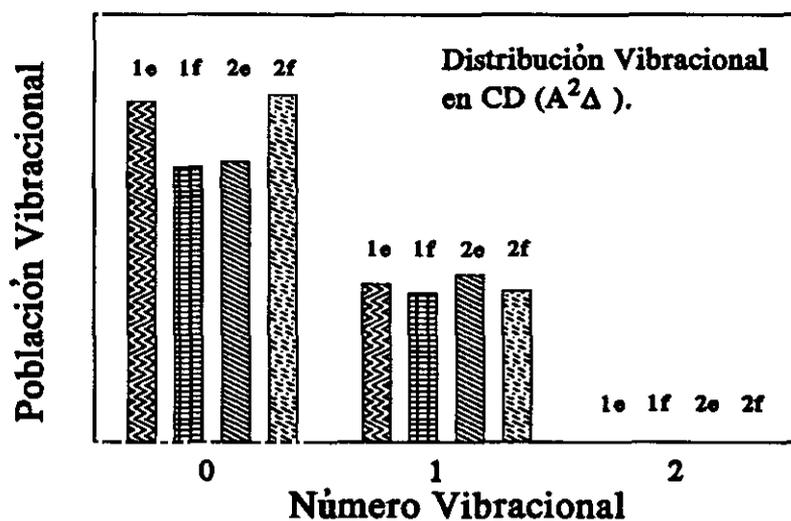


Fig. 4.16 Distribución vibracional de población calculada a partir del espectro experimental de la Fig. 4.13.a, con ayuda del Método de cálculo descrito en el Capítulo 2. Para los distintos niveles vibracionales, se señala la población total de los subniveles spin-órbita, y dobletes Λ separadamente.

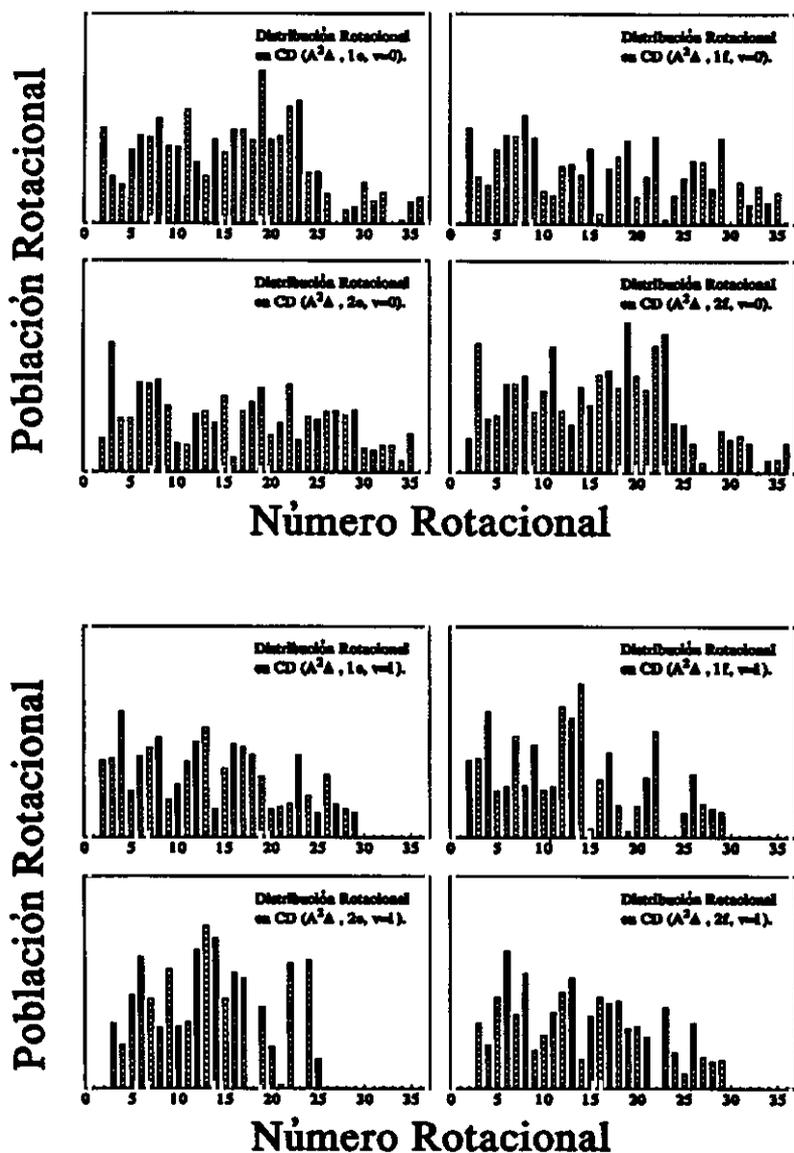


Fig. 4.17 Distribución rotacional de población calculada a partir del espectro experimental de la Fig. 4.13.a, con ayuda del Método de cálculo descrito en el Capítulo 2. Para los distintos niveles vibracionales, se señala la población total de los subniveles spin-órbita, y dobletes Λ separadamente: a) Distribución rotacional para $v = 0$. b) Distribución rotacional para $v = 1$.

A partir de estas distribuciones de población, se han calculado las temperaturas vibracional y rotacional que proporcionan el mejor ajuste *Boltzmann* a las distribuciones. Junto a ellas, se recogen las energías vibracional y rotacionales promedio calculadas a partir de las distribuciones de población obtenidas para el CD ($A^2\Delta$). Estos valores se resumen en la Tab. 4.2.

Tab. 4.2 Temperaturas Boltzmann que mejor ajustan las distribuciones de población vibracional y rotacionales obtenidas para el radical CD ($A^2\Delta$) en la fotodisociación de un haz molecular de cetena deuterada a 193 nm, y descritas respectivamente en las Fig. 4.16 y Fig 4.17. Energías promedio obtenidas a partir de las mismas distribuciones de población.

CD ($A^2\Delta$)	Estados 1e	Estados 1f	Estados 2e	Estados 2f
Temp _{rot} (K), $v = 0$	3693	4189	4739	3998
E _{rot med} (cm ⁻¹), $v = 0$	2449	2735	2781	2511
Temp _{rot} (K), $v = 1$	3112	3131	2811	3329
E _{rot med} (cm ⁻¹), $v = 1$	1824	1701	1635	1895
Temp _{rot} (K), $v = 2$	-	-	-	-
E _{rot med} (cm ⁻¹), $v = 2$	-	-	-	-
Temp _{vib} (K)	3757	4707	5596	3481
E _{rot med} (cm ⁻¹)	2253	2375	2355	2326
E _{vib med} (cm ⁻¹)	1716	1788	1835	1689

4.3.7. Formación del radical CH ($A^2\Delta$). Experimentos con dos láseres.

Los experimentos que se describen a continuación se han realizado con el objeto de obtener información acerca de las posibles especies originadas en la fotodisociación de cetena con un fotón de

193 nm, y que pudieran estar involucradas en la formación del radical CH ($A^2\Delta$) por absorción de un segundo fotón.

El experimento es del tipo *fotólisis-prueba*, realizado con la fotodisociación de cetena en el haz molecular a 193 nm, y *probando* posteriormente los posibles fragmentos formados en la fotodisociación con el primer fotón del láser de ArF con un segundo láser de excímero (de banda ancha). Se seleccionan condiciones experimentales apropiadas para la supresión de los posibles procesos de absorción multifotónica generados por el láser de prueba, comprobándose que, en ausencia de láser de ArF, no hay emisión de fotofragmentos.

En primer lugar, se dispara el láser de ArF (MPB, energía alrededor de 75 mJ por pulso). Varios microsegundos después, y una vez que la emisión de fluorescencia debida al sistema CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$) ha desaparecido, se dispara el láser de *prueba* (el segundo láser de excímero). Se han ensayado diferentes longitudes de onda de *prueba* para el excímero que se dispara en segundo lugar. En diferentes experimentos, el láser de excímero de *prueba* ha sido el de XeCl (a 308 nm, energía alrededor de 40 mJ por pulso), el de KrF (a 248 nm, energía alrededor de 100 mJ por pulso), y el de KrCl (a 222 nm, energía de alrededor de 2 mJ por pulso).

Los tamaños de los dos haces en la zona de interacción son suficientemente grandes (varios milímetros de anchura) en la dirección de la expansión supersónica, de tal forma que si el haz molecular se desplaza varios milímetros (Sección 3.4.3) en el tiempo que tarda en dispararse el láser de prueba (*jitter* de varios microsegundos), es seguro el solape espacial entre el láser de prueba y los fragmentos de la fotodisociación.

Cuando el láser de excímero de prueba es el KrCl, con el objeto de acoplar la mayor parte del haz en el interior de la cámara, el haz se focaliza con la ayuda de lentes. En este caso, los haces de disociación y prueba se separan espacialmente en el interior de la cámara para tener en cuenta los retrasos temporales entre ambos láseres.

En el resto de los casos, los dos láseres se introducen copropagándose en la cámara de haces moleculares, utilizando para ello prismas de cuarzo Spectrosil y espejos dieléctricos adecuados (como se ha descrito en la Sección 3.3.3).

La cetena se mantiene en el reservorio a una temperatura constante de $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, y en algunos casos, la expansión se ha desarrollado diluyendo la cetena en He como gas portador (1.5 atm de He burbujeando en el reservorio de cetena).

El sistema de detección está formado por el monocromador de baja resolución Bausch & Lomb a 431 nm, y con su apertura máxima (45 nm de resolución), y el fotomultiplicador Hamamatsu.

La señal eléctrica recogida se ha desarrollado en el osciloscopio digital Tektronix 2430A acoplado a una resistencia de carga de $50\ \Omega$ en paralelo. El osciloscopio se dispara externamente bien con el láser de fotodisociación (MPB), o bien con el láser de prueba (láseres IQFR en tándem). Cuando se dispara con el láser de ArF, se observa una traza temporal para el decaimiento de la fluorescencia del sistema CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$), similar a la recogida en la Fig. 4.8.a. Montada sobre esta señal debería observarse un aumento de la fluorescencia en el instante en que el láser de prueba se dispara, en el caso de que la absorción de radiación de este segundo láser produjera CH ($A^2\Delta$). Esto será así sólo en el caso de que existan fragmentos de larga vida (varios microsegundos, tiempo en que se dispara el láser de prueba) procedentes de la disociación a 193 nm, y que tengan transiciones resonantes dentro de la anchura espectral del láser de prueba. En este caso, puede producirse la absorción de un fotón de este segundo láser a un estado de energía del fragmento superior al límite termodinámico para la producción de CH ($A^2\Delta$). En este caso, a la señal del CH ($A^2\Delta$) producida por el primer láser, se superpondría una segunda señal de fluorescencia.

Esto debería observarse igualmente cuando se dispara el osciloscopio digital con una señal procedente del láser de prueba. Así lo hemos hecho nosotros, para poder promediar varias trazas y reducir

de esa forma el ruido que acompaña al disparo del segundo láser. Este promedio debería permitir observar un aumento en la señal con el disparo del segundo láser, a pesar de la dificultad asociada debida al *jitter* de varios microsegundos entre el disparo de ambos láseres (*jitter* que fue descrito en el capítulo anterior).

Sin embargo, no se ha obtenido ningún resultado satisfactorio. Ha sido imposible detectar un aumento de la señal de fluorescencia en el instante en que se dispara el segundo láser de excímero que sea mayor que el ruido experimental asociado al disparo del láser de prueba IQFR. Sobre las consecuencias dinámicas que se siguen de este experimento *negativo* volveremos en el próximo Capítulo.

4.4. FORMACIÓN DEL ESTADO ATÓMICO C ($2p^2\ ^1D_2$).

En la fotólisis de un haz molecular de cetena deuterada con láser de ArF, y como ya se indicó en el Apartado 4.2.1, se forma el estado $2p^2\ ^1D_2$ del átomo de carbono. Este estado atómico tiene una transición resonante a 193.091 nm (longitud de onda que se encuentra dentro del ancho de banda del láser de ArF), y por ello, este estado atómico absorbe un nuevo fotón del láser, lo que excita el átomo al estado $2p3s\ ^1P_1^o$. Posteriormente, este estado emite radiación al estado atómico C $2p^2\ ^1S_0$ (transición con longitud de onda de 247.931 nm, según se recoge en Radzig 1985), detectándose ésta en tercer orden de difracción a 743.8 nm (transición visible de forma apreciable en el espectro de fluorescencia de la Fig. 4.2).

Esta asignación se ha *confirmado* realizando un corto barrido entre 247.5 y 248.5 nm, obteniendo esta emisión en *primer orden*. Para ello, se ha utilizado el monocromador Jarrell-Ash, seleccionando una resolución de 0.64 nm y un paso en el barrido de 0.025 nm; la radiación dispersada se detecta con ayuda del fotomultiplicador Hamamatsu. La energía del láser de ArF de fotólisis es de unos 60 mJ por pulso, y se realiza un promedio de veinte puntos.

En la fotodisociación de cetena no deuterada en idénticas condiciones, se ha observado también dicha emisión atómica del carbono, pero con una intensidad considerablemente menor. Ello hace que en tercer orden de difracción, al ser además más intensa la emisión del metileno que la debida al metileno deuterado, esta emisión atómica no sea tan destacada como en el caso de la fotólisis de la cetena deuterada.

4.5. BÚSQUEDA DEL OH ($X^2\Pi$).

Se ha realizado asimismo un experimento con dos láseres, de tipo *fotólisis-prueba*, con el fin de obtener información acerca de la hipotética formación del OH en la fotodisociación de cetena tras la absorción de un fotón del láser de ArF. Fotolizando el haz molecular de cetena a 193 nm, se *prueba* con el láser de XeCl (a 308 nm) en un instante posterior la existencia del estado electrónico fundamental del OH ($A^2\Sigma^+$), que se encuentra a unos 32684 cm^{-1} por encima del estado electrónico fundamental (Radzig 1985). La ancha banda del láser de excímero de prueba garantiza la existencia de transiciones resonantes dentro del perfil espectral del láser. Varios microsegundos después del disparo del láser de ArF (MPB, energía por pulso de 50 mJ), se dispara el láser de prueba. El haz láser de ArF se conduce a la cámara de haces moleculares sin focalizar, para reducir los procesos bifotónicos que pudieran competir con el proceso monofotónico que conduce a la formación del OH ($X^2\Pi$). La fracción del haz del láser de XeCl reflejada por una ventana de cuarzo Spectrosil se focaliza con un sistema de dos lentes (de cuarzo Spectrosil, de distancias focales 2m y 1m), con el fin de probar en una región espacial pequeña del haz molecular. Se ha asegurado el solape espacial entre el láser de prueba y los fragmentos de la disociación (que se mueven varios milímetros en el tiempo que se retrasa el láser de prueba, incluyendo el *jitter*, tal y como se describe en la Sección 3.4.3).

La cetena, a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ en el reservorio, se introduce en la cámara de haces. La posible emisión del OH (Chowdhury 1994) se observa con el monocromador de baja resolución Bausch & Lomb a 343 nm (29155 cm^{-1}), con 45 nm de resolución, y el fototubo Hammamatsu. La señal recogida se desarrolla en el osciloscopio digital Tektronix 2430A con resistencias de $50\ \Omega$ y $1\text{ k}\Omega$ (promediando treinta y dos disparos, y disparando el osciloscopio externamente en el momento en que se dispara el láser de prueba).

Sin embargo, no se ha obtenido ninguna señal de fluorescencia que pudiese atribuirse a la emisión del OH ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$).

4.6. COMPARACIÓN DE LAS DISTINTAS EMISIONES.

Tab. 4.3 Comparación entre las señales de fluorescencia relativas (ya corregidas por la respuesta espectral del sistema de detección) de cada sistema de emisión detectado tras la fotólisis a 193 nm de un haz molecular de cetena. Los tiempos de vida señalados sólo muestran el orden de magnitud de los mismos, y han sido tomados de García-Moreno 1993 b para el CH_2 , de Becker 1980 para el CH (A-X), y de Brzozowski 1976 para el CH (B-X) y (C-X). El dato para el C está tomado de Radzig 1985.

Sistema de emisión	Longitud de onda	Tiempo de vida	Señal relativa	
			No focal.	Focal.
CH_2 ($b^1B_1 - a^1A_1$)	650.2 nm	$7\ \mu\text{s}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$
CH ($A^2\Delta - X^2\Pi$)	431.1 nm	537 ns	1	1
CH ($B^2\Sigma^- - X^2\Pi$)	387.6 nm	350 ns	$6 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$
CH ($C^2\Sigma^+ - X^2\Pi$)	314.6 nm	15 ns	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$
C ($2p3s\ ^1P_1^o - 2p^2\ ^1S_0$)	247.9 nm	2.9 ns	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$

Para comparar la *importancia relativa* de los distintos sistemas de emisión detectados tras la fotodisociación con el concurso de un

Tab. 4.4 Comparación entre las señales de fluorescencia relativas (ya corregidas por la respuesta espectral del sistema de detección) de cada sistema de emisión detectado tras la fotólisis a 193 nm de un haz molecular de cetena deuterada. Los tiempos de vida señalados sólo muestran el orden de magnitud de los mismos, y han sido tomados de Ashfold 1981 para el CD_2 , de Danielsson 1993 para el CD (A-X) y (B-X). El dato para el C está tomado de Radzig 1985.

Sistema de emisión	Longitud de onda	Tiempo de vida	Señal relativa	
			No focal.	Focal.
CD_2 ($b^1B_1 - a^1A_1$)	675.2 nm	5 μ s	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$
CD ($A^2\Delta - X^2\Pi$)	431.1 nm	498 ns	1	1
CD ($B^2\Sigma^- - X^2\Pi$)	387.6 nm	460 ns	$1 \cdot 10^{-1}$	$9 \cdot 10^{-2}$
CD ($C^2\Sigma^+ - X^2\Pi$)	314.5 nm	-	$9 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-2}$
C ($2p3s \ ^1P_1^0 - 2p^2 \ ^1S_0$)	247.9 nm	2.9 ns	$4 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$

láser de ArF de un haz molecular de cetena (y cetena deuterada), se ha procedido a la medida en las mismas condiciones experimentales, y en un mismo experimento, de las distintas señales de fluorescencia espontánea.

Para ello, se ha introducido en la cámara de haces supersónicos cetena procedente del reservorio a una temperatura Celsius de -78 °C. En estos experimentos, la energía del láser de ArF es de unos 45 mJ por pulso. La fluorescencia de los varios sistemas moleculares ya descritos, originados tras la fotólisis del haz molecular de cetena a 193 nm, se ha observado a distintas longitudes de onda (que se especifican en la Tab. 4.3 para el caso de la cetena, y en la Tab. 4.4 para el caso de la cetena deuterada) con ayuda del monocromador Jarrell-Ash con sus rendijas abiertas 500 μ m (resolución espectral de 0.8 nm). La radiación dispersada se detecta por el fotomultiplicador Hamamatsu. La señal eléctrica se introduce entonces en el osciloscopio digital Tektronix 2430A, y se desarrolla

sobre una resistencia de 1 M Ω . El resultado es el promedio de 32 trazas de emisión.

Tanto en el caso de la fotólisis de cetena, como en el caso de cetena deuterada, se describen experimentos en los cuales la radiación del láser de ArF se focaliza con una lente de 2 m de cuarzo Spectrosil unos 40 cm detrás de la zona de observación de la fluorescencia, y experimentos en los cuales no se utiliza ninguna focalización.

De esta forma, se han obtenido medidas relativas de las diferentes emisiones debidas a los distintos fotofragmentos producidos en la fotodisociación, emisiones que han sido corregidas por la curva de respuesta espectral del sistema monocromador más fototubo representada en la Fig. 3.4. Estas intensidades, a cada longitud de onda, junto a los tiempos de vida descritos en la bibliografía se recogen en la Tab. 4.3 para los resultados obtenidos para la cetena normal, y en la Tab. 4.4 para los resultados obtenidos para la fotólisis de cetena deuterada.

4.7. BIBLIOGRAFÍA.

Mulliken R. S., "The interpretation of band spectra: IIc.", *Rev. Mod. Phys.* 3(1931), 89-155.

Shidei T., "The band spectra of carbon deuteride", *Jap. J. Phys.* 11(1936), 23-35.

Gerö L., "Das bandenspektrum des CD-moleküls", *Z. Physik* 117(1941 a), 709-721.

Gerö L., "Vervollständigung der analyse der CH-banden", *Z. Physik* 118(1941 b), 27-36.

Kiess N. H. y Broida H. P., "Analysis of the (0-1) and (1-2) bands of the ${}^2\Delta$ - ${}^2\Pi$ system of CH", *Astrophys. J.* 123(1956), 166-171.

Herzberg G. y Johns J. W. C., "New spectra of the CH molecule", *Astrophys. J.* 158(1969), 399-418.

Hesser J. E. y Lutz B. L., "Probabilities for radiation and predissociation. II. The excited states of CH, CD, and CH⁺, and some astrophysical implications", *Astrophys. J.* 159(1970), 703-718.

Baas R. C. y Beenakker C. I. M., "Analysis of the intensity distribution in the rotational structure of the electronic spectra of diatomic molecules by computer simulation", *Comp. Phys. Comm.* 8(1974), 236-245.

Beenakker C. I. M., Verbeek P. J. F., Möhlmann G. R. y de Heer F. J., "The intensity distribution in the CH ($A^2\Delta$ — $X^2\Pi$) spectrum produced by electron impact on acetylene", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 15(1975), 333-340.

Brzozowski J., Bunker P., Elander N. y Erman P., "Predissociation effects in the A, B, and C states of CH and the interstellar formation rate of CH via inverse predissociation", *Astrophys. J.* 207(1976), 414-424.

Danon J., Filseth S. V., Feldmann D., Zacharias H., Dugan C. H. y Welge K. W., "Laser induced fluorescence of CH₂ (a^1A_1) produced in the photodissociation of ketene at 337 nm. The CH₂ (a^1A_1 - X^3B_1) energy separation", *Chem. Phys.* 29(1978), 345-351.

Feldmann D., Meier K., Schmiedl R. y Welge K. H., "Laser induced fluorescence spectrum of singlet methylene. Spectroscopy of the a^1A_1 state", *Chem. Phys. Lett.* 60(1978 a), 30-35.

Ashfold M. N. R., Hancock G., Ketley G. W. y Minshull-Beech J. P., "Direct measurements of a^1A_1 CH₂ removal rates", *J. Photochem.* 12(1980), 75-83.

Becker K. H., Brenig H. H. y Tatarczyk T., "Lifetime measurements on electronically excited CH ($A^2\Delta$) radicals", *Chem. Phys. Lett.* 71(1980), 242-245.

Ashfold M. N. R., Fullstone M. A., Hancock G. y Ketley G. W., "Singlet methylene kinetics: direct measurements of removal rates of a^1A_1 and b^1B_1 CH₂ and CD₂", *Chem. Phys.* 55(1981), 245-257.

- Bogey M., Demuyne C. y Destombes J. L., "A doubling spectrum of the CH free radical in a RF glow discharge", *Chem. Phys. Lett.* 100(1983), 105-109.
- Larsson M. y Siegbahn P. E. M., "A theoretical study of the radiative lifetime of the CH $A^2\Delta$ state", *J. Chem. Phys.* 79(1983), 2270-2277.
- Sonobe B. I. y Rosenfeld R. N., "Energy disposal in the photofragmentation of ketene", *J. Am. Chem. Soc.* 105(1983), 7528-7530.
- Brazier C. R. y Brown J. M., "A measurement of the lambda-type doubling spectrum of the CH radical by microwave-optical double resonance: further characterization of the $A^2\Delta$ state", *Can. J. Phys.* 62(1984), 1563-1578.
- Nagata T., Suzuki M., Suzuki K., Kondow T. y Kuchitsu K., "A-doublet populations in CH($A^2\Delta$) produced in the 193 nm multiphoton dissociation of $(CH_3)_2CO$, $(CD_3)_2CO$, $(CH_3)_2S$ and CH_3NO_2 ", *Chem. Phys.* 88(1984), 163-170.
- Garland N. L. y Crosley D. R., "Relative transition probability measurements in the A-X and B-X systems of CH", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 33(1985), 591-595.
- Radzig A. A. y Smirnov B. M., "Reference data on atoms, molecules and ions", *Springer Verlag. Berlín*, 1985.
- Ubachs W., van Herpen W. M., ter Meulen J. J. y Dymanus A., "Hyperfine structure and A doubling in the $A^2\Delta$ state of CH: observation of an internal hyperfine perturbation", *J. Chem. Phys.* 84(1986), 6575-6580.
- Petek H., Nesbitt D. J., Darwin D. C. y Moore C. B., "Visible absorption and magnetic-rotation spectroscopy of 1CH_2 : the analysis of the b^1B_1 state", *J. Chem. Phys.* 86(1987 a), 1172-1188.
- Allen W. D. y Schaefer III, H. F., "Reaction paths for the dissociation π^3A $CH_2CO \rightarrow X^2B_1 CH_2 + X^1\Sigma^+ CO$ ", *J. Chem. Phys.* 89(1988), 329-344.
- Green W. H., Chen I.-C., Bitto H., Guyer D. R. y Moore C. B., "New vibrational bands of CH_2 (b^1B_1)", *J. Mol. Spectrosc.* 138(1989), 614-629.
- Bembenek Z., Kepa R., Para A., Rytel M., Zachwieja M., Janjić J. D. y Marx E., "Reinvestigations of the $A^2\Delta - X^2\Pi$ band system in the CH radical", *J. Mol. Spectrosc.* 139(1990), 1-10.
- Macdonald R. G. y Liu K., "A crossed-beam study of the state-resolved dynamics of $CH(X^2\Pi) + D_2$. II. The isotopic exchange channel", *J. Chem. Phys.* 93(1990 b), 2443-2459.
- Bernath P. F., Brazier C. R., Olsen T., Hailey R., Fernando W. T. M. L., Woods C. y Hardwick J. L., "Spectroscopy of the CH free radical", *J. Mol. Spectrosc.* 147(1991), 16-26.
- Luque J., "Estudios sobre formación de estados electrónicos excitados de metileno mediante métodos cinéticos y de fotodisociación", *Tesis doctoral, U. C. M., Madrid* 1992.

Castillejo M., Figuera J. M., Zeaiter H. A. y Oujja M., "Rate constants for removal by noble gases of selected rotational levels of methylene 1B_1 (0,14,0)", *Chem. Phys. Lett.* 214(1993), 227-233.

Danielsson M., Erman P., Hishikawa A., Larsson M., Rachlew-Källne E. y Sundström G., "Predissociation effects in the $A^2\Delta$ and $B^2\Sigma^-$ states of CD", *J. Chem. Phys.* 98(1993), 9405-9409.

García-Moreno I., Lovejoy E. R., Moore C. B. y Duxbury G., "Radiative lifetimes of CH_2 (b^1B_1)", *J. Chem. Phys.* 98(1993 b), 873-882.

Chowdhury P. K., "ArF laser photodissociation dynamics of benzyl alcohol: LIF observation of OH state distribution and benzyl radical", *J. Phys. Chem.* 98(1994), 13112-13116.

Luque J., *Comunicación privada* (1995).

Capítulo 5.

***Procesos en la
fotofragmentación de cetena
a 193 nm.***

Capítulo 5.

Procesos en la fotofragmentación de cetena a 193 nm.

5.1. INTRODUCCIÓN.

5.2. PROCESOS DE FRAGMENTACIÓN.

- 5.2.1. Termodinámica de los procesos involucrados.
- 5.2.2. Fragmentación por vía absorción bifotónica molecular.
- 5.2.3. Fragmentación por vía radical metileno.
- 5.2.4. Fragmentación por vía radical cetenilo.
- 5.2.5. Otras vías de fotofragmentación.

5.3. PROCESOS DE UN FOTÓN: FORMACIÓN DEL RADICAL CH_2 .

- 5.3.1. Análisis espectral de la emisión de fluorescencia del CH_2 ($b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$).
- 5.3.2. Mecanismos de formación del radical CH_2 .

5.4. PROCESOS DE DOS FOTONES: FORMACIÓN DEL RADICAL CH.

5.4.1. Distribución de población naciente en el radical CH.

5.4.2. Análisis del reparto de energía en el radical CH.

5.4.2.1. Análisis del reparto de energía para los niveles de spin-órbita.

5.4.2.2. Análisis del reparto de energía para los niveles de desdoblamiento- Λ .

5.4.2.3. Análisis del reparto de energía para los niveles de simetría electrónica.

5.4.3. Reparto estadístico (Prior) de energía sobre el radical CH, según distintos procesos de fotofragmentación.

5.4.4. Mecanismos de formación del radical CH.

5.5. BIBLIOGRAFÍA.

5.1. INTRODUCCIÓN.

En el presente Capítulo, se describirán los *camino*s de *fotofragmentación* que pueden tener lugar tras la irradiación de *cetena* con luz procedente de un láser de ArF (a longitud de onda de 193 nm).

Se estudiará especialmente el proceso dinámico que conduce a la *formación del CH* ($A^2\Delta$) vía absorción de dos fotones del láser de ArF. La distribución rovibracional con que se forma el CH ($A^2\Delta$) (descrita en la Sección 4.3.4), se comparará con la distribución que predicen modelos estadísticos sencillos.

Asimismo se discutirá la posibilidad de *formación de otros fotofragmentos* distintos al CH_2 (b^1B_1) en la disociación de *cetena* con un sólo fotón del haz láser, y la *posible participación* de los fotofragmentos primarios en la absorción de un segundo fotón.

5.2. PROCESOS DE FRAGMENTACIÓN.

5.2.1. Termodinámica de los procesos involucrados.

A continuación se recogen los datos termodinámicos descritos en la bibliografía para las especies que pudieran estar involucradas en los procesos dinámicos surgidos tras la disociación de un haz molecular de *cetena* a 193.3 nm (51733 cm^{-1}). Para la consideración del balance energético en los diferentes procesos de ruptura de la *cetena*, se requiere el conocimiento de los calores de formación de las

238 *Procesos en la fotofragmentación de cetena.*

distintas especies involucradas en la fotodisociación. En la Tab. 5.1 se recogen los datos termodinámicos para los estados electrónicos fundamentales de todas estas especies moleculares, todos ellos extrapolados a temperatura absoluta cero *kelvin* (experimentalmente, la temperatura es muy próxima al cero absoluto, debido al descenso de la temperatura que acompaña a la expansión supersónica del haz de cetena). Estos datos suelen estar acompañados de un error considerable en su determinación experimental.

Tab. 5.1 Entalpías estándar de formación en el cero absoluto para las distintas especies implicadas en la fotodisociación a 193 nm de un haz molecular de cetena.

Compuesto	$\Delta H^0_{\text{form } 0 \text{ K}} / \text{cm}^{-1}$	Referencia
CH ₂ CO (X ¹ A ₁)	-3728	Wagman 1982
CHCO (X ² A ⁺)	14515 ± 735	Oakes 1983
CH ₂ (X ³ B ₁)	32910 ± 210	Hayden 1982
HCO (X ² A ⁺)	2380 ± 420	Golden 1969
C ₂ O (X ³ Σ ⁻)	22180 ± 5400	Pitts 1981 a
C ₂ H (X ² Σ ⁺)	43510	Ono 1981
CH (X ² Π)	49560 ± 140	Helm 1982
CO (X ¹ Σ ⁺)	-9828	Harrison 1992
OH (X ² Π)	2900 ± 350	Kerr 1966
H ₂ (X ¹ Σ _g ⁺)	0	
C (2p ² ³ P ₀)	59458	Grev 1992
H (1s ² S _{1/2})	17899.4 ± 0.4	Huber 1979
O (2p ⁴ ³ P ₂)	20530 ± 10	CODATA 1976

En la Tab. 5.2, por su parte, se recogen los datos acerca de los estados electrónicos excitados de menor energía accesibles desde la cetena, excitada a la energía correspondiente a la absorción de uno o dos fotones láser. Estos datos, que frecuentemente se obtienen de

Tab. 5.2 Energías de los estados electrónicos excitados para las distintas especies implicadas en la fotodisociación a 193 nm de un haz molecular de cetena. Todas ellas están referidas a las energías de los estados electrónicos fundamentales de cada especie molecular.

Compuesto	T_e / cm^{-1}	Referencia
CH_2 (a^1A_1)	3156 ± 5	Bunker 1986
CH_2 (b^1B_1)	11539 ± 5	Bunker 1986; Green 1991 a
HCO (A^2A'')	9297	Brown 1975 a
C_2O ($A^3\Pi$)	11650.8	Pitts 1981 a
C_2O ($a^1\Delta$)	7700	Walch 1980
C_2O ($b^1\Sigma^+$)	12700	Walch 1980
C_2H ($A^2\Pi$)	< 2000	Jacox 1988
CH ($A^2\Delta$)	23189.8	Radzig 1985
CH ($B^2\Sigma^-$)	26044	Radzig 1985
CH ($C^2\Sigma^+$)	31801.5	Radzig 1985
CO ($a^3\Pi$)	48686.7	Radzig 1985
OH ($A^2\Sigma^+$)	32684	Radzig 1985
H_2 ($B^1\Sigma_u^+$)	91700	Radzig 1985

experimentos de espectroscopía, están generalmente afectados de errores mucho menores.

Con ayuda de los datos recogidos en las Tab. 5.1 y Tab. 5.2, es posible hacer un análisis de los distintos caminos posibles de fotofragmentación, haciendo un balance energético detallado, y calculando las energías en exceso sobre los distintos productos de la fotofragmentación.

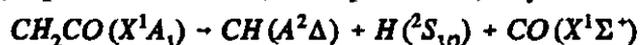
5.2.2. Fragmentación por vía absorción bifotónica molecular.

En este primer mecanismo de ruptura, la cetena, en su estado electrónico fundamental, absorbe dos fotones del láser de ArF, ya sea *secuencial* o *simultáneamente*.

En este proceso, la cetena excitada a un nivel vibracional alto del estado electrónico 1B_1 , absorbe un segundo fotón *durante el tiempo* que dura el pulso láser. Por lo tanto, son poco probables los procesos de *relajación* previos a la absorción del segundo fotón. El proceso conduce finalmente a la formación de cetena en un estado altamente excitado desde el que se produce la *disociación*.

La fragmentación, de esta forma, se produciría de forma directa y *sin* participación de especies intermedias, desde la cetena en su estado electrónico fundamental $CH_2CO (X^1A_1)$ a los productos de la fotodisociación. Dentro de este *mecanismo molecular*, mencionaremos *dos caminos* diferentes posibles de fotofragmentación. Estos dos diferentes *mecanismos de ruptura molecular*, escritos en forma de ecuación, serían los que se expresan a continuación.

Por un lado, consideraremos la fotofragmentación que produce, a partir de la cetena, las especies CH, H y CO:



En éste, el primero de los caminos de fotólisis molecular posibles, la ruptura origina tres fragmentos. Mediante un sencillo cálculo termodinámico, es posible comprobar que a partir de la cetena, con la energía de dos fotones del láser de ArF, es posible formar los estados electrónicos CH ($X^2\Pi$), H ($1s\ {}^2S_{1/2}$) y CO ($X^1\Sigma^+$), con una energía en exceso de unos 42107 cm^{-1} . Esta energía en exceso permite a su vez que se formen los estados electrónicos excitados del metilideno CH ($A^2\Delta$), CH ($B^2\Sigma^-$) y CH ($C^2\Sigma^+$). Con la energía en exceso disponible, no es posible, sin embargo, la formación de estados electrónicos diferentes del monóxido de carbono, como se puede ver

en la Tab. 5.2. Por otro lado, tampoco son energéticamente accesibles estados atómicos excitados del hidrógeno, ya que el primer estado atómico excitado H ($2p\ ^2P_{1/2}^o$) tiene una energía de 82258.921 cm^{-1} por encima del estado fundamental (Radzig 1985). Este proceso sugerido para la fotofragmentación, por consiguiente, justificaría la formación de los estados del CH detectados gracias a la emisión observada tras la fotólisis de la cetena, pero no da ninguna explicación, por el contrario, a la emisión observada por encima de 500 nm.

Por otro lado consideraremos la fotofragmentación que produce las especies moleculares HCO y CH:



La absorción de dos fotones del láser de ArF por parte de la cetena puede también conducir a una ruptura en dos fragmentos: HCO y CH. En este segundo caso, un cálculo termodinámico similar permite concluir que la formación de los estados electrónicos fundamentales de ambas especies, HCO (X^2A') y CH ($X^2\Pi$) estaría acompañada de una energía en exceso de 47798 cm^{-1} (con un solo fotón, este proceso de ruptura no es energéticamente posible). Esta alta disponibilidad de energía permite la formación de los tres estados electrónicos excitados del metilideno $A^2\Delta$, $B^2\Sigma$ y $C^2\Sigma^+$. Este camino de fotodisociación justificaría la presencia de la fuerte emisión a 431 nm asignada inequívocamente al CH tras la irradiación a 193 nm del haz molecular de cetena. Por otro lado, también son energéticamente accesibles estados electrónicos de mayor energía para el HCO (Brown 1975 a; König 1983; Cho 1990; Sappey 1990; Neyer 1992; Loettgers 1994; Werner 1995). Sin embargo, este camino de ruptura no podría justificar la emisión de fluorescencia observada por encima de 500 nm tras la absorción de *un solo fotón* del láser de ArF.

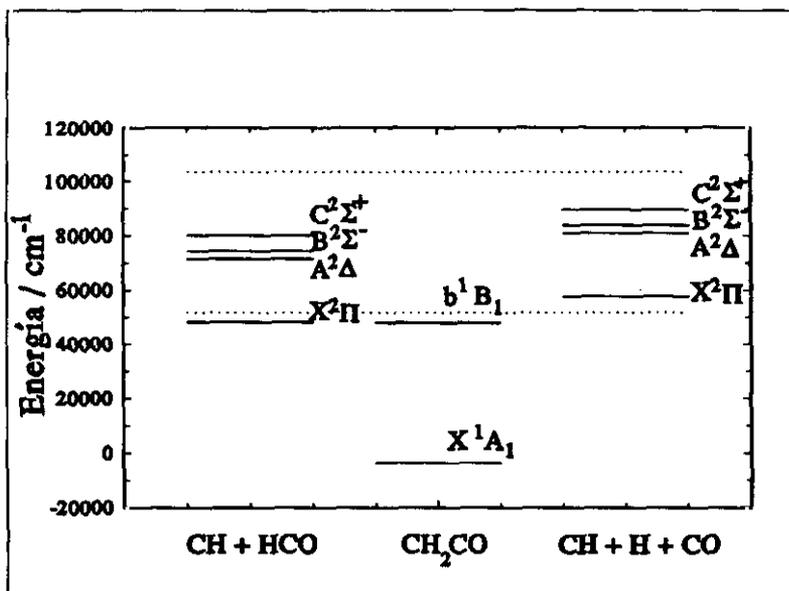
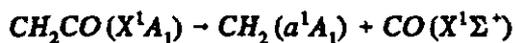


Fig. 5.1 Diagrama energético para los estados electrónicos producto de las especies implicadas en la fotodisociación de la cetena a 193 nm gracias a la absorción de dos fotones del haz láser; se contemplan dos diferentes procesos de ruptura por vía molecular: la que origina CH, H y CO, y la que origina HCO y CH.

En la Fig. 5.1 se muestra un diagrama para los niveles de energía accesibles en la fotofragmentación bifotónica de la cetena por vía molecular, según los dos supuestos caminos de ruptura descritos anteriormente.

5.2.3. Fragmentación por vía radical metileno.

En esta segunda posible vía de fotofragmentación, la cetena absorbe un primer fotón del láser de ArF y se disocia formando metileno y monóxido de carbono:



Este proceso originaría $\text{CH}_2 (X^3B_1)$ y $\text{CO} (X^1\Sigma^+)$, con una energía en exceso de 24923 cm^{-1} , según los valores para las entalpías estándar tabuladas en la Tab. 5.1. De esta forma, igual que ocurriera en el Apartado anterior, el monóxido de carbono se formaría sólo en el estado electrónico fundamental, mientras que el metileno podría formarse no sólo en el estado fundamental triplete X^3B_1 , sino también en los estados electrónicos singlete, de mayor energía, a^1A_1 y b^1B_1 (Tab. 5.2).

El metileno formado podría ser promovido, mediante la absorción de un segundo fotón, a algún estado excitado del mismo, desde el que se produciría la disociación a los estados del metilideno $A^2\Delta$, $B^2\Sigma^-$ y $C^2\Sigma^+$, ya descritos en el Apartado anterior.



Esta vía de fotofragmentación permitiría una explicación satisfactoria del sistema de emisión observado por encima de los 500 nm, atribuyendo dicha emisión a la producida entre el $\text{CH}_2 (b^1B_1)$ y el $\text{CH}_2 (a^1A_1)$. Por supuesto, permite asimismo la formación del radical CH en sus estados excitados, detectados en fluorescencia tras la fotólisis.

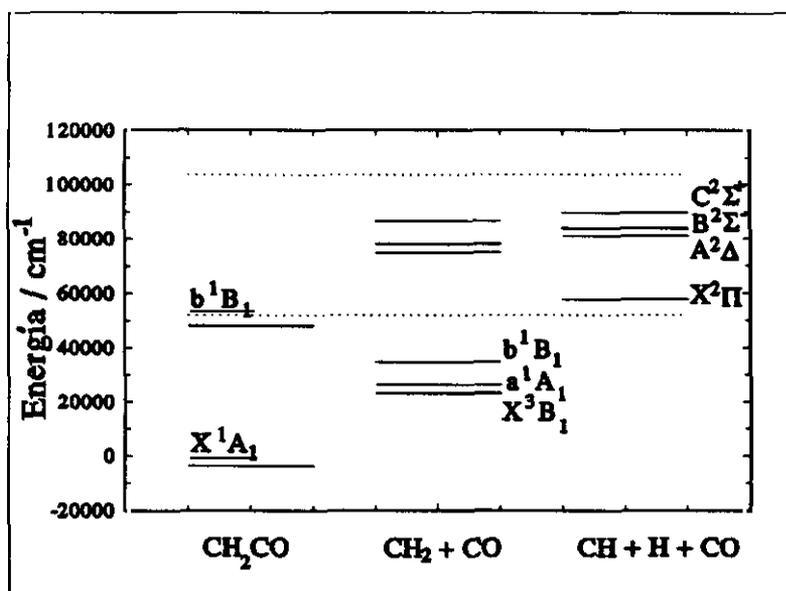


Fig. 5.2 Diagrama energético para los estados electrónicos producto de las especies implicadas en la fotodisociación de la cetena a 193 nm gracias a un proceso de ruptura vía radical metileno.

En la Fig. 5.2 se muestra un diagrama para los niveles de energía accesibles en la fotofragmentación de la cetena por vía metileno.

5.2.4. Fragmentación por vía radical cetenilo.

Una tercera vía de fotofragmentación sería la que conduciría, desde el estado electrónico fundamental de la cetena, a la absorción de un primer fotón del láser de ArF, y a la ruptura de la cetena en cetenilo e hidrógeno atómico:



La formación de los estados electrónicos fundamentales de ambos fragmentos, CHCO (X^2A'') y H ($1s\ 2S_{1/2}$), arrojaría una energía en exceso de unos 15591 cm^{-1} . Energéticamente, no es permitido ningún proceso que conduzca a estados excitados del átomo de hidrógeno. Por otro lado, aunque existen datos acerca de la espectroscopía infrarroja del ceteno (Oakes 1983; Unfried 1991; Murray 1992), no existen datos experimentales acerca de sus estados electrónicos excitados; existen sin embargo cálculos *ab initio*, que indican que estos estados electrónicos excitados quedan muy por encima de la energía disponible con la absorción de un solo fotón del láser de ArF. Ha sido observado indirectamente un único estado de baja energía, debido a la perturbación que induce sobre niveles del estado electrónico fundamental, pero en cualquier caso, no está acoplado radiativamente con el estado electrónico fundamental.

Por ello, parece razonable suponer que el radical ceteno se forma únicamente en su estado electrónico fundamental tras la absorción de un fotón del láser de ArF por parte de la ceteno. En cualquier caso, la energía máxima en exceso sobre el CHCO permite descartar que la emisión por encima de 500 nm se deba a este radical, ya que con esta energía disponible, la emisión sólo podría extenderse por encima de los 640 nm .

Un segundo fotón del láser de ArF absorbido por el radical ceteno conduciría, tras una segunda fragmentación, a los estados del metilideno ya descritos junto al monóxido de carbono en su estado electrónico fundamental.

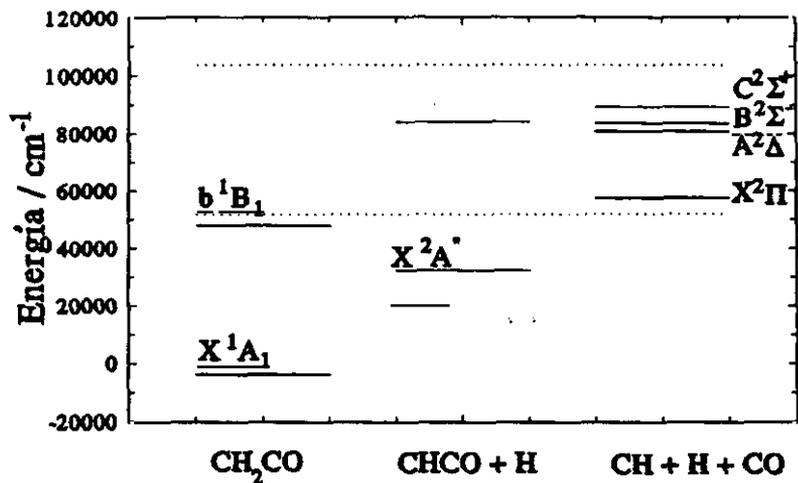


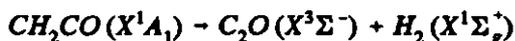
Fig. 5.3 Diagrama energético para los estados electrónicos producto de las especies implicadas en la fotodisociación de la cetena a 193 nm gracias a un proceso de ruptura vía radical cetenilo.

En la Fig. 5.3 se muestra un diagrama para los niveles de energía accesibles en la fotofragmentación de la cetena por vía cetenilo.

5.2.5. Otras vías de fotofragmentación.

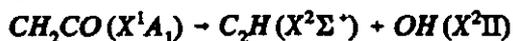
Existen otros caminos alternativos a los ya descritos, y que podrían originar la formación, vía otras especies intermedias, del radical CH. En este Apartado se van a considerar estas otras diferentes vías de fragmentación, y se darán razones por las que posiblemente estos caminos de fotofragmentación han de ser poco importantes, o no se producen en la realidad.

En primer lugar, la absorción de un primer fotón del láser de ArF por parte de la cetena podría conducir a la ruptura de la misma en C₂O e hidrógeno molecular:



Si la disociación condujera al estado electrónico fundamental de ambas especies, $C_2O(X^3\Sigma^-)$ y $H_2(X^1\Sigma_g^+)$, la energía en exceso disponible, según los datos recogidos en la Tab. 5.1, sería de unos 26000 cm^{-1} , aunque con una gran incertidumbre, debido al error tan grande con que se conoce el calor de formación del C_2O . No es energéticamente accesible ningún estado electrónico superior de la molécula de hidrógeno, ya que el primer estado electrónico excitado de la misma ($B^1\Sigma_u^+$) yace muy por encima de la energía disponible en este hipotético camino de fragmentación, según se recoge en la Tab. 5.2. El estado $C_2O(A^3\Pi)$ yace 11650.8 cm^{-1} por encima del estado electrónico fundamental (Pitts 1981 a), por lo que este estado sí es energéticamente accesible. Sin embargo, esta vía de ruptura no originaría metilideno, cuya emisión tras la fotólisis del haz molecular de cetena es inequívoca y muy intensa. Por otro lado, queda descartado que la emisión por encima de los 500 nm pueda atribuirse al C_2O , ya que, a pesar de que el estado $C_2O(A^3\Pi)$ podría originar fluorescencia al estado fundamental (se han descrito bandas de emisión por encima de los 500 nm , lo cual podría justificar el espectro de fluorescencia a estas longitudes de onda (Pitts 1981 a)), la sustitución isotópica del átomo de hidrógeno no debería modificar el espectro de fluorescencia, lo cual, sin embargo, ocurre. Por tanto, de existir este camino de fotodisociación, éste ha de ser necesariamente de muy poca importancia.

Otra diferente vía de fotofragmentación de la cetena originaría, tras la absorción de un primer fotón del láser de ArF, los estados $C_2H(X^2\Sigma^+)$ y $OH(X^2\Pi)$:



Este canal de ruptura, en el cual el oxígeno unido a un carbono se enlaza con un átomo de hidrógeno, inicialmente unido al otro carbono, se produciría con una energía en exceso de tan sólo

unos 1595 cm^{-1} , evitando cualquier posibilidad de que estas especies se formen en estados electrónicos excitados. Aunque se formara el estado C_2H ($\text{A}^2\Pi$), que puede situarse alrededor de unos 2000 cm^{-1} por encima del fundamental (Jacox 1988), en ningún caso se produciría emisión de fluorescencia que llegara hasta los 500 nm , ya que con un solo fotón del láser de ArF sería imposible energéticamente acceder a estados con energía tan alta del C_2H ($\text{A}^2\Pi$). Por otro lado, el intento efectuado en nuestros laboratorios en orden a localizar el OH ($\text{X}^2\Pi$) que se hubiese podido formar en este proceso, y que ha resultado fallido (Sección 4.5), si bien no es concluyente, sí es un elemento más que apunta en una misma dirección, y que apoya la consideración de que esta vía de fotofragmentación ha de descartarse, o ha de ser minoritaria.

5.3. PROCESOS DE UN FOTÓN: FORMACIÓN DEL RADICAL CH_2 .

En la Sección 4.2.1 de esta *Memoria* se ha descrito la observación de una débil emisión de fluorescencia obtenida por encima de los 500 nm tras la fotólisis a 193 nm de un haz molecular de cetena y de cetena deuterada. Los espectros de fluorescencia obtenidos en condiciones de baja resolución se muestran en las Fig. 4.1 y Fig. 4.2.

Provisionalmente, se asignó esta emisión por encima de los 500 nm a la transición electrónica CH_2 ($\text{b}^1\text{B}_1 \rightarrow \text{a}^1\text{A}_1$). En esta Sección se discutirán los distintos elementos que confirman esta asignación tentativa.

En primer lugar se aportarán las pruebas que descartan la posibilidad de que sean otros fotofragmentos producidos en la fotodisociación de cetena a 193 nm los responsables de esta emisión; en segundo lugar, se discutirán las características espectrales y temporales de la emisión observada, y se concluirá que éstas son compatibles con la asignación a emisiones desde el estado CH_2 (b^1B_1).

El hecho de que la señal de fluorescencia observada tenga una dependencia lineal respecto a la energía del láser de fotólisis, tal y como se mostró en 4.2.2, indica que se trata de un proceso de absorción monofotónica.

Utilizando los datos termodinámicos para la absorción de un solo fotón a partir de la cetena recogidos en las tablas Tab. 5.1 y Tab. 5.2, puede estudiarse qué especies pudieran ser responsables de la emisión observada por encima de los 500 nm.

En el Apartado 5.2.2 se determinó que la absorción de dos fotones del láser de ArF por parte de la cetena puede conducir a una ruptura en dos fragmentos: HCO y CH; sin embargo, con un solo fotón, este proceso de ruptura no es energéticamente posible, y menos aún para formar el estado excitado HCO (A^2A''). Además, los tiempos de vida observados para este estado están en la región de los pocos nanosegundos (Köning 1983). Por ello, es descartable que el fragmento responsable de la emisión de fluorescencia observada por encima de 500 nm sea el radical HCO.

En el Apartado 5.2.5 se ha descartado, por consideraciones energéticas, que sea la especie molecular C_2H la responsable de la emisión, y ha sido asimismo descartado, por consideraciones de sustitución isotópica, el C_2O .

En primer lugar, la disociación de la cetena en C_2H y OH produciría una energía en exceso de tan sólo unos 1595 cm^{-1} , siendo imposible que estas especies se formaran en estados electrónicos excitados. Aunque se formara el estado C_2H ($A^2\Pi$), que se sitúa alrededor de unos 2000 cm^{-1} por encima del fundamental (Jacox 1988), en ningún caso se produciría emisión de fluorescencia que llegara hasta los 500 nm, ya que con un solo fotón del láser de ArF sería imposible energéticamente acceder a estados con energía tan alta del C_2H ($A^2\Pi$).

En segundo lugar, y si la disociación condujera a las especies C_2O ($X^3\Sigma^-$) y H_2 ($X^1\Sigma_g^+$), la energía en exceso disponible, según los datos recogidos en la Tab. 5.1, sería de unos 26000 cm^{-1} . El estado

C_2O ($A^3\Pi$) yace 11650.8 cm^{-1} por encima del estado electrónico fundamental (Pitts 1981 a), por lo que este estado sí es energéticamente accesible. Sin embargo, queda descartado que la emisión por encima de los 500 nm pueda atribuirse al C_2O , ya que, a pesar de que el estado C_2O ($A^3\Pi$) podría originar fluorescencia al estado fundamental (se han descrito bandas de emisión por encima de los 500 nm, lo cual podría justificar el espectro de fluorescencia a estas longitudes de onda (Pitts 1981 a)), la sustitución isotópica del átomo de hidrógeno no debería modificar el espectro de fluorescencia, lo cual, sin embargo, ocurre.

Considerando los dos procesos de absorción monofotónica *identificados positivamente* en la bibliografía (que conducen el primero a la formación del radical *metileno* -Sección 5.2.3-, y el segundo a la formación del radical *cetenilo* -Sección 5.2.4-), veremos que un estudio de las entalpías de formación de ambas especies apoya a uno de los dos procesos en contra del otro, como responsable de la emisión observada.

La absorción de un único fotón por parte de la cetena para formar el radical *cetenilo* conduciría, como ya hemos visto, a un exceso de energía máxima de unos 15600 cm^{-1} . Este exceso de energía es insuficiente para poblar estados del *cetenilo* que puedan emitir a longitudes de onda menores que 640 nm. No han sido identificados de forma *definitiva* estados electrónicos excitados del CHCO que pudieran estar conectados radiativamente con el fundamental, pero los cálculos indican que se encuentran muy por encima de éste.

De esta forma, el proceso de fotodisociación que conduce al radical *metileno* se sugiere como el responsable de la emisión de fluorescencia observada por encima de los 500 nm. La consideración de los cálculos termodinámicos previos implica que con la absorción de un único fotón del láser de ArF por parte de la cetena, el metileno formado tendría una energía máxima en exceso (medida sobre el nivel $CH_2\ a^1A_1\ (0,0,0)\ 0_{00}$) de unos 21770 cm^{-1} , lo cual implicaría una

longitud de onda de emisión mínima alrededor de los 460 nm, compatible con la emisión experimentalmente observada.

Por otro lado, los *tiempos de vida* obtenidos en el ajuste biexponencial para el decaimiento de la fluorescencia descrita en la Fig. 4.4 del Capítulo anterior, concuerdan con las diferentes medidas experimentales de tiempos de vida descritas en la bibliografía para el estado electrónico b^1B_1 del metileno.

Los tiempos de vida de los distintos niveles vibro-rotacionales del metileno dependen muy fuertemente del estado en cuestión, ya que éstos están afectados por múltiples y muy distintos tipos de perturbaciones (Duxbury 1982; McKellar 1983; Petek 1987 b; Duxbury 1988; Petek 1989; Alijah 1990).

Medidas de fluorescencia atribuidas al sistema CH_2 ($b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$) en tiempo real en experimentos de bombardeo de metano con electrones (Möhlmann 1976) muestran un decaimiento que se puede describir como superposición de dos exponenciales, con tiempos de vida de microsegundos.

Por su parte, Danon (1978) describe tiempos de vida no resueltos rotacionalmente, de unos 4.3 μs . Ashfold (1981) *et al.* estudian la desactivación colisional de los estados b^1B_1 y a^1A_1 del metileno; asimismo han tabulado los tiempos de vida radiativos para varios niveles vibracionales, dando tiempos de vida comprendidos entre 2.5 y 4.6 μs . Por su parte, Hartland (1993 b) ha descrito tiempos del mismo orden de magnitud, y constantes de velocidad colisionales estado a estado CH_2 (b^1B_1)-cetena.

La más completa tabulación de tiempos de vida experimentales para este sistema CH_2 ($b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$) puede encontrarse en la referencia García-Moreno 1993 b.

En cualquier caso, los tiempos de vida medidos y descritos en el Capítulo anterior para el CH_2 están dentro del orden de magnitud de los recogidos en la literatura para transiciones vibro-rotacionales individuales del sistema $b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$.

252 Procesos en la fotofragmentación de cetena.

Todas estas razones sugieren que el fragmento responsable del proceso de emisión de fluorescencia que sigue a la fotofragmentación de la cetena es el metileno.

Aunque una *asignación* inequívoca de transiciones individuales, como ya ha quedado establecido, no es posible, debido a la baja resolución con que se ha obtenido el espectro de fluorescencia, en el siguiente Apartado se mostrará que la fluorescencia recogida es compatible con los datos descritos en la literatura para el sistema de emisión CH_2 ($b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$).

5.3.1. Análisis espectral de la emisión de fluorescencia del CH_2 ($b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$).

Aunque sobre el metileno existe un amplio conjunto de información experimental disponible, sin embargo, aún quedan muchas incógnitas por resolver acerca de su estructura, su espectroscopía, y sobre su dinámica.

Los distintos *estados electrónicos* del metileno, y sus correspondientes *transiciones*, han sido estudiados con detalle tanto desde el punto de vista *teórico* como desde el punto de vista *experimental*. Sufren numerosos tipos de *interacciones* que introducen un enorme interés en el estudio de sus manifestaciones y propiedades. La transición $b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$ del metileno es uno de los ejemplos más estudiados de moléculas en que se observa el acoplo *Renner-Teller*, ya que ambos estados electrónicos correlacionan con un estado $^1\Delta_g$ del metileno lineal (Duxbury 1982; 1988). Por su parte, los estados a^1A_1 y X^3B_1 sufren a su vez un fuerte acoplo *spin-órbita* (Alijah 1990), acoplo que se manifiesta de forma más importante como cruce entre sistemas cuando es inducido por colisiones (Bley 1989; 1993).

Tras una fallida identificación debida a Herzberg en 1942, no fue hasta diecisiete años después que el propio Herzberg y su colaborador Shoosmith (1959) mostraron la *primera identificación espectroscópica* del metileno. Más tarde (Herzberg 1961) se analizó

el *espectro de absorción* en la región del ultravioleta de vacío, concluyendo que el estado electrónico fundamental era un triplete con estructura lineal, o casi lineal. El espectro de absorción a partir del estado electrónico singlete de menor energía fue estudiado en mayor detalle por Herzberg y Johns (1966), estableciendo que el estado electrónico a^1A_1 está fuertemente *doblado*, mientras que el estado electrónico b^1B_1 es más cercano a *lineal*. Más tarde, y tras varios trabajos experimentales, se concluyó (Herzberg 1971) que los espectros de absorción ultravioleta del CH_2 , CHD y CD_2 podían interpretarse adecuadamente suponiendo una *estructura angular*, y no lineal, para el estado electrónico fundamental triplete. Desde ese momento, en que se logró un acuerdo razonable en las estructuras geométrica y electrónica del estado fundamental del CH_2 , se abrió una amplia discusión acerca de las *energías relativas* entre singlete y triplete (Sears 1982 b).

La primera vez que ha sido sugerida una emisión de *fluorescencia espontánea* del sistema CH_2 ($b^1A_1 \rightarrow a^1A_1$) ha sido en un experimento de fotodisociación de metano con longitudes de onda en el ultravioleta extremo (Welch 1972). La emisión observada, entre 550 y 800 nm se asigna tentativamente a dicha transición del CH_2 ; la emisión es tan *débil* que no se puede describir sin embargo su *estructura espectral*.

Tras las primeras asignaciones de la transición electrónica CH_2 ($b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$) en absorción, y estos experimentos de fluorescencia espontánea sin resolución espectral, varios grupos de investigación han desarrollado un amplio conjunto de estudios de *fluorescencia inducida* por láser sobre este sistema, utilizando excitación pulsada (Danon 1978; Feldmann 1978 a; Monts 1980; Ashfold 1981; Petek 1987 a; Green 1989; Xie 1989; García-Moreno 1993 c). De esta forma, ha sido posible una amplia asignación de líneas vibro-rotacionales de esta transición electrónica, aunque el número de transiciones no asignadas es, simplemente, enorme. Como ejemplo, baste citar la referencia

254 Procesos en la fotofragmentación de cetena.

Petek 1987 a que asigna 477 transiciones de las más de 10000 que afirma haber encontrado.

En concreto, sólo han podido ser identificadas y asignadas transiciones que conectan radiativamente los niveles vibracionales más bajos en energía del estado electrónico a^1A_1 con los niveles vibracionales relativamente altos del b^1B_1 , excitando sobre todo el cuanto de *bending*. La información experimental de los modos de oscilación de *stretching* simétrico y antisimétrico es mucho menos numerosa (**Petek 1989**) que la información disponible para el modo de *bending*, sobre todo para el estado electrónico b^1B_1 , debido a que los factores de Franck-Condon para las transiciones que involucran modos distintos del de *bending* son muy pequeños, salvo cuando *toman prestada* fuerza de oscilador de otras transiciones debido a diferentes interacciones, sean de tipo Renner-Teller o de tipo Coriolis (**Green 1989**); por esta razón, las energías de estos estados con probabilidad de transición mayor no suelen disponerse siguiendo las regularidades propias de los estados no perturbados, por lo cual éstos son más difíciles de asignar correctamente.

La disponibilidad de energía tras la absorción de un solo fotón del láser de ArF por parte de la cetena CH_2CO (X^1A_1) limita el número de niveles vibracionales del metileno CH_2 (b^1B_1) que pueden formarse tras la fotólisis. Según los datos tabulados en **Tab. 5.1** y **Tab. 5.2**, el metileno b^1B_1 se formaría con un exceso de energía de unos 13384 cm^{-1} sobre el nivel vibracional fundamental del estado electrónico b^1B_1 , o con unos 21767 cm^{-1} por encima del estado fundamental del a^1A_1 , como normalmente acostumbra a tabularse las energías de estos estados, ya que la posición del nivel vibracional fundamental del b^1B_1 es peor conocida que la del a^1A_1 . De esta forma, sólo consideraremos en esta discusión los niveles vibracionales del b^1B_1 que se encuentren por debajo de esta energía, por ser los únicos que pueden formarse tras la absorción de un fotón del láser de ArF por parte de la cetena. Los estados del b^1B_1 que se pueblen tras la fotólisis van a emitir al estado electrónico singlete fundamental a^1A_1 .

Tab. 5.3 Energías conocidas para los niveles vibracionales del CH₂ (b¹B₁). Las energías con asterisco son calculadas, el resto son conocidas experimentalmente.

Nivel vibracional	E / cm ⁻¹	Referencia
(0, 10, 0)	13678	Herzberg 1966; Green 1991 a
(1, 6, 0)	13834	Herzberg 1966; Green 1991 a
(1, 8, 0)	15114	Herzberg 1966; Green 1991 a
(0, 12, 0)	15319	Herzberg 1966; Green 1991 a
(2, 4, 0)	15487*	Green 1991 a
(1, 10, 0)	16540*	Green 1991 a
(2, 6, 0), antes (1, 10, 0)	16741.88	Green 1991 a
(0, 14, 0)	16940.777	Petek 1987 a
(1, 12, 0)	18192.32	Green 1989
(0, 16, 0)	18609.881	Petek 1987 a
(0, 18, 0)	20302	Herzberg 1966; Green 1991 a
(0, 20, 0)	22050*	Green 1991 a

Puesto que el espectro de fluorescencia que hemos registrado se extiende desde 500 hasta 760 nm (20000 a 13158 cm⁻¹), sólo consideraremos los niveles vibracionales del estado electrónico b¹B₁ con energías comprendidas entre 13158 y 21767 cm⁻¹, y los niveles vibracionales por debajo de 8609 cm⁻¹ del estado electrónico a¹A₁. Estos son los únicos niveles vibracionales que pueden participar en transiciones entre 500 y 760 nm tras la fotólisis de la cetena con la energía de un fotón de 193 nm.

Las posiciones de estos niveles vibracionales no son todas experimentalmente conocidas, especialmente para el estado electrónico b¹B₁. Con las posiciones energéticas recogidas en la bibliografía (descritas en la Tab. 5.3) para doce de estos niveles vibracionales (nueve conocidos experimentalmente y tres de ellos provenientes de

cálculos), se ha calculado un conjunto *consistente* de constantes espectroscópicas que reproducen las energías de estos niveles vibracionales en una primera aproximación. Para ello, se ha utilizado la *reassignación* propuesta por Green (1991 a) para algunos de los niveles vibracionales. La expresión a que se han ajustado las energías de los niveles vibro-rotacionales conocidos es la siguiente:

$$G(v_1, v_2, v_3) = T_e + \omega_1 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) + \omega_{x_1} \left(v_1 + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_2 \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) + \omega_{x_2} \left(v_2 + \frac{1}{2} \right)^2$$

expresión que conduce a los valores para las constantes espectroscópicas recogidos en la Tab. 5.4.

Tab. 5.4 Constantes espectroscópicas para el desarrollo de los niveles vibracionales del CH_2 (b^1B_1) ($v_1, v_2, 0$).

T_e / cm^{-1}	$\omega_1 / \text{cm}^{-1}$	$\omega_{x_1} / \text{cm}^{-1}$	$\omega_2 / \text{cm}^{-1}$	$\omega_{x_2} / \text{cm}^{-1}$
5529.33	2692.095	77.987	562.6205	8.7375

Con este conjunto de constantes se calculan las energías del resto de niveles vibracionales de los que no se dispone de ninguna información ni experimental ni de cálculos. Sólo se han calculado niveles vibracionales con $v_3 = 0$, ya que en la literatura no aparece ningún dato sobre estados vibracionales con alguna excitación del modo antisimétrico del estado electrónico b^1B_1 .

Para el caso del estado electrónico a^1A_1 , la situación es algo mejor, ya que la posición de los niveles vibracionales de menor energía, los que nos interesan en la presente discusión, es mejor conocida, experimentalmente, o al menos mediante algún cálculo. La energía de estos niveles vibracionales (por debajo de 8600 cm^{-1}) se muestra en la Tab. 5.5.

De esta forma pueden calcularse las energías de los *inicios de banda* para todas las transiciones vibracionales entre el metileno b^1B_1

Tab. 5.5 Energías para los niveles vibracionales del CH₂ (a¹A₁). Las energías con asterisco son calculadas, el resto son conocidas experimentalmente.

Nivel vibracional	E / cm ⁻¹	Referencia
(0, 0, 0)	0	Petek 1987 a
(0, 1, 0)	1352.467	Petek 1987 a
(0, 2, 0)	2667.53	Xie 1989
(1, 0, 0)	2806.01	Petek 1989
(0, 0, 1)	2864.97	Petek 1989
(0, 3, 0)	3950.55	Xie 1990; Barclay 1993
(1, 1, 0)	4152.77	Jensen 1988; Barclay 1993
(0, 1, 1)	4210.9*	Barclay 1993
(0, 4, 0)	5196.57	Jensen 1988; Barclay 1993
(1, 2, 0)	5444.89	Qin 1994
(0, 2, 1)	5498.2*	Barclay 1993
(2, 0, 0)	5531.40	Qin 1994
(1, 0, 1)	5560.3*	Barclay 1993
(0, 0, 2)	5679.5*	Barclay 1993
(0, 5, 0)	6403.00	Qin 1994
(1, 3, 0)	6714.06	Qin 1994
(0, 3, 1)	6771.9*	Barclay 1993
(2, 1, 0)	6857.1*	Barclay 1993
(1, 1, 1)	6890.1*	Barclay 1993
(0, 1, 2)	7016.9*	Barclay 1993
(0, 6, 0)	7428.8*	Barclay 1993

y el a¹A₁ dentro del rango espectral de interés (el del espectro de fluorescencia experimental). Las posiciones calculadas para estos inicios de banda se muestran en la Fig. 4.1; las líneas hacia arriba en

la asignación muestran las posiciones de todos estos comienzos de banda. De ellas, se señalan con un trazo mayor las transiciones entre niveles vibracionales de *bending*, que se espera que posean factores de fuerza de línea mayores.

Sin embargo, es también de esperar que estas posiciones calculadas arrastren un considerable error, ya que la posición de los distintos niveles de energía está afectada de diferentes perturbaciones que sufren los distintos niveles vibro-rotacionales del metileno. Por esa razón, y como comparación, se muestra también en esta misma asignación de inicios de banda, los inicios de banda que han sido experimentalmente medidos (líneas hacia abajo), un número muy pequeño (veintiseis transiciones) comparado con el número total de transiciones posibles.

Además, para tener una idea de cómo es la estructura rotacional superpuesta a cada transición vibracional, se muestran en la Fig. 4.1, las transiciones rotacionales asignadas para el sistema CH_2 b^1B_1 (0,14,0) \rightarrow a^1A_1 (0,0,0), tal como se han medido experimentalmente (Petek 1987 a).

Como queda claro, en cualquier caso, tal congestión de transiciones vibracionales, a la que hay que superponer una adecuada estructura rotacional, hace imposible ninguna asignación inequívoca; con esta discusión, sin embargo, se reafirma que la emisión de fluorescencia recogida en nuestros laboratorios es *compatible* con las transiciones que debe poseer el sistema CH_2 ($b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$).

La formidable *congestión de líneas* vibro-rotacionales de emisión *aumenta* a medida que nos movemos a regiones de longitudes de onda mayores, ya que, lógicamente, el número de transiciones posibles aumenta en esta dirección. El aumento de la intensidad de la fluorescencia a medida que crece la longitud de onda de observación es un reflejo, seguramente, de este hecho. Esta enorme congestión justifica el *aspecto continuo* (sobre el que destaca una estructura de bandas *reproducibles*) que presenta el espectro de fluorescencia registrado.

Los cálculos de las posiciones energéticas de los inicios de banda de esta transición electrónica debidos a Green (1991 a) permiten una posibilidad adicional para afirmar que la emisión de fluorescencia observada es compatible con la transición CH_2 ($b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$). En este trabajo hay una reasignación de algunas de las transiciones observadas previamente. La evaluación en este cálculo de los factores de *Franck-Condon* para las diferentes transiciones de interés, permite dar una razón adicional al hecho de que la intensidad espectral aumente con la longitud de onda de observación.

5.3.2. Mecanismos de formación del radical CH_2 .

De las dos bandas anchas de absorción de la cetena (Lardy 1924), la mayor parte de los trabajos sobre fotodisociación se han centrado en la absorción en la banda que se extiende entre 470 y 260 nm. El estudio experimental de la fotólisis de la cetena en la región del *ultravioleta lejano*, tras excitación de la cetena al estado electrónico b^1B_1 (la segunda y más intensa banda de absorción de la cetena) ha sido mucho menos extenso que el trabajo experimental a longitudes de onda *por encima de los 260 nm*.

Fujimoto *et al* (1982) han determinado la distribución de energía vibracional en el CO ($X^1\Sigma^+$) producido tras la fotólisis a 193 nm de la cetena, que puede ser debida a más de un canal de disociación (formando el otro fragmento, el metileno, en los estados electrónicos X^3B_1 , a^1A_1 y/o b^1B_1 , e incluso mediante el mecanismo de ruptura que produce $\text{CH} + \text{H} + \text{CO}$). Obtienen para el CO una energía vibracional promedio de 6.4 ± 0.8 kcal/mol (2240 ± 280 cm^{-1}), y una temperatura Boltzmann vibracional de 4000 K para los niveles vibracionales por debajo de $v = 5$ (aunque se puebla hasta el nivel vibracional $v = 8$). Fujimoto *et al* encuentran que dicha distribución de energía vibracional ajusta bien con la distribución estadística esperada aceptando que la fotofragmentación conduce al estado a^1A_1 del metileno, y de ahí sugieren que éste es el mecanismo

de disociación más importante, aunque sus argumentos no son concluyentes.

En la misma línea, Sonobe y Rosenfeld (Rosenfeld 1983 a; Sonobe 1983) ajustaron la distribución de población en el monóxido de carbono producido en la fotólisis de cetena a 193 nm a una distribución de Boltzmann con una temperatura vibracional de 3750 K, y una temperatura rotacional de 6700 K, en buen acuerdo con los resultados previos de Fujimoto *et al.* Una distribución de población tan caliente, sugieren, debe proceder de un camino de disociación "no lineal".

En este mismo experimento, describen una fuerte fluorescencia visible tras la fotodisociación de cetena a 193 nm correspondiente a la transición del CH ($A^2\Delta - X^2\Pi$) en la región de 431.5 nm. Sin embargo, no encuentran ninguna emisión en el rango 500-700 nm que pudiera atribuirse a la transición CH₂ ($b^1B_1 - a^1A_1$), y de ahí deducen que tras la fotólisis a 193 nm de cetena no se forma CH₂ (b^1B_1), sino que sólo se formaría en este proceso CH₂ (a^1A_1).

Ya más recientemente, Unfried *et al* (Unfried 1991; Murray 1992) describen la primera prueba directa de la formación del radical *cetenilo* (HCCO) tras la fotólisis de cetena a 193 nm mediante estudios de espectroscopía infrarroja de alta resolución. Ello establece una *nueva vía* de fotodisociación a tener en cuenta en este proceso, además del canal fotoquímico ya conocido y descrito que produce CH₂ y CO y que también es observado en este trabajo (el monóxido de carbono se observa vibracionalmente excitado, mediante espectroscopía infrarroja).

Liu *et al* (1992) examinan la fotodisociación de la cetena mediante espectroscopía Raman resonante en la región del ultravioleta lejano (con radiación entre los 217 y los 200 nm, longitudes de onda que corresponden a excitación en la misma banda de absorción de la cetena, al estado electrónico b^1B_1). Para ello, excitan la cetena en célula con un láser de colorante triplicado en frecuencia, y estudian la dinámica de disociación del estado b^1B_1 de la cetena. Concluyen que

a longitudes de onda mayores de 200 nm, la disociación de la cetena en metileno y monóxido de carbono tiene lugar desde una geometría de la cetena en la cual, los átomos CCO forman un ángulo, estando los dos átomos de H en el plano perpendicular al plano definido por el ángulo CCO. Los resultados experimentales no permiten obtener ninguna conclusión, sin embargo, sobre el estado electrónico en que se forma el metileno, pero confirman predicciones de cálculos *ab initio* acerca de la naturaleza de la disociación (Allen 1988), y dan cuenta de forma cualitativa del alto contenido energético en energía rotacional observado experimentalmente en el fragmento CO (Sonobe 1983; Rosenfeld 1983 a).

Los resultados de este trabajo indican que, a longitudes de onda *mayores de 200 nm*, el canal de disociación que implica la ruptura de un enlace C-H, y la subsiguiente *formación de cetenilo*, *no está presente*.

Por último, Castillejo *et al* (1995) han estudiado la fotodisociación de la cetena en célula de fotólisis, y a presiones de cetena en el rango de 200 mTorr en esta misma banda de absorción en el ultravioleta lejano con ayuda de un láser sintonizable espectralmente estrecho (láser de colorante doblado en frecuencia y bombeado por un láser pulsado de XeCl). Excitando la cetena a longitudes de onda de 207, 212.5 y 218 nm, han observado resultados similares a los descritos en esta *Memoria* tras la absorción mono- y bifotónica por parte de la cetena. Observan emisión de fluorescencia del radical CH desde sus tres primeros estados excitados ($A^2\Delta$, $B^2\Sigma^-$ y $C^2\Sigma^+$) al estado electrónico fundamental $X^2\Pi$ en la región entre 300 y 450 nm, y, con mucha menor intensidad, observan también emisión en la región 600-800 nm atribuible a la emisión de fluorescencia del CH_2 (b^1B_1). Resultados similares se han obtenido en la fotodisociación de la cetena deuterada.

De esta forma, la imagen física que obtenemos de la fotofragmentación de la cetena tras la absorción de un solo fotón del láser de ArF es como sigue:

El estado electrónico fundamental de la cetena CH_2CO (X^1A_1) absorbe un primer fotón del láser de ArF, promoviéndose a niveles vibro-rotacionales excitados del estado electrónico b^1B_1 de la misma, desde el cual nunca ha sido observada ninguna emisión de fluorescencia (Rosenfeld 1983 a).

Esta disociación se produce según varios caminos diferentes, como se ha podido determinar experimentalmente; conduce a la ruptura en CHCO y H , y en CH_2 y CO , en este segundo caso, según varios posibles caminos diferentes de fragmentación (Allen 1988).

La presencia del cetenilo CHCO ha sido experimentalmente confirmada, por lo que esta vía de fragmentación parece cierta.

La presencia del CO también ha sido verificada experimentalmente, por lo que la disociación en metileno y monóxido de carbono también parece confirmada.

Han sido sugeridos la formación de CH_2 (a^1A_1) y CH_2 (b^1B_1) (Liu 1992), éste último con menor eficiencia. Nuestros experimentos *concluyen* que se forma el CH_2 (b^1B_1), pero precisamente la emisión de fluorescencia del b^1B_1 al a^1A_1 que prueban este camino de fotofragmentación, imposibilitan el estudio del estado electrónico a^1A_1 por fluorescencia inducida por láser, que sin embargo, parece razonable suponer que también se forma en la fotofragmentación. Por otro lado, aunque no ha sido identificado, sería también posible la formación del estado electrónico fundamental del metileno, el CH_2 (X^3B_1).

Cualquiera de estas cuatro especies (o varias simultáneamente) podría verse involucrada en la absorción de un segundo fotón que produciría el radical CH en sus estados excitados, y que han sido positivamente identificados por las emisiones de fluorescencia que originan al estado electrónico fundamental. Sin embargo, existen otras posibilidades para la formación del metilideno, pero éstas serán discutidas en la Sección siguiente.

5.4. PROCESOS DE DOS FOTONES: FORMACIÓN DEL RADICAL CH.

En un trabajo previo (Luque 1992; Luque 1993), se ha mostrado que el fotofragmento $\text{CH}(A^2\Delta)$ obtenido en la fotodisociación de cetena en célula en flujo, y a temperatura ambiente, se forma con un cierto grado de *alineamiento electrónico*: los niveles rotacionales $\text{CH}(A^2\Delta)$, $v = 0$ con $N' > 13$ muestran *intensidades desiguales* entre las *componentes* Λ simétrica y antisimétrica.

Estas intensidades parecen depender además de las condiciones de focalización del láser de fotodisociación, sugiriendo que en la formación del $\text{CH}(A^2\Delta)$ participan más de un mecanismo.

El conocimiento de la población naciente y el reparto de energía interna en el CH formado tras la disociación puede proporcionar información acerca de los intermediarios de este proceso posibles tras la absorción del primer fotón.

5.4.1. Distribución de población naciente en el radical CH.

En las Secciones 4.3.4 y 4.3.6 de esta *Memoria* se discutió la aplicación del método de descomposición en valores singulares truncada al cálculo de la distribución rovibracional de los radicales CH y CD que originan, respectivamente, los espectros de fluorescencia descritos en las Fig. 4.6 y Fig. 4.13. Las Fig. 4.11 y Fig. 4.16 muestran la distribución vibracional sobre el CH y el CD obtenidos en el cálculo, mientras que las Fig. 4.12 y Fig. 4.17 muestran la distribución rotacional para cada especie.

Las poblaciones vibracionales calculadas son las responsables de la emisión de fluorescencia observada experimentalmente. Sin embargo, la emisión de fluorescencia no es la única vía de desactivación de las moléculas de metilideno y metilideno deuterado en el estado electrónico excitado $A^2\Delta$. Como es bien sabido, los

diferentes estados electrónicos del metilideno están afectados de *predisociación*, lo que afecta a la eficiencia cuántica del proceso de fluorescencia espontánea. Ello implica que las poblaciones vibracionales calculadas (y responsables de la emisión) han de ser corregidas por este efecto de *predisociación*.

Los efectos de *predisociación* en los diferentes estados electrónicos del CH han sido estudiados por Brzozowski (1976). Un estudio más reciente y detallado de los tiempos de vida con resolución rotacional parcial para el sistema de emisión CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$), realizado en estos mismos laboratorios, permite deducir unos valores adecuados para los coeficientes de eficiencia de la emisión de fluorescencia frente a la probabilidad de *predisociación*. El estudio de los tiempos de vida para los estados vibracionales $v = 0$ y $v = 1$, extrapolados a presión cero, arroja un valor de unos 590 ± 40 ns, mientras que para el estado vibracional $v = 2$, se obtiene un valor sensiblemente menor, de unos 300 ± 40 ns (Luque 1994). Ello implica que el estado vibracional $v = 2$ del CH ($A^2\Delta$) tiene una eficiencia de *predisociación*, respecto a los niveles $v = 0$ y $v = 1$, de alrededor de 0.49, y por tanto, la eficiencia del proceso de fluorescencia es del orden de 0.51. Por tanto, la población naciente del nivel vibracional $v = 2$, relativa a los estados vibracionales 0 y 1, es aproximadamente el doble de la descrita en la Fig. 4.11.

En este mismo trabajo (Brzozowski 1976), se describe una *predisociación* adicional para los niveles rotacionales más altos ($N' > 17$) del CH ($A^2\Delta$) $v = 1$. Ello implica que la población de estos niveles rotacionales altos tendrán también que ser corregidos aumentando su población en un porcentaje adicional. Sin embargo, debido a que estas correcciones son pequeñas frente al nivel de error con que se conocen las poblaciones vibracionales, no se han llevado a cabo las mismas.

Para el metilideno deuterado CD, existen también pocos datos acerca de su *predisociación* en la literatura. Danielsson (1993) describe unas eficiencias de *predisociación* de 0.10 y 0.17 para los

estados CD ($A^2\Delta$) $v = 0$ y $v = 1$ respectivamente. Ello implica que la población naciente del estado $v = 1$ es alrededor del siete por ciento mayor que la descrita en la Fig. 4.16 (respecto a la del nivel vibracional $v = 0$).

5.4.2. Análisis del reparto de energía en el radical CH.

En esta Sección se describirán las propiedades más significativas de las distribuciones de población obtenidas para el radical CH tras la fotodisociación de un haz molecular de cetena a 193 nm. Este estudio se realizará fundamentalmente para el nivel vibracional $v = 0$ del metilideno en su primer estado electrónico excitado, por ser éste el nivel vibracional cuyas poblaciones rotacionales se conocen con mayor fiabilidad.

La Fig. 4.12.a muestra la distribución rotacional para el nivel vibracional $v = 0$ del CH ($A^2\Delta$). Como ya se ha establecido en la Sección que precede, los estados rotacionales de este nivel vibracional no están afectados de predisiociación, al menos hasta el nivel rotacional $N = 23$ (Brzozowski 1976).

El término "*distribución rotacional*" no está claramente definido para moléculas que, como el CH, poseen estructura electrónica fina. Hasta ahora, se ha usado para describir la población de los estados rotacionales que pertenecen al *mismo multiplete*, y al mismo estado de *desdoblamiento- Λ* . Para cada distribución rotacional, se ha especificado el estado de spin y el doblete- Λ correspondiente, mediante la notación sugerida por Brown *et al* (1975 b). Otro procedimiento alternativo habría sido promediar sobre los grados de libertad electrónicos (spin y desdoblamiento- Λ), y definir una distribución rotacional *promedio*.

En cualquier caso, y como se percibe claramente en la Fig. 4.12.a correspondiente al estado vibracional fundamental del CH ($A^2\Delta$), las distribuciones rotacionales de población para los distintos

estados de estructura electrónica fina (de multiplete y de Λ -doubling), son prácticamente indistinguibles, dentro del error estimado con que se conocen los valores de la poblaciones rotacionales.

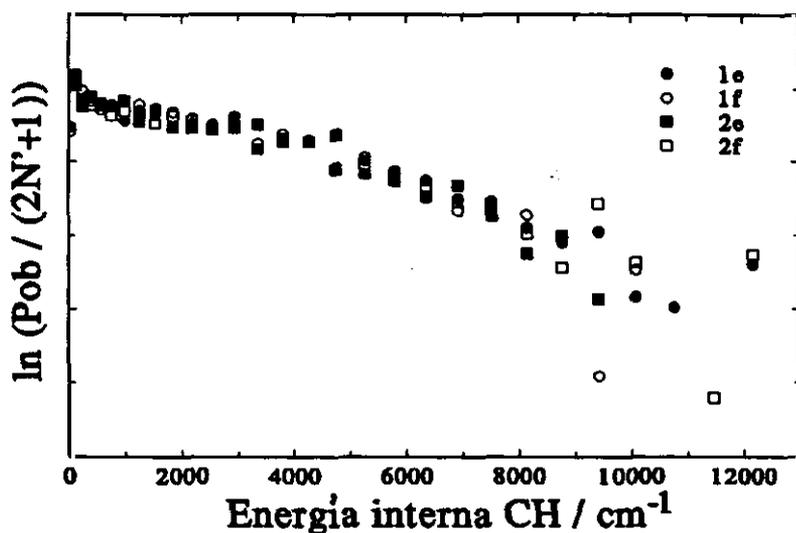


Fig. 5.4 Distribuciones rotacionales de población en representación tipo Boltzmann, para los cuatro subniveles de estructura fina (de spin y de desdoblamiento- Λ) para el nivel vibracional $v = 0$ del radical CH ($A^2\Delta$) obtenido tras la fotodisociación de un haz molecular de cetena a 193 nm. Las poblaciones son las representadas en la Fig. 4.12.a, calculadas según se describió en la Sección 4.3.4.

Esto se aprecia asimismo en la Fig. 5.4, donde se han representado en una misma figura las distribuciones rotacionales de población en representación tipo Maxwell-Boltzmann, para los cuatro subniveles de estructura fina (de spin y de desdoblamiento- Λ) en que se desdobra el nivel vibracional $v = 0$ del radical CH ($A^2\Delta$). En esta representación tipo *Boltzmann* se observa la dependencia lineal propia de las distribuciones de población de equilibrio estadístico. Pueden ser descritas adecuadamente, por tanto, por las temperaturas rotacionales dadas en la Tab. 4.1.

La comparación entre las distribuciones rotacionales de población para los distintos niveles vibracionales (Tab. 4.1), muestra un cierto acoplo entre los grados de libertad de *vibración* y *rotación* del CH formado tras la fotodisociación. La comparación de las temperaturas rotacionales para cada nivel vibracional revela que las distribuciones rotacionales dependen, al menos en una ligera medida, del estado vibracional en consideración. El aumento de la energía con el número vibracional hace que la distribución rotacional sea más fría cuanto mayor es el nivel vibracional en consideración.

En nuestros resultados experimentales, y debido a que la separación entre subestados spin-órbita es mucho menor que la separación energética entre subestados de desdoblamiento- Λ (especialmente en el estado electrónico inferior de la transición), las transiciones entre diferentes estados de spin-órbita están completamente solapadas, sin ninguna posibilidad de ser resueltas espectralmente en nuestras condiciones de resolución espectral, mientras que las transiciones entre diferentes estados de desdoblamiento- Λ están parcialmente resueltas, especialmente para números rotacionales N altos.

En cuanto a la selectividad en la formación de los distintos estados de estructura fina electrónica tras la disociación, hay que tener en cuenta tanto la distribución para los estados de desdoblamiento- Λ , como la distribución para los distintos estados de spin-órbita, como la distribución para estados que tengan la misma simetría electrónica.

5.4.2.1. Análisis del reparto de energía para los niveles de spin-órbita.

Dentro de la incertidumbre experimental, los datos obtenidos en nuestros cálculos parecer indicar una distribución de población de población *estadística*; esto es, la distribución de población no depende ni del spin del estado en cuestión, ni de su simetría (componente- Λ).

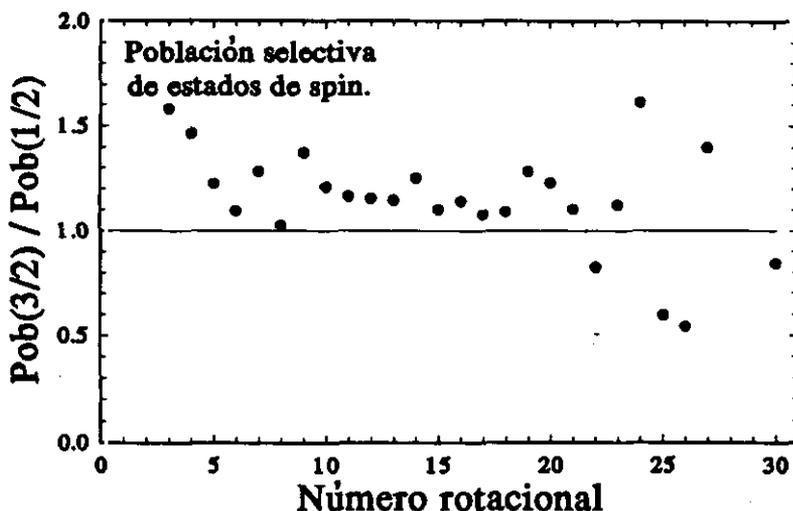


Fig. 5.5 Selectividad en la población de los subniveles de estructura fina de spin-órbita, para el nivel vibracional $v = 0$ del radical CH ($A^2\Delta$) obtenido tras la fotodisociación de un haz molecular de cetena a 193 nm. Se representa el cociente entre las poblaciones de los subniveles 1e y 1f, y las poblaciones de los subniveles 2e y 2f. Dicha proporción se ha multiplicado por el término $(N+1)/N$ para tener en cuenta la degeneración de los estados.

En la Fig. 5.5 se analiza la población de los estados de distinta multiplicidad para el CH, especialmente si la distribución obtenida tras la fotodisociación a 193 nm del haz molecular de cetena tiene carácter estadístico. Se representan en la figura las poblaciones de los distintos subniveles de spin, promediando las poblaciones de los dos subniveles- Λ correspondientes al mismo nivel de spin y mismo estado rotacional N . La población es estadística si para un estado rotacional N dado, la razón de las poblaciones en los multipletes $A^2\Pi_{1/2}$ y $A^2\Pi_{3/2}$ están dadas por sus pesos estadísticos $N/(N+1)$. Se representa por ello en la figura el cociente entre la población de cada multiplete, teniendo en cuenta las degeneraciones de cada uno. Aunque hay pequeñas desviaciones de la unidad, las distribuciones no muestran ninguna selectividad en la

disociación, en las presentes condiciones experimentales y de relación señal/ruido.

5.4.2.2. Análisis del reparto de energía para los niveles de desdoblamiento- Λ .

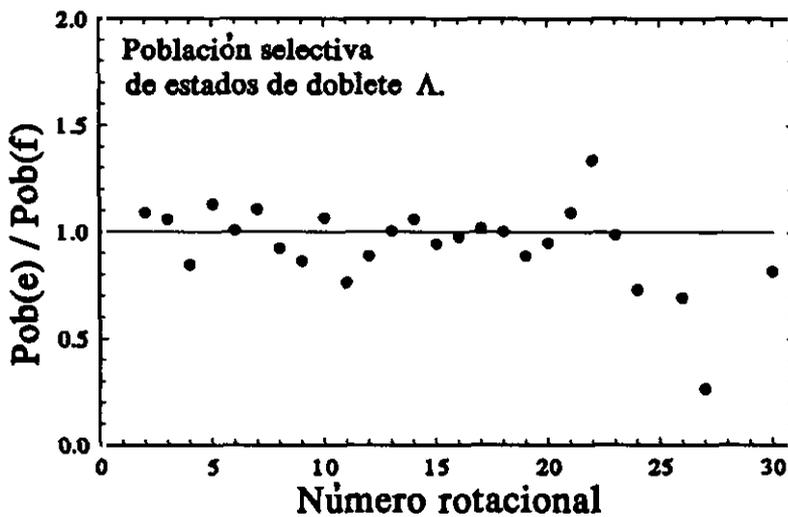


Fig. 5.6 Selectividad en la población de los subniveles de estructura fina de desdoblamiento- Λ , para el nivel vibracional $v = 0$ del radical $\text{CH}(\text{A}^2\Delta)$ obtenido tras la fotodisociación de un haz molecular de cetena a 193 nm. Se representa el cociente entre las poblaciones de los subniveles $1e$ y $2e$, y las poblaciones de los subniveles $1f$ y $2f$.

Por su parte, en la Fig. 5.6 se analizan y comparan las distribuciones rotacionales para los distintos subniveles- Λ , promediando entre los dos estados de spin correspondientes a cada estado N de rotación definido. En esta figura, se representa la población relativa de ambos Λ -doublets para cada estado rotacional.

5.4.2.3. Análisis del reparto de energía para los niveles de simetría electrónica.

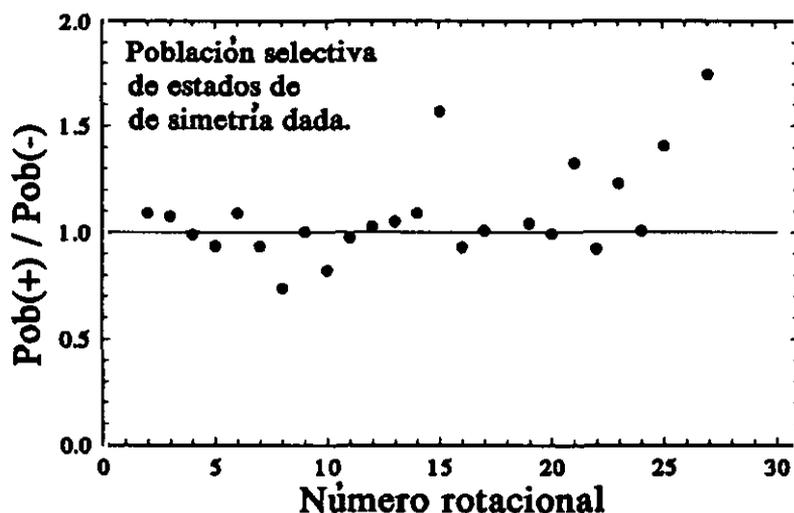


Fig. 5.7 Selectividad en la población de los subniveles de estructura fina respecto a su simetría electrónica, para el nivel vibracional $v = 0$ del radical $\text{CH} (A^2\Delta)$ obtenido tras la fotodisociación de un haz molecular de cetena a 193 nm. Se representa el cociente entre las poblaciones de los subniveles $1e$ y $2f$ (estados simétricos), y las poblaciones de los subniveles $1f$ y $2e$ (estados antisimétricos).

Finalmente, en la Fig. 5.7 se analizan y comparan las distribuciones rotacionales para los subestados con distinta simetría; para ello, se promedian las poblaciones de los dos estados de idéntica simetría para cada estado N de rotación definido. En esta figura, se representa la población relativa de los estados simétricos (+) frente a la población de los estados antisimétricos (-), para cada estado rotacional.

En este caso, al igual que antes, parece que puede descartarse una selectividad que destaque claramente del nivel de incertidumbre con que se conocen las poblaciones de cada estado de estructura fina. Esto contrasta con los resultados que se han obtenido para este mismo

proceso de fotodisociación a 193 nm, cuando la cetena se encuentra inicialmente a una temperatura mayor, y por tanto, el estado inicial está menos definido.

Las distribuciones producto para el CH parecen depender por tanto del estado inicial (temperatura) de la molécula padre, la cetena. En estos trabajos previos de disociación de cetena en célula de vidrio, a temperatura ambiente, se ha observado una ligera preferencia por la población de los estados simétricos para niveles rotacionales entre el 14 y el 19, mientras que esta tendencia se invierte para niveles rotacionales mayores, entre el 20 y el 23 (Luque 1993).

La Fig. 5.7 muestra, sin embargo, que para las condiciones de focalización del láser de fotólisis con que se ha trabajado en los presentes experimentos, y en las condiciones de no colisión típicas de los experimentos en haces moleculares, esta dependencia respecto a la simetría de los estados de desdoblamiento-A no aparece.

Esto contrasta asimismo con lo que ocurre en otros procesos de fotodisociación láser, donde se observase distinta selectividad en cuanto a la población de los estados de distinta simetría tras la fotólisis, esta dependencia de la selectividad en las condiciones iniciales de la molécula padre sería la inversa. Así, en la fotodisociación láser a 157 nm (láser de F₂) de la molécula de H₂O, se observa que a temperatura ambiente no existe ninguna selectividad entre los subniveles-A, mientras que a temperaturas propias de una expansión supersónica, se consiguen proporciones de uno a veinte entre la población de uno de los dobletes-A frente a la población del otro (P. Andresen y R. Schinke en Ashfold 1987).

5.4.3. Reparto estadístico (Prior) de energía sobre el radical CH, según distintos procesos de fotofragmentación.

La distribución sobre los estados cuánticos de un sistema físico que tiene una probabilidad estadística máxima se define como

272 Procesos en la fotofragmentación de cetena.

distribución *Prior*. Por su propia definición, el concepto de distribución *Prior* está basado en propiedades termodinámicas, que pueden ser descritas en términos de la entropía de tal distribución (Ben-Shaul 1981).

La distribución *Prior* o de entropía máxima es aquella distribución, por tanto, que asigna a cada estado una población proporcional a su peso estadístico (según se infiere del espacio de fases del sistema físico en cuestión, y según la energía total disponible), sin ninguna consideración de posibles efectos o restricciones dinámicas (Levine 1987).

En general, aquellas reacciones que no tienen barrera energética en el canal de salida, muestran experimentalmente un reparto de energía que suele aproximarse bien al predicho por un modelo estadístico tipo *Prior*, esto es, al más probable desde el punto de vista estadístico (Zamir 1980). De esta forma, las distribuciones de población para los fotofragmentos que aparecen en un proceso de fotodisociación reflejarán la presencia o ausencia de barreras en el camino de salida, así como otras propiedades de la superficie de energía potencial en que se produce la disociación, y el mecanismo y la escala temporal en que ésta se produce (Nesbitt 1985).

La observación de una distribución de población rotacional cercana a la *Boltzmann* sugiere que el proceso de disociación ocurre en una escala temporal suficientemente larga como para permitir una transferencia de energía efectiva y, por tanto, un proceso de acercamiento al equilibrio para la energía de rotación de los fragmentos. En este caso, es de esperar una distribución de población bien caracterizada por modelos estadísticos de tipo *PST* (según *teorías del espacio físico*) (Nesbitt 1985).

El modelo estadístico *PST* conduce a semejantes conclusiones que el modelo *Prior* cuando en el primer modelo se ignora la *ligadura* impuesta sobre la *conservación de momento angular*, sustituyendo la suma sobre momentos angulares por un término proporcional a una potencia adecuada de la energía traslacional (Chen 1988).

De esta forma, como el resultado observado para la distribución de estados cuánticos producto no es siempre el límite estadístico, parece conveniente definir alguna medida cuantitativa de las desviaciones respecto a este límite. Existen varias cantidades globales que miden la selectividad y especificidad de una reacción, señalando cuánto se aleja una distribución dada de la distribución *Prior* que define el límite estadístico en el cual todos los estados cuánticos finales son equiprobables. De esta forma, se definen la *deficiencia de entropía* como la desviación *global* de la distribución de población *total* real respecto de la distribución *Prior*; y la *sorpresa* como la medida *local* de este alejamiento de la distribución real respecto de la *Prior* para *cada conjunto* de estados mecanocuánticos (Levine 1987).

El análisis de la sorpresa proporciona un método de búsqueda de *ligaduras* tales que la distribución observada puede ajustarse de forma más efectiva a la distribución experimental (Ben-Shaul 1981). El tipo de ligaduras impuestas estará relacionado, lógicamente, con el tipo de restricciones dinámicas que obedece el proceso físico-químico en cuestión, y que origina la distribución de población observada experimentalmente.

El cálculo de la distribución *Prior* para una *reacción* dada requiere únicamente el conocimiento del número de estados cuánticos en cada grupo de estados. Todos estos grupos de estados producto, energéticamente accesibles, se pueblan según el modelo estadístico *Prior* con una probabilidad proporcional al número de estados en dicho grupo. Las expresiones analíticas utilizadas para los cálculos cuyos resultados se describirán a continuación se recogen en el *Apéndice 2* de esta *Memoria*, para cada vía de fotofragmentación diferente propuesta.

A continuación, se describirán los resultados obtenidos para la *distribución rotacional y vibracional* sobre el radical CH ($A^2\Delta$), calculados con ayuda del modelo de reparto de energía *Prior*, para los varios caminos posibles de ruptura de la cetena a 193 nm.

Tab. 5.6 Energías rotacionales medias (promedio para los cuatro estados de estructura fina) para los niveles vibracionales del radical CH ($A^2\Delta$) formado en la fotodisociación láser de un haz molecular de cetena, obtenidas según un modelo de reparto de energía estadístico Prior, y para un camino de disociación $CH_2CO(X^1A_1) \rightarrow CH(A^2\Delta) + H(^2S_{1/2}) + CO(X^1\Sigma^+)$. Se expresa asimismo la energía vibracional media para todos los estados vibracionales, y para los niveles $v = 0, 1$ y 2 .

CH ($A^2\Delta$)	Promedio
$E_{rot\ med} (cm^{-1}), v = 0$	3150
$E_{rot\ med} (cm^{-1}), v = 1$	2660
$E_{rot\ med} (cm^{-1}), v = 2$	2200
$E_{vb\ med} (cm^{-1})$	1770
$E_{vb\ med} (cm^{-1}) (v = 0, 1, 2)$	1290

En primer lugar, se considerará el camino de disociación vía absorción bifotónica molecular de forma $CH_2CO(X^1A_1) \rightarrow CH(A^2\Delta) + H(^2S_{1/2}) + CO(X^1\Sigma^+)$.

En la Tab. 5.6 se recogen las energías rotacionales medias (que serán un promedio para los cuatro estados de estructura fina en que se desdobra cada nivel rotacional N del metilideno) para los niveles vibracionales del radical CH ($A^2\Delta$) formado en la fotodisociación láser de un haz molecular de cetena, y la energía vibracional media para todos los estados vibracionales formados del metilideno. Se calcula específicamente la energía vibracional media para los niveles vibracionales de menor energía $v = 0, 1$ y 2 , que son los niveles vibracionales experimentalmente observados, para su comparación con el resultado experimental, recogido en la Tab. 4.1. Estas energías se han calculado según un modelo de reparto de energía estadístico Prior, y para un camino de disociación vía absorción bifotónica molecular de forma $CH_2CO(X^1A_1) \rightarrow CH(A^2\Delta) + H(^2S_{1/2}) + CO(X^1\Sigma^+)$ (las expresiones analíticas utilizadas en el cálculo se recogen en el Apéndice 2).

En este proceso, la energía disponible a repartir entre los fragmentos es de unos 17100 cm^{-1} , tal y como se desprende de los datos termodinámicos recogidos para los diferentes estados electrónicos moleculares involucrados en la disociación en las Tab. 5.1 y Tab. 5.2.

La Fig. 5.8, por otro lado, recoge la comparación entre la distribución de población rotacional promedio (de los cuatro subniveles de estructura fina) para el nivel vibracional $v = 0$ del radical CH ($A^2\Delta$) obtenido tras la fotodisociación de un haz molecular de ceteno a 193 nm (Fig. 4.12.a), y la calculada con ayuda del modelo de reparto de energía estadístico Prior para este camino de disociación vía molecular.

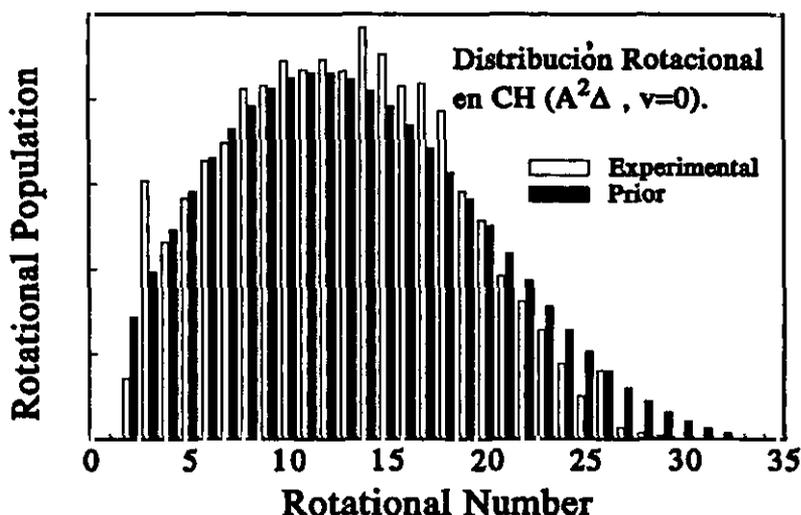


Fig. 5.8 Comparación entre la distribución de población rotacional promedio (de los cuatro subniveles de estructura fina) para el nivel vibracional $v = 0$ del radical CH ($A^2\Delta$) obtenido tras la fotodisociación de un haz molecular de ceteno a 193 nm (Fig. 4.12.a), y la calculada con ayuda del modelo de reparto de energía estadístico Prior para un camino de disociación según el esquema de ruptura molecular $\text{CH}_2\text{CO} (X^1A_1) \rightarrow \text{CH} (A^2\Delta) + \text{H} (S_{1/2}) + \text{CO} (X^1\Sigma^+)$.

Tab. 5.7 Energías rotacionales medias (promedio para los cuatro estados de estructura fina) para los niveles vibracionales del radical CH ($A^2\Delta$) formado en la fotodisociación láser de un haz molecular de cetena, obtenidas según un modelo de reparto de energía estadístico Prior, y para un camino de disociación $CH_2CO(X^1A_1) \rightarrow CH(A^2\Delta) + HCO(X^2A')$. Se expresa asimismo la energía vibracional media para todos los estados vibracionales, y para los niveles $v = 0, 1$ y 2 .

CH ($A^2\Delta$)	Promedio
$E_{rot\ med} (cm^{-1}), v = 0$	3810
$E_{rot\ med} (cm^{-1}), v = 1$	3350
$E_{rot\ med} (cm^{-1}), v = 2$	2790
$E_{vb\ med} (cm^{-1})$	2630
$E_{vb\ med} (cm^{-1}) (v = 0, 1, 2)$	1510

En segundo lugar, se considerará el segundo camino de disociación vía absorción bifotónica molecular posible, según el esquema $CH_2CO(X^1A_1) \rightarrow CH(A^2\Delta) + HCO(X^2A')$.

En la Tab. 5.7 se recogen las energías rotacionales medias para los niveles vibracionales del radical CH ($A^2\Delta$) formado en la fotodisociación láser de un haz molecular de cetena según un camino de disociación $CH_2CO(X^1A_1) \rightarrow CH(A^2\Delta) + HCO(X^2A')$ (las expresiones analíticas utilizadas en el cálculo se recogen en el *Apéndice 2*). Se expresa asimismo la energía vibracional media para todos los estados vibracionales, y para los niveles $v = 0, 1$ y 2 , que son los experimentalmente observados (Tab. 4.1).

Para este cálculo se computa la suma de estados vibracionales, de los que existe suficiente información espectroscópica en la literatura (constantes espectroscópicas en Sappey 1990). Se calculan energías hasta la energía máxima disponible en este proceso, que es de unos $23520\ cm^{-1}$ (según las Tab. 5.1 y Tab. 5.2), y se tiene en cuenta además que la molécula de HCO (X^2A') se disocia por encima del nivel vibracional de *stretching* $v_1 = 1$, calculando solamente los

estados vibracionales $v_1 = 0$ y 1. El cálculo puede realizarse suponiendo para la densidad de estados las aproximaciones de rotor rígido y de oscilador armónico no lineales, pero en este caso las energías medias que se obtienen se encuentran muy infraestimadas.

El cálculo podría haberse efectuado también suponiendo que el HCO se puebla en el estado electrónico excitado A^2A'' , que en su configuración de equilibrio es lineal, pero la insuficiente información disponible acerca de su estructura de niveles energéticos obligaría a considerar la rotación y vibración como variables continuas, y a escribir la densidad de estados según las aproximaciones de rotor rígido y oscilador armónico lineales. Las energías medias que se obtienen de esta forma son menores que las obtenidas para la disociación al estado HCO (X^2A'), ya que la energía disponible para el proceso es menor; este cálculo podría producir, igual que ocurría para el estado electrónico fundamental, energías medias infraestimadas, por lo que no se han recogido en tabla los resultados obtenidos.

En tercer lugar, se considerará el camino de disociación vía radical metileno, según el esquema de ruptura en dos etapas siguiente: en primer lugar, la absorción de un primer fotón por parte del estado X^1A_1 de la cetena produce metileno en su estado electrónico b^1B_1 y CO en su estado electrónico fundamental $X^1\Sigma^+$; en segundo lugar, el metileno formado, con una distribución de energía dada sobre el estado electrónico b^1B_1 se disocia con la absorción del segundo fotón del láser de ArF, formando CH ($A^2\Delta$) y H($^2S_{1/2}$).

En la Tab. 5.8 se recogen las energías rotacionales medias calculadas para los niveles vibracionales del radical CH ($A^2\Delta$), obtenidas según un modelo de reparto de energía estadístico Prior, y para el camino de disociación vía metileno en consideración. Se expresa asimismo la energía vibracional media para todos los estados vibracionales (en este caso, sólo se pueblan los niveles $v = 0, 1$ y 2).

En este caso, tanto los niveles de energía vibracionales como los rotacionales se computan como si fueran variables continuas,

Tab. 5.8 Energías rotacionales medias (promedio para los cuatro estados de estructura fina) para los niveles vibracionales del radical CH ($A^2\Delta$) formado en la fotodisociación láser de un haz molecular de cetena, obtenidas según un modelo de reparto de energía estadístico Prior, y para un camino de disociación en dos etapas: 1) $CH_2CO(X^1A_1) \rightarrow CH_2(b^1B_1) + CO(X^1\Sigma^+)$; 2) $CH_2(b^1B_1) \rightarrow CH(A^2\Delta) + H(^2S_{1/2})$. Se expresa asimismo la energía vibracional media para todos los estados vibracionales (sólo se pueblan los niveles $v = 0, 1$ y 2). La energía vibracional media sobre el $CH_2(b^1B_1)$ formado tras la absorción del primer fotón es de 5380 cm^{-1} .

CH ($A^2\Delta$)	Promedio
$E_{rot\ med} (\text{cm}^{-1}), v = 0$	4360
$E_{rot\ med} (\text{cm}^{-1}), v = 1$	3410
$E_{rot\ med} (\text{cm}^{-1}), v = 2$	2580
$E_{vib\ med} (\text{cm}^{-1})$	1940

utilizando para el cálculo de la densidad de estados sobre el $CH_2(b^1B_1)$ las aproximaciones de rotor rígido y oscilador armónico no lineal (aunque el estado b^1B_1 del metileno es casi lineal). De esta forma, se calcula la distribución de energía vibracional sobre el metileno tras la absorción del primer fotón (la energía disponible en este primer proceso es de unos 13460 cm^{-1} , o algo mayor si se suma la energía térmica), en cien valores distintos para la energía vibracional, evaluados entre cero y el valor de la energía máxima disponible para esta primera etapa del proceso. La energía vibracional media sobre el $CH_2(b^1B_1)$ formado tras la absorción del primer fotón es de 5380 cm^{-1} .

Esta distribución para la energía vibracional sobre el $CH_2(b^1B_1)$ se utiliza para, a partir de ella, evaluar la distribución sobre el CH ($A^2\Delta$) tras la absorción de un segundo fotón del láser. Para ello, se realiza un segundo cálculo *Prior* para cada uno de los cien puntos en que se evaluó la distribución de energía vibracional para el metileno anteriormente, y se pesan los resultados por la fracción de

moléculas que tiene ese valor computado de la energía. Para este segundo proceso, la energía disponible mínima es de 5490 cm^{-1} .

Finalmente, se considerará el camino de disociación vía radical cetenilo, según el esquema de ruptura en dos etapas siguiente: en primer lugar, la absorción de un primer fotón por parte del estado X^1A_1 de la cetena produce cetenilo en su estado electrónico X^2A'' y H ($^2S_{1/2}$); en segundo lugar, el cetenilo formado, con una distribución de energía dada sobre el estado electrónico X^2A'' se disocia gracias a la absorción del segundo fotón del láser de ArF, formando CH ($A^2\Delta$) y CO($X^1\Sigma^+$).

En la Tab. 5.9 se recogen las energías rotacionales medias calculadas para los niveles vibracionales del radical CH ($A^2\Delta$), para este camino de disociación en dos etapas (vía cetenilo), computando los niveles de energía vibracional para el cetenilo por medio de una variable continua. En la Tab. 5.10 se recogen estas mismas energías rotacionales medias, pero computando los niveles de energía vibracional para el cetenilo como si se tratase de una variable discreta. En ambos casos, se expresa además la energía vibracional media para todos los estados vibracionales.

Para ello, y de forma similar a como se hizo para el caso de la disociación vía metileno, se calcula la distribución *Prior* sobre el cetenilo tras la absorción de un primer fotón, y a partir de esta distribución, un segundo cálculo *Prior* calcula la distribución sobre el radical CH ($A^2\Delta$). Para el primer cálculo, se supone que la vibración tiene una densidad de estados continua, y se utiliza la aproximación de oscilador armónico no lineal para computar esta densidad de estados vibracionales para el cetenilo. Se calcula una distribución entre energía cero y la energía máxima disponible para esta primera etapa del proceso (14760 cm^{-1}), en cien puntos equiespaciados. La energía vibracional media sobre el CHCO (X^2A'') formado tras la absorción del primer fotón es de 9850 cm^{-1} . Estos resultados se introducen en un segundo cálculo *Prior* (energía disponible mínima de 3420 cm^{-1} , según se desprende de las Tab. 5.1 y Tab. 5.2), que determina la

distribución sobre el CH ($A^2\Delta$) descrita en la Tab. 5.9. Según los resultados del cálculo *Prior*, en este proceso de ruptura vía cetenido sólo se pueblan los niveles vibracionales $v = 0$ y 1 del CH ($A^2\Delta$).

*Tab. 5.9 Energías rotacionales medias (promedio para los cuatro estados de estructura fina) para los niveles vibracionales del radical CH ($A^2\Delta$) formado en la fotodisociación láser de un haz molecular de cetena, obtenidas según un modelo de reparto de energía estadístico *Prior*, y para un camino de disociación en dos etapas: 1) $CH_2CO(X^1A_1) \rightarrow CHCO(X^2A'') + H(^4S_{1/2})$; 2) $CHCO(X^2A'') \rightarrow CH(A^2\Delta) + CO(X^1\Sigma^+)$. Se utiliza un tratamiento continuo para la densidad de estados que describe la energía vibracional del cetenido. Se expresa asimismo la energía vibracional media para todos los estados vibracionales (sólo se pueblan los niveles $v = 0$ y 1). La energía vibracional media sobre el CHCO (X^2A'') formado tras la absorción del primer fotón es de 9850 cm^{-1} .*

CH ($A^2\Delta$)	Promedio
$E_{\text{rot med}} (\text{cm}^{-1}), v = 0$	3530
$E_{\text{rot med}} (\text{cm}^{-1}), v = 1$	2930
$E_{\text{vib med}} (\text{cm}^{-1})$	926

Si en el cálculo que conduce a la distribución sobre el cetenido (primera etapa) se supone que la energía vibracional del cetenido es una variable discreta, utilizando las frecuencias para los modos normales de oscilación conocidos experimentalmente o a partir de cálculos *ab initio* (Harding 1986) (utilizando en la segunda etapa valores regularmente espaciados), se obtienen resultados muy parecidos para la distribución final sobre el CH ($A^2\Delta$). Para la primera etapa, la formación del radical cetenido en su estado electrónico fundamental X^2A'' , se obtiene una energía vibracional media sobre el mismo formado de unos 7860 cm^{-1} . La Tab. 5.10 recoge los datos para la distribución de energía sobre el CH ($A^2\Delta$) según se obtiene en este segundo caso. Al igual que en ocurriera en el caso del tratamiento continuo para la energía vibracional del cetenido, los resultados del

cálculo *Prior* muestra, para este proceso de ruptura vía cetenilo, que sólo se pueblan los niveles vibracionales $v = 0$ y 1 del metilideno.

*Tab. 5.10 Energías rotacionales medias (promedio para los cuatro estados de estructura fina) para los niveles vibracionales del radical CH ($A^2\Delta$) formado en la fotodisociación láser de un haz molecular de cetena, obtenidas según un modelo de reparto de energía estadístico *Prior*, y para un camino de disociación en dos etapas: 1) $CH_2CO(X^2A_1) \rightarrow CHCO(X^2A'') + H(^2S_{1/2})$; 2) $CHCO(X^2A'') \rightarrow CH(A^2\Delta) + CO(X^1\Sigma^+)$. Se utiliza un tratamiento continuo para la densidad de estados que describe la energía vibracional del cetenilo. Se expresa asimismo la energía vibracional media para todos los estados vibracionales (sólo se pueblan los niveles $v = 0$ y 1). La energía vibracional media sobre el $CHCO(X^2A'')$ formado tras la absorción del primer fotón es de 7860 cm^{-1} .*

CH ($A^2\Delta$)	Promedio
$E_{\text{rot med}} (\text{cm}^{-1}), v = 0$	3250
$E_{\text{rot med}} (\text{cm}^{-1}), v = 1$	2680
$E_{\text{vib med}} (\text{cm}^{-1})$	879

5.4.4. Mecanismos de formación del radical CH.

Los experimentos de disociación de cetena a longitudes de onda mayores de 200 nm efectuados por Liu (1992) no permiten obtener ninguna conclusión acerca del estado electrónico en que se forma el metileno tras la fragmentación. Sin embargo, sus resultados experimentales sí permiten deducir que el canal de disociación que conduce a la formación de cetenilo no está presente a estas longitudes de onda.

Ello implica una diferencia esencial entre los procesos de fragmentación de la cetena tras la absorción de radiación láser habidos a las longitudes de onda en que se llevan a cabo sus experimentos, y los descritos en esta *Memoria*, realizados a una longitud de onda

menor (193 nm). El canal de fotofragmentación que origina cetenilo está abierto sólo a longitudes de onda por debajo de los 200 nm.

El hecho de que en un trabajo reciente (Castillejo 1995) se haya observado que a longitudes de onda de 207, 212.5 y 218 nm, se forme el fotofragmento CH en los estados electrónicos $A^2\Delta$, $B^2\Sigma^-$ y $C^2\Sigma^+$ de forma similar a como se ha obtenido tras la disociación a 193 nm en los experimentos descritos en esta *Memoria* significa que la naturaleza de los procesos de absorción láser y los posteriores procesos dinámicos que conducen a la formación del metilideno son similares en ambos casos.

Ello descarta que en la formación del radical CH participe como especie intermedia el cetenilo. Un camino de formación del radical CH en que el cetenilo participara activamente mostraría diferencias esenciales entre la disociación por encima y por debajo de 200 nm.

Por otro lado, si bien los resultados obtenidos mediante los cálculos según el modelo *Prior* y recogidos en este mismo *Capítulo* no son concluyentes, la distribución *Prior* obtenida para el proceso de fragmentación vía radical cetenilo es compatible con la distribución de población obtenida experimentalmente para el CH. Sin embargo, el hecho de que el modelo de reparto estadístico *Prior* obtenga que en este proceso de formación del CH no se forma el nivel vibracional CH ($A^2\Delta$) $v = 2$, muestra otra prueba más que apoya la conclusión de que esta vía de fragmentación no parece ser probable.

Como además, todos los experimentos diseñados y llevados a cabo para investigar la presencia de fragmentos primarios de larga vida con dos láseres, descritos en el *Capítulo* anterior, han resultado negativos, podemos concluir con bastante certeza que en el proceso de formación del radical metilideno a partir de cetena, tras la fotodisociación a 193 nm, no participa como especie intermedia el radical cetenilo.

En segundo lugar, y por razones similares, parece que la formación del CH tampoco sigue una ruta de fotofragmentación en la que participe el radical CH₂.

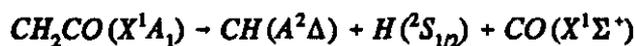
Los experimentos con dos láseres a que se ha hecho referencia anteriormente no han detectado absorción de especies intermedias con el segundo fotón, lo que parece descartar también esta segunda vía radical.

Por otro lado, los cálculos para el reparto de energía según el modelo *Prior* para el proceso vía radical metileno b¹B₁ muestran distribuciones de población mucho más calientes que la distribución experimental. El posible refinamiento del cálculo consistente en calcular la densidad de estados con ayuda de una variable discreta, si bien no es posible, ya que la estructura de niveles sobre el CH₂ (b¹B₁) es mal conocida, tampoco mejoraría la situación, ya que en ese caso, se espera que las energías medias calculadas con ayuda del método *Prior* sean aún mayores.

Por supuesto, la posibilidad de que sean los estados electrónicos de menor energía del metileno, el X³B₁ y/o el a¹A₁ los involucrados en el proceso vía radical que conduce al CH observado es aún menos probable, ya que en este caso, la energía disponible a repartir sería aún mayor, y las distribuciones de poblaciones sobre el CH serían aún más calientes.

Por tanto, y aunque la posible participación del metileno b₁B₁ en el proceso que conduce a la formación del CH no puede descartarse con rotundidad, sí parece que el proceso con mayores indicios es el mecanismo vía absorción bifotónica molecular, sin participación de otras especies moleculares intermedias.

La vía molecular



parece ser por tanto la que cuenta con una mayor probabilidad de ser la responsable de la formación del CH (A²Δ), y seguramente también

de los estados electrónicos de mayor energía del metilideno observados.

Como se desprende de la comparación entre las Tab. 4.1 y Tab. 5.6 por un lado, y de la observación de la Fig. 5.8 por otro, el acuerdo entre los datos experimentales obtenidos y la distribución *Prior* calculada suponiendo este camino de fotodisociación molecular es, dentro de los errores experimentales, notable.

La distribución *Prior* calculada para este proceso es la que más se parece cuantitativamente a la distribución de energía sobre el fotofragmento CH ($A^2\Delta$) observada experimentalmente. Este camino de fotodisociación es además compatible con los datos para la distribución de energía rotacional observada experimentalmente por Fujimoto (1982). Aunque en este trabajo se sugería la posible formación del CH_2 (a^1A_1), compatible desde el punto de vista de la distribución *Prior* tras la absorción de un fotón del láser de ArF con la energía rotacional observada experimentalmente para el monóxido de carbono, nuestros cálculos muestran que la distribución de energía rotacional para el fragmento CO ($X^1\Sigma^+$) obtenida según este proceso de ruptura bifotónica vía molecular es también compatible con la distribución de energía experimental sobre este fotofragmento.

En cualquier caso, y para concluir, hay que decir que lo más probable desde el punto de vista dinámico es que la fotofragmentación ocurra por varios caminos diferentes. Varios de ellos, como ha quedado de manifiesto, han sido positivamente identificados. Identificar inequívocamente el proceso dinámico que origina la formación del radical CH no es, como ha quedado de manifiesto, tarea sencilla. Posiblemente, también sean varios los procesos dinámicos que conducen, tras la absorción de dos fotones del láser de ArF por parte de la cetena, a la formación del *metilideno*.

5.5. BIBLIOGRAFÍA.

- Lardy G. C., "Spectres d'absorption ultra-violetes de quelques cétones et de leurs dimères", *J. Chim. Phys.* 21(1924), 353-385.
- Herzberg G. y Shoosmith J., "Spectrum and structure of the free methylene radical", *Nature* 183(1959), 1801-1802.
- Herzberg G., "The Bakerian lecture: The spectra and structures of free methyl and free methylene", *Proc. Roy. Soc. A* 262(1961), 291-317.
- Herzberg G. y Johns J. W. C., "The spectrum and structure of singlet CH_2 ", *Proc. Roy. Soc. A* 295(1966), 107-128.
- Herzberg G. y Johns J. W. C., "On the structure of CH_2 in its triplet ground state", *J. Chem. Phys.* 54(1971), 2276-2278.
- Welch A. R. y Judge D. L., "Absolute specific photodissociation cross sections of CH_4 in the extreme ultraviolet", *J. Chem. Phys.* 57(1972), 286-290.
- Brown J. M. y Ramsay D. A., "Axis switching in the $A^2A' - X^2A'$ transition of HCO : determination of molecular geometry", *Can. J. Phys.* 53(1975 a), 2232-2241.
- Brown J. M., Hougen J. T., Huber K.-P., Johns J. W. C., Kopp I., Lefebvre-Brion H., Merer A. J., Ramsay D. A., Rostas J. y Zare R. N., "The labeling of parity doublet levels in linear molecules", *J. Mol. Spectros.* 55(1975 b), 500-503.
- Brzozowski J., Bunker P., Elander N. y Erman P., "Predissociation effects in the A, B, and C states of CH and the interstellar formation rate of CH via inverse predissociation", *Astrophys. J.* 207(1976), 414-424.
- Möhlmann G. R. y de Heer F. J., "Measurements of the radiative lifetime of CH_2 (b^1B_1) and absolute CH_2 ($b^1B_1 - a^1A_1$) emission cross sections for electrons (0-2000 eV) on CH_4 ", *Chem. Phys. Lett.* 43(1976), 236-239.
- Danon J., Filseth S. V., Feldmann D., Zacharias H., Dugan C. H. y Welge K. W., "Laser induced fluorescence of CH_2 (a^1A_1) produced in the photodissociation of ketene at 337 nm. The CH_2 ($a^1A_1 - X^3B_1$) energy separation", *Chem. Phys.* 29(1978), 345-351.
- Feldmann D., Meier K., Schmiedl R. y Welge K. H., "Laser induced fluorescence spectrum of singlet methylene. Spectroscopy of the a^1A_1 state", *Chem. Phys. Lett.* 60(1978 a), 30-35.
- Monts D. L., Dietz T. G., Duncan M. A. y Smalley R. E., "New vibronic bands of CH_2 observed in a pulsed supersonic jet", *Chem. Phys.* 45(1980), 133-139.
- Zamir E. y Levine R. D., "Energy disposal in unimolecular elimination reactions", *Chem. Phys.* 52(1980), 253-268.
- Ashfold M. N. R., Fullstone M. A., Hancock G. y Ketley G. W., "Singlet methylene kinetics: direct measurements of removal rates of a^1A_1 and b^1B_1 CH_2 and CD_2 ", *Chem. Phys.* 55(1981), 245-257.

Ben-Shaul A., Haas Y., Kompa K. L. y Levine R. D., "Lasers and chemical change", *Springer Verlag. Berlin, 1981.*

Pitts W. M., Donnelly V. M., Baronavski A. P. y McDonald J. R., " C_2O ($A^3\Pi_i \leftrightarrow X^3\Sigma^-$): laser induced excitation and fluorescence spectra", *Chem. Phys.* 61(1981 a), 451-464.

Duxbury G., "Renner effect in CH_2 ", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 78(1982), 1433-1443.

Fujimoto G. T., Umstead M. E. y Lin M. C., "Dynamics of CO formation in the photodissociation of HNCO and CH_2CO at 193 nm", *Chem. Phys.* 65(1982), 197-203.

Sears T. J., Bunker P. R., McKellar A. R. W., Evenson K. M., Jennings D. A. y Brown J. M., "The rotational spectrum and hyperfine structure of the methylene radical CH_2 , studied by far-infrared laser magnetic resonance spectroscopy", *J. Chem. Phys.* 77(1982 b), 5348-5362.

König R. y Lademann J., "Laser-induced fluorescence detection of HCO produced by laser photolysis of formaldehyde", *Chem. Phys. Lett.* 94(1983), 152-155.

McKellar A. R. W., Bunker P. R., Sears T. J., Evenson K. M., Saykally R. J. y Langhoff S. R., "Far infrared laser magnetic resonance of singlet methylene: singlet-triplet perturbations, singlet-triplet transitions, and the singlet-triplet splitting", *J. Chem. Phys.* 79(1983 a), 5251-5264.

Oakes J. M., Jones M. E., Blerbaum V. M. y Ellison G. B., "Photoelectron spectroscopy of CCO^+ and $HCCO^+$ ", *J. Phys. Chem.* 87(1983), 4810-4815.

Rosenfeld R. N. y Sonobe B. I., "Rotational excitation in the carbon monoxide product of ketene photodissociation", *J. Am. Chem. Soc.* 105(1983 a), 1661-1662.

Sonobe B. I. y Rosenfeld R. N., "Energy disposal in the photofragmentation of ketene", *J. Am. Chem. Soc.* 105(1983), 7528-7530.

Nesbitt D. J., Petek H., Foltz M. F., Filseth S. V., Bamford D. J. y Moore C. B., "Photofragmentation dynamics of ketene at 308 nm: initial vibrational and rotational state distributions of CO product by vacuum UV laser-induced fluorescence", *J. Chem. Phys.* 83(1985), 223-229.

Rädzig A. A. y Smirnov B. M., "Reference data on atoms, molecules and ions", *Springer Verlag. Berlin, 1985.*

Chen P., Pallix J. B., Chupka W. A. y Colson S. D., "High power laser photochemistry. Production of neutral atomic and small molecular fragments by UV multiphoton dissociation", *J. Chem. Phys.* 84(1986), 527-528.

Harding L. B. y Wagner A. F., "Theoretical studies on the reaction of atomic oxygen ($O(^3P)$) with acetylene. 2.", *J. Phys. Chem.* 90(1986), 2974-2987.

Ashfold M. N. R. y Baggott J. E. (ed), "Molecular photodissociation dynamics", *Royal Society of Chemistry. London, 1987.*

Hudgens J. W., Dulcey C. S., Long G. R. y Bogan D. J., "Multiphoton ionization spectra of radical products in the $F(^2P) +$ ketene system: spectral assignments and

formation reaction for CH_2F , observation of CF and CH", *J. Chem. Phys.* 87(1987), 4546-4558.

Levine R. D. y Bernstein R. B., "Molecular reaction dynamics and chemical reactivity", *Oxford University Press. New York, 1987.*

Petek H., Nesbitt D. J., Darwin D. C. y Moore C. B., "Visible absorption and magnetic-rotation spectroscopy of $^1\text{CH}_2$: the analysis of the $b^1\text{B}_1$ state", *J. Chem. Phys.* 86(1987 a), 1172-1188.

Petek H., Nesbitt D. J., Moore C. B., Birss F. W. y Ramsay D. A., "Visible absorption and magnetic-rotation spectroscopy of $^1\text{CH}_2$: analysis of the $^1\text{A}_1$ state and the $^1\text{A}_1 - ^3\text{B}_1$ coupling", *J. Chem. Phys.* 86(1987 b), 1189-1205.

Allen W. D. y Schaefer III, H. F., "Reaction paths for the dissociation $a^1\text{A}$ $\text{CH}_2\text{CO} \rightarrow \text{X}^3\text{B}_1 \text{CH}_2 + \text{X}^1\Sigma^+ \text{CO}$ ", *J. Chem. Phys.* 89(1988), 329-344.

Ashfold M. N. R., Couch A. D., Dixon R. N. y Tutchter B., "Rydberg states of ketene revealed by multiphoton ionization spectroscopy", *J. Phys. Chem.* 92(1988), 5327-5332.

Chen I.-C., Green W. H. y Moore C. B., "Bond breaking without barriers: photofragmentation of ketene at the singlet threshold", *J. Chem. Phys.* 89(1988), 314-328.

Duxbury G. y Jungen Ch., "Effects of orbital angular momentum in CH_2 . The Renner-Teller effect", *Mol. Phys.* 63(1988), 981-998.

Jacox M. E., "Electronic energy levels of small polyatomic transient molecules", *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17(1988), 269-313.

Bley U., Koch M., Temps F. y Wagner H. Gg., "Collision-induced intersystem crossing in CH_2 ($a^1\text{A}_1$): a quantitative analysis using the mixed-state model", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 93(1989), 833-841.

Green W. H., Chen I.-C., Bitto H., Guyer D. R. y Moore C. B., "New vibrational bands of CH_2 ($b^1\text{B}_1$)", *J. Mol. Spectrosc.* 138(1989), 614-629.

Petek H., Nesbitt D. J., Darwin D. C., Ogilby P. R., Moore C. B. y Ramsay D. A., "Analysis of CH_2 $a^1\text{A}_1$ (1,0,0) and (0,0,1) Coriolis-coupled states, $a^1\text{A}_1 - \text{X}^3\text{B}_1$ spin-orbit coupling, and the equilibrium structure of CH_2 $a^1\text{A}_1$ state", *J. Chem. Phys.* 91(1989), 6566-6578.

Xie W., Harkin C., Dai H. L., Green W. H., Zheng Q. K. y Mahoney A. J., "Transient vibrational spectroscopy of $a^1\text{A}_1$ CH_2 $v_2 = 2$ ", *J. Mol. Spectrosc.* 138(1989), 596-601.

Alijah A. y Duxbury G., "Renner-Teller and spin-orbit interactions between the $^1\text{A}_1$, $^1\text{B}_1$ and $^3\text{B}_1$ states of CH_2 ", *Mol. Phys.* 70(1990), 605-622.

Cho S.-W. y Hase W. L., "A model analytic potential energy function for formyl radical decomposition", *J. Phys. Chem.* 94(1990), 7371.

Sappety A. D. y Crosley D. R., "Laser-induced fluorescence in the B-X system of the HCO radical", *J. Chem. Phys.* 93(1990), 7601-7608.

- Green W. H., Handy N. C., Knowles P. J. y Carter S., "Theoretical assignment of the visible spectrum of singlet methylene", *J. Chem. Phys.* 94(1991 a), 118-132.
- Unfried K. G., Glass G. P. y Curl R. F., "Infrared flash kinetic spectroscopy of the ketylenyl radical", *Chem. Phys. Lett.* 177(1991), 33-38.
- Liu X., Westre S. G., Getty J. D. y Kelly P. B., "Examination of the ketene 1B_1 state photodissociation dynamics by far-ultraviolet resonance Raman spectroscopy", *Chem. Phys. Lett.* 188(1992), 42-48.
- Luque J., "Estudios sobre formación de estados electrónicos excitados de metileno mediante métodos cinéticos y de fotodisociación", *Tesis doctoral, U. C. M., Madrid 1992.*
- Murray K. K., Unfried K. G., Glass G. P. y Curl R. F., "Acetylene combustion reactions. Rate constant measurements of HCCO with O_2 and C_2H_2 ", *Chem. Phys. Lett.* 192(1992), 512-516.
- Neyer D. W., Kable S. H., Loison J.-C., Houston P. L., Burak I. y Goldfield E. M., "CO product distributions from the visible photodissociation of HCO", *J. Chem. Phys.* 97(1992), 9036-9045.
- Bley U. y Temps F., "Collision-induced intersystem crossing of CH_2 from a^1A_1 to X^3B_1 : a case study of the mixed-state model", *J. Chem. Phys.* 98(1993), 1058-1072.
- Danielsson M., Erman P., Hishikawa A., Larsson M., Rachlew-Källne E. y Sundström G., "Predissociation effects in the $A^2\Delta$ and $B^2\Sigma^-$ states of CD", *J. Chem. Phys.* 98(1993), 9405-9409.
- García-Moreno I., Lovejoy E. R., Moore C. B. y Duxbury G., "Radiative lifetimes of CH_2 (b^1B_1)", *J. Chem. Phys.* 98(1993 b), 873-882.
- García-Moreno I. y Moore C. B., "Spectroscopy of methylene: Einstein coefficients for CH_2 ($b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$) transitions", *J. Chem. Phys.* 99(1993 c), 6429-6435.
- Hartland G. V., Qin D. y Dai H.-L., "State-to-state rotational energy transfer and reaction with ketene of highly vibrationally excited b^1B_1 CH_2 by time-resolved Fourier transform emission spectroscopy", *J. Chem. Phys.* 98(1993 b), 6906-6916.
- Luque J., Ruiz J. y Martín M., "Unequal Λ -doublet spectral intensities in CH ($A^2\Delta-X^2\Pi$) emission obtained in the ArF laser multiphoton dissociation of ketene", *Chem. Phys. Lett.* 202(1993), 179-182.
- Loettgers A., Untch A., Stumpf M., Schinke R., Werner H.-J., Bauer C. y Rosmus P., "The Renner-Teller-induced predissociation of HCO (A^2A'). Wavepacket calculations using new ab initio potential energy surfaces", *Chem. Phys. Lett.* 230(1994), 290-298.
- Luque J., Ruiz J. y Martín M., "Rotationally resolved rate constant measurements for removal of CH ($A^2\Delta$ and $B^2\Sigma^-$) by ketene", *Laser Chem.* 14(1994), 207-216.
- Castillejo M., Martín M., de Nalda R. y Oujja M., "Photodissociation of ketene with a tunable laser around 212 nm", *Chem. Phys. Lett.* (1995) enviado para publicación.

Werner H.-J., Bauer C., Rosmus P., Keller H.-M., Stumpf M. y Schinke R.,
"The unimolecular dissociation of HCO: I. Oscillations of pure CO stretching
resonance widths", *J. Chem. Phys.* 102(1995), 3593-3611.

Capítulo 6.

Conclusiones.

Capítulo 6.

Conclusiones.

En el *trabajo* desarrollado y descrito en la presente *Tesis Doctoral* se ha estudiado la fotodisociación láser de la molécula gaseosa de cetena (CH_2CO) en un haz molecular, y a una longitud de onda de 193 nm (láser de ArF).

Las condiciones propias del haz molecular supersónica hacen que el estado mecanocuántico de la molécula de cetena de que se parte inicialmente esté muy bien definido. Por otro lado, la anchura espectral del láser de fotodisociación (ArF) garantiza también una alta definición en la longitud de onda de excitación.

Como productos de la fotodisociación se han identificado inequívocamente el radical metilideno CH, gracias a las emisiones de fluorescencia de las transiciones electrónicas $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$, $B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi$, y $C^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$.

Asimismo, se ha identificado por vez primera el metileno CH_2 (b^1B_1) como producto de la fotodisociación a 193 nm de la cetena,

gracias a la débil emisión de fluorescencia de su sistema de transiciones CH_2 ($b^1B_1 \rightarrow a^1A_1$), en la región de longitudes de onda entre 500 y 760 nm. Se ha estimado que se pueblan varios niveles vibracionales altos de este estado electrónico, llegando hasta el nivel $v_2 = 20$ cuando $v_1 = 0$, y a otros niveles de *bending* menores, si se excita el cuanto de *stretching*.

Se ha determinado asimismo la distribución vibro-rotacional con que se forma el radical CH en su estado electrónico $A^2\Delta$, gracias al algoritmo de descomposición en valores singulares truncada desarrollado para este trabajo. Este algoritmo permite, a partir del espectro de fluorescencia del sistema $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$, determinar la distribución vibro-rotacional de población responsable de dicha emisión sobre el estado electrónico CH ($A^2\Delta$).

La comparación de esta distribución de población "experimental" con la obtenida a partir de modelos de reparto energético estadístico para diferentes esquemas de fotodisociación, junto a otros datos experimentales debidos a experimentos de prueba de estados de larga vida muestran que la vía prioritaria para la formación del CH en la fotofragmentación a 193 nm de la cetena es la vía molecular que, tras la absorción bifotónica rompe la molécula madre en CH, H y CO.

Apéndice 1.

Programas de cálculo EMD.

Apéndice 1.

Programas de cálculo EMD.

Paquete de cálculo EMD.

Uno de los resultados del trabajo descrito en esta *Memoria* es el desarrollo y puesta a punto de un conjunto de programas informáticos diseñados para el cálculo y estudio de distintas propiedades moleculares, que permiten a su vez evaluar numéricamente todos los datos necesarios para el cálculo de la distribución vitro-rotacional de población que origina un espectro de emisión de fluorescencia dado para una molécula diatómica.

En este *Apéndice* se describirán brevemente las características más destacadas de los diferentes programas de que consta el paquete.

Requerimientos informáticos.

Hardware:

1. Computador *IBM-PC* o compatible:
 - Al menos 640 kbytes de memoria *RAM*.
 - Coprocesador matemático (su ausencia provoca tiempos de ejecución mucho más largos).
 - Tarjeta de gráficos EGA, VGA o superior.
 - Capacidad de intercomunicación y de transferencia de un número grande de ficheros entre el *PC* y el computador tipo *VAX*.
2. Computador *VAX 6410* o similar:
 - Capaz de manejar una gran cantidad de memoria *RAM*.
 - Alta velocidad de cálculo.

Software:

1. En el *IBM-PC* o compatible:
 - Sistema operativo *DOS 2.0* o superior.
 - *TurboBasic 1.1* (casa *Borland*) o superior. Debido a las enormes dimensiones de los diferentes programas, y sus especiales requerimientos de memoria *RAM*, el programa fuente ha de ser compilado como fichero ejecutable (*.EXE*), y no puede ejecutarse desde dentro de *TurboBasic*.
2. En el *VAX* o computador equivalente:
 - *VMS* o sistema operativo del mismo nivel.
 - Compilador de *Fortran 77* o superior.

Sistema de unidades y aspectos numéricos.

Todas las cantidades físicas usadas o calculadas a lo largo de todos los programas, exceptuando unas pocas excepciones donde otra elección diferente es más conveniente (caso en que esta diferente elección se indica claramente), están expresadas en el sistema *CGS* de unidades. En cualquier caso, las unidades están siempre claramente especificadas.

Los valores para las constantes físicas fundamentales han sido tomados de la referencia Cohen 1994.

Todos los cálculos se han desarrollado en variables reales de *doble precisión* (dieciseis cifras significativas). Esta alta precisión no se conserva en los ficheros de salida, salvo en los ficheros involucrados en la transferencia *PC-VAX*.

Ficheros y datos de entrada.

Los datos moleculares siguientes han de ser tecleados como entrada para el programa *POMOL.BAS*: energía de disociación del estado electrónico molecular, tomada desde el mínimo de la curva de energía potencial; valor de la energía del mínimo de la curva de energía potencial, tomada desde un origen arbitrario (el mismo para todos los estados electrónicos para una molécula diatómica dada); la masa reducida del sistema molecular, en unidades de masa atómica; valor para los momentos angulares (orbital, de *spin*, o total, según el *caso de Hund* de que se trate); valor máximo del número cuántico rotacional considerado; y valores de los coeficientes c_n conocidos (si los hay).

La primera vez que el programa se ejecuta, para un estado electrónico molecular determinado, el programa escribe un fichero de salida (con extensión *.MOL*) que contiene los parámetros moleculares mencionados. Este fichero será leído como fichero de entrada, si *POMOL.BAS* se ejecuta de nuevo para el mismo estado electrónico; será a su vez utilizado como fichero de entrada para el programa *ESTPO.BAS*, siempre que éste se ejecute.

Los ficheros de datos que contienen las constantes espectroscópicas de los estados electrónicos involucrados en la transición electrónica considerada pueden ser leídos por *POMOL.BAS* de tres formas distintas: mediante las constantes espectroscópicas referidas a la posición de equilibrio (fichero con extensión *.ST*), con ayuda de los coeficientes de *Dunham* (fichero con extensión *.DC*), o,

finalmente, como una expansión como función del número cuántico vibracional (fichero con extensión *.VD*). En este último caso, *POMOL.BAS* calculará las constantes espectroscópicas de equilibrio que mejor ajusten a estos valores de energía, creando un fichero de salida (con extensión *.ST*).

El programa *POMOL.BAS* creará ficheros de salida con los puntos, equiespaciados, para las curvas de energía potencial (fichero con extensión *.DAT*). Estas curvas de energía potencial pueden ser bien calculadas por *POMOL.BAS*, o leídas a partir de un fichero de entrada. Los ficheros con las curvas de energía potencial generados por *POMOL.BAS* son leídos por *ESTPO.BAS* como ficheros de entrada.

A su vez, *POMOL.BAS* escribe ficheros con los valores de las funciones de onda radiales para cada estado vibro-rotacional involucrado en el cálculo (fichero con extensión *.DAT*). Las funciones de onda pueden ser calculadas por *POMOL.BAS* o leídas como ficheros de entrada.

La primera vez que una transición electrónica particular es ejecutada, el programa *ESTPO.BAS* escribe un fichero de salida que contiene el momento dipolar de transición para la transición molecular considerada (fichero con extensión *.TM*).

ESTPO.BAS escribe asimismo ficheros de salida con los factores de *Franck-Condon*, los *r*-centroides, los factores de *Hönl-London*, y con las energías de transición para las ramas *P*, *Q* (si aparece) y *R* de cada banda de emisión vibracional (fichero que tendrá extensión *.FCF*).

SVD.FOR, programa escrito en *Fortran*, y que ha de ser compilado y ejecutado en el *VAX*, necesita como entrada ciertos ficheros creados en el *PC* por *ESTPO.BAS*, que habrán de ser transferidos al *VAX*, y crea los ficheros de salida que contienen las distribuciones de población; tras ser transferidos al ordenador personal, son introducidas en el cálculo en el programa *ESTPO.BAS*, y salvados (con extensión *.SIM*). Los ficheros de población son

también leídos por *MEJOPOB.BAS*, que escribe las distribuciones de población mejoradas por prueba y error a partir de las inicialmente devueltas por *ESTPO.BAS* (ficheros con extensiones *.COR*).

El fichero con los puntos espectrales obtenido experimentalmente es requerido por *ESTPO.BAS* para crear la matriz *B* (fichero con el espectro con extensión *.DAT*). *ESTPO.BAS* creará un fichero de salida que contiene el espectro calculado a partir de las distribuciones de población obtenidas en el cálculo (también con extensión *.DAT*).

Finalmente, los puntos espectrales calculados, con la distribución de población mejorada por tanteo con ayuda de *MEJOPOB.BAS* se salvan como ficheros de salida (con extensión *.DAT*).

Programas auxiliares.

Los diagramas de flujo de los programas principales del paquete, *POMOL.BAS* y *ESTPO.BAS*, se muestran respectivamente en las Fig. A1.1 y Fig. A1.2.

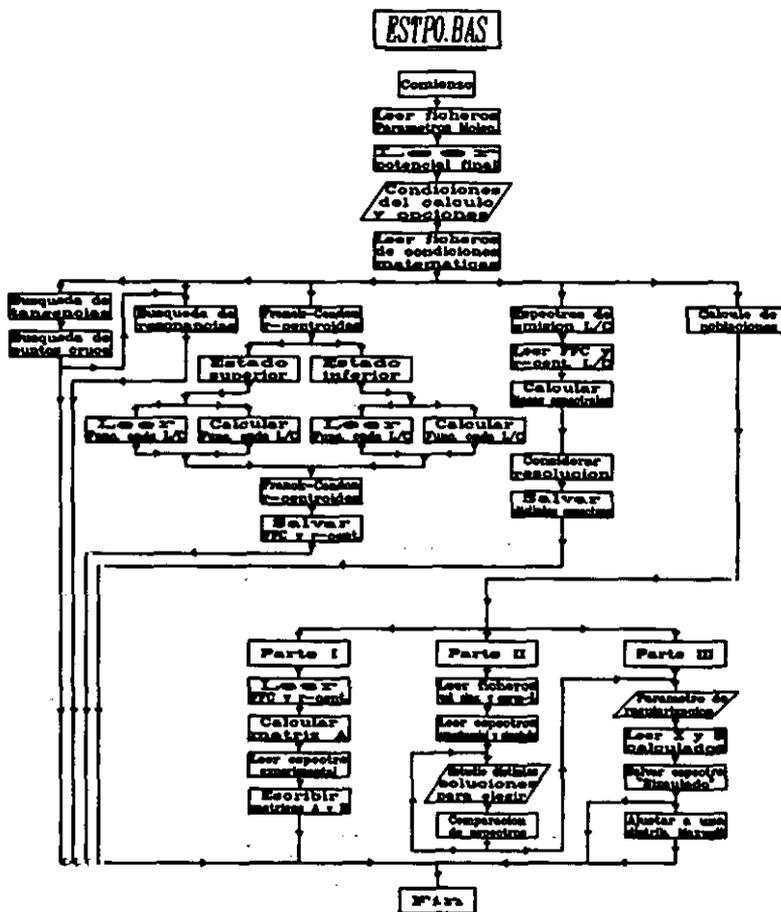


Fig. A1.2 Diagrama de flujo del programa ESTPO.BAS.

CALPOB.BAS. Genera distribuciones de población de Boltzmann a diferentes temperaturas. Obtiene la distribución Boltzmann que más se ajusta a una distribución de población dada, y calcula la correspondiente temperatura de equilibrio. Calcula asimismo las energías vibracional y rotacional promedio que corresponden a una distribución de población obtenida por el algoritmo DVS.

COMESP.BAS. Permite que la rutina de *DVS* compute juntamente varios espectros obtenidos en distintas regiones espectrales y con niveles vibro-rotacionales emisores comunes, o varios sistemas de bandas diferentes que emiten en una misma región espectral.

COMPARA.BAS. Permite comparación gráfica entre diferentes espectros y/o distribuciones de población.

PREPARA.BAS. Prepara los espectros moleculares experimentales para poder ser introducidos en el programa *ESTPO.BAS.*

PROPAR.BAS. Lee y escribe diferentes parámetros matemáticos necesarios en diferentes programas. Se salvan en el fichero *PROPAR.SET.* Estos parámetros son: el procedimiento de interpolación (polinómica, racional diagonal o *spline* cúbico); si se eligen interpolación polinómica o racional diagonal, almacena el orden de la interpolación, mientras que si se elige un método de *spline* cúbico, almacena el valor de la primera derivada de la función interpolada en los puntos inicial y final; almacena el método de búsqueda de puntos en un *array* numérico (bisección o siembra); los parámetros necesarios para la evaluación de las funciones de onda radiales.

README.BAS. Es una guía de las posibilidades, requerimientos y características de los diferentes programas, ficheros, etc.

BIBLIOGRAFÍA.

La bibliografía del presente *Apéndice 1* se halla en el *Capítulo 2.*

Apéndice 2.

***Modelo de reparto estadístico
Prior.***

Apéndice 2.

Modelo de reparto estadístico Prior.

Camino de disociación: $\text{CH}_2\text{CO(X)} \rightarrow \text{CH(A)} + \text{CO(X)} + \text{H(S)}$

La expresión programada es:

$$P^0(v_1, N_1, | E) \propto (2N_1 + 1) \cdot \sum_{v_2=0}^{v_2=v_{2\max}} \sum_{j_2=0}^{j_2=j_{2\max}} (2j_2 + 1) \cdot (E - E_{N_1} - E_{v_1} - E_{j_2} - E_{v_2})^2$$

Para llegar a esta expresión la densidad de estados translacionales se evalúa como: $\rho_T(E_T) = E_T^{(n^3-5)/2}$ donde n es el número de fragmentos, en este caso n=3.

Camino de disociación: $\text{CH}_2\text{CO(X)} \rightarrow \text{CH(A)} + \text{HCO(X)}$

En un caso, se supone para calcular la densidad de estados las aproximaciones de rotor rígido no lineal y de oscilador armónico no lineal para el fragmento HCO(X).

En un segundo cálculo, se podría hacer la suma de los estados vibracionales del HCO. La expresión programada que incluye la aproximación del rotor rígido no lineal para HCO(X) es:

$$P^0(v_1, N_1, | E) \propto (2N_1 + 1) \cdot \sum_{v_2=0}^{v_2=v_{2\max}} (E - E_{N_1} - E_{v_1} - E_{v_2})^2$$

Camino de disociación: $\text{CH}_2\text{CO(X)} \rightarrow \text{CH}_2(\text{b}) + \text{CO(X)}$

La rotación y vibración se tratan como variables continuas y se calcula la densidad de estados por las aproximaciones de rotor rígido y oscilador armónico no lineal (aunque el estado b es casi lineal). Las densidad de estados es:

$$\rho_{v_1}(E_{v_1}) = E_{v_1}^{s-1}$$

donde $s = 3 \cdot (\text{n}^\circ \text{ de átomos}) - 6$

$$g(v_2(E_{v_2})) = 1$$

$$\rho_R(E_R) = E_R^2$$

$$\rho_T(E_T) = E_T^2$$

La expresión programada es, por tanto:

$$P^0(v_1 | E) \propto E_{v_1}^2 \cdot \sum_{v_2=0}^{v_2=v_{2\max}} \sum_{j_2=0}^{j_2=j_{2\max}} (2j_2 + 1) (E - E_{j_2} - E_{v_1} - E_{v_2})^2$$

El programa calcula la distribución de energía vibracional sobre el $\text{CH}_2(\text{b})$; se calculan 100 puntos entre 0 y la energía máxima disponible y se almacenan en fichero.

Posteriormente, se calcula la distribución sobre CH(A) obtenida en la disociación: $\text{CH}_2(\text{B}) \rightarrow \text{CH}(\text{A}) + \text{H}(\text{S})$.

Se hace el cálculo para los cien puntos de la distribución para el metileno, obtenida en el cálculo anterior, y se pesan los resultados por la fracción de moléculas con una determinada energía.

La expresión programada es:

$$P^0(N_1, v_1 | E) \propto (2N_1 + 1)(E - E_{N_1} - E_{v_1})^{\frac{1}{2}}$$

Camino de disociación: $\text{CH}_2\text{CO} \rightarrow \text{CHCO}(\text{X}) + \text{H}(\text{S})$.

La expresión programada es:

$$P^0(E_v | E) \propto E_v^s \cdot (E - E_v)^2$$

En este caso se supone que la vibración es una variable continua y se calcula la densidad de estados vibracional sobre el CHCO utilizando la aproximación del oscilador armónico no lineal (proporcional a E_v^{s-1} ; donde $s=3 \cdot n-6=6$). La distribución se calcula para valores de la energía vibracional entre 0 y la energía disponible a intervalos de 100 cm^{-1} y se almacena en fichero.

Se puede calcular también suponiendo la energía vibracional sobre el CHCO como una variable discreta.

La expresión programada es:

$$P^0(E_v | E) \propto (E - E_v)^2$$

Camino de disociación: $\text{CHCO}(\text{X}) \rightarrow \text{CH}(\text{A}) + \text{CO}(\text{X})$.

El cálculo "prior" se hace para cada uno de los valores de energía del fichero y se acumula la distribución de población obtenida para cada punto pesada por el factor correspondiente a la "fracción" de moléculas de CHCO a esa energía.

La expresión programada es:

$$P^0(v_1, N_1, | E) \propto (2N_1 + 1) \cdot \sum_{v_2=0}^{v_2=v_{2\max}} \sum_{j_2=0}^{j_2=j_{2\max}} (2j_2 + 1) \cdot (E - E_{N_1} - E_{v_1} - E_{j_2} - E_{v_2})^{\frac{1}{2}}$$

BIBLIOGRAFÍA.

La bibliografía del presente Apéndice 2 se halla en el Capítulo 5.