

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



## **TESIS DOCTORAL**

Dinámica y Espectroscopía láser de agregados de van der Waals de moléculas de interés biológico y amoniaco en condiciones de microsolvatación

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Javier Rodríguez Díaz

DIRECTORES

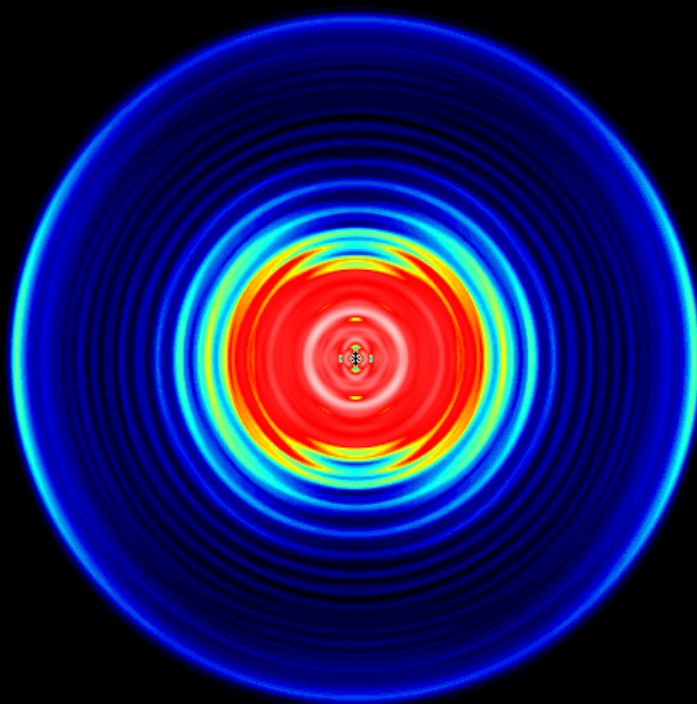
Luis Bañares Morcillo

Luis Rubio Lago

© Javier Rodríguez Díaz, 2020



**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA**



**DINÁMICA Y ESPECTROSCOPIA LÁSER DE  
AGREGADOS DE VAN DER WAALS DE  
MOLÉCULAS DE INTERÉS BIOLÓGICO Y  
AMONIACO EN CONDICIONES DE  
MICROSOLVATACIÓN**

---

**TESIS DOCTORAL**

**JAVIER RODRÍGUEZ DÍAZ**

**FEBRERO 2020**





UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

DINÁMICA Y ESPECTROSCOPIA LÁSER  
DE AGREGADOS DE VAN DER WAALS  
DE  
MOLÉCULAS DE INTERÉS BIOLÓGICO Y  
AMONIACO EN CONDICIONES DE  
MICROSOLVATACIÓN

Memoria presentada por  
**Javier Rodríguez Díaz**

Para optar al grado de  
**Doctor en Ciencias Químicas**

Directores  
Dr. Luis Bañares Morcillo  
Dr. Luis Rubio Lago

Madrid, Febrero 2020





# Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Física y en el Centro de Láseres Ultrarrápidos de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección de los Dres. Luis Rubio Lago y Luis Bañares Morcillo. A ellos quiero agradecer las orientaciones científicas durante la realización de la Tesis y la paciencia que han tenido conmigo.

A Marta, mi compañera de experimento, le agradezco su apoyo y aguante durante los días de laboratorio.

Gracias a Valentín Guadaño y todo el equipo de LASING S. A. por hacer que el sistema laser estuviese siempre funcionando y por todos los conocimientos técnicos transmitidos durante los años en los que realicé la Tesis.

Gracias al Profesor Mike Ashfold, de la Universidad de Bristol, por acogerme en su grupo de investigación durante tres meses y por su apoyo en los momentos personales difíciles que atravesé durante mi estancia. Le estoy profundamente agradecido por el trato y por todo lo que aprendí en su grupo.

Dentro del Departamento de Química Física quiero dar las gracias a Carmen, que fue la primera persona que me animó a hacer la Tesis cuando ambos éramos técnicos en el laboratorio de alumnos. Del mismo modo quiero agradecer a Javier, Marta y Enrique su orientación durante mis primeros pasos dentro del mundo de la investigación.

Del CSIC, no me puedo olvidar de Rebeca, que siempre ha sido una fuente de ayuda y sabiduría, y de Alberto, que aportó base teórica a los experimentos recogidos en mi trabajo de DEA.

También quiero dar las gracias al resto de compañeros del laboratorio que aun no estando implicados en los trabajos de esta Tesis, han hecho más ameno el día a día. Gregory, Gari, Andrés, Gabriel y Jesús, muchas gracias.

Como no, debo agradecer a mis compañeros de Licenciatura: Rocío, Yoli, Anabel, Marta, Alfonso, Eva, Silvia, Hima, Richard, Marisa... su apoyo y su amistad. Gracias también a los que aun siendo ajenos a este mundo de la Química, os habéis interesado por mis investigaciones, especialmente gracias a Leo, Mario y Marina.

Finalmente, quiero dar las gracias a mi padre, y especialmente a Nuria, que aun no siendo una hermana se ha comportado como tal. Y a mis suegros que me han dado una familia cuando lo he necesitado.

La mención más especial tiene que ser para Mariu. Quiero agradecerle su apoyo incondicional. Gracias por la paciencia y el ánimo que me ha permitido presentar esta Tesis. Tu capacidad de trabajo y esfuerzo siempre ha sido un ejemplo y una inspiración para mí.

A Bruno, mi pequeña gran revolución.

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia a través de los proyectos CTQ2008-02578 y Consolider SAUUL CSD2007-00013 y gracias a la concesión de una beca FPI del Ministerio de Ciencia e Innovación, organismo al que también deseo expresar mi agradecimiento por permitir dedicarme íntegramente a este trabajo.

## PUBLICACIONES RELACIONADAS CON LA PRESENTE TESIS DOCTORAL

1.- J. D. Rodríguez, M. G. González, L. Rubio-Lago and L. Bañares. A velocity map imaging study of the photodissociation of the  $\tilde{A}$  state of ammonia. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 406 (2014). Portada de la revista

2.- J. D. Rodríguez, M. G. González, L. Rubio-Lago and L. Bañares. Direct evidence of hydrogen-atom tunneling dynamics in the excited state hydrogen transfer (ESHT) reaction of phenol-ammonia clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 3757 (2014).

3.- J. D. Rodríguez, M. G. González, L. Rubio-Lago and L. Bañares. Photodissociation of pyrrole-ammonia clusters below 218 nm: Quenching of statistical decomposition pathways under clustering conditions. *J. Chem. Phys.*, **137**, 094305 (2012).

4.- L. Rubio-Lago, G. A. Amaral, A. N. Oldani, J. D. Rodríguez, M. G. González, G. A. Pino and L. Bañares. Photodissociation of pyrrole-ammonia clusters by velocity map imaging: mechanism for the H-atom transfer reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 1082 (2011).

## OTRAS PUBLICACIONES

1.- M. G. González, J. D. Rodríguez, L. Rubio-Lago, L. Bañares. Communication: First observation of ground state  $I(^2P_{3/2})$  atoms from the  $CH_3I$  photodissociation in the B-band. *J. Chem. Phys.*, **135**, 021102 (2011).

2.- J. D. Rodríguez, M. G. González, L. Rubio-Lago, L. Bañares, P. C. Samartzis, T. N. Kitsopoulos. Stereodynamics of the Photodissociation of Nitromethane at 193 nm: Unravelling the Dissociation Mechanism. *J. Phys. Chem. A.*, **117**, 8175 (2013).

3.- M. G. González, J. D. Rodríguez, L. Rubio-Lago, L. Bañares. Imaging the stereodynamics of methyl iodide photodissociation in the second absorption band: fragment polarization and the interplay between direct and predissociation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 26330 (2014).

4.- L. Rubio-Lago, J. D. Rodríguez, A. García-Vela, M. G. González, G. A. Amaral and L. Bañares. A slice imaging and multisurface wave packet study of the photodissociation of CH<sub>3</sub>I at 304 nm. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 8186 (2011).

5.- M. G. González, J. D. Rodríguez, L. Rubio-Lago, A. García-Velab and L. Bañares. Slice imaging and wave packet study of the photodissociation of CH<sub>3</sub>I in the blue edge of the A-band: evidence of reverse <sup>3</sup>Q<sub>0</sub> <sup>1</sup>Q<sub>1</sub> non-adiabatic dynamics. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 16404 (2011).

6.- G. A. Amaral, A. Arregui, L. Rubio-Lago, J. D. Rodríguez and L. Bañares. Imaging the radical channel in acetaldehyde photodissociation: Competing mechanisms at energies close to the triplet exit barrier. *J. Chem. Phys.*, **133**, 064303 (2010).

7.- Mikel Sanz, Malgorzata Walczak, Rebeca de Nalda, Mohamed Oujja, José F. Marco, Javier Rodriguez, Jesús G. Izquierdo, Luis Bañares and Marta Castillejo. Femtosecond pulsed laser deposition of nanostructured TiO<sub>2</sub> films. *Applied Surface Science*, **255**, 5206 (2009).

8.- Andreas M. Wenge, Tolga N. V. Karsili, Javier Diaz Rodríguez, Michael I. Cotterell, Barbara Marchetti, Richard N. Dixon and Michael N. R. Ashfold Tuning photochemistry: substituent effects on πσ\* state mediated bond fission in thioanisoles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 16246 (2015).

# Índice General

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
1.1 Fundamentos de la Fotodisociación molecular .....	7
1.2 Cinemática y distribución angular en procesos de fotodisociación .....	11
1.2.1 <i>Cinemática de la fotodisociación molecular</i> .....	14
1.2.2 <i>Cartografía de velocidades con imágenes de iones</i> .....	16
1.2.3 <i>Reconstrucción de las imágenes 2D: métodos de inversión</i> .....	20
1.2.4 <i>Distribución angular de los fragmentos</i> .....	24
1.3 Bibliografía .....	27
<b>2. SISTEMA EXPERIMENTAL</b> .....	<b>29</b>
2.1 Sistema Láser .....	30
2.2 Máquina de haces moleculares .....	38
2.3 Sincronización del experimento .....	49
2.4 Bibliografía .....	51
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	<b>53</b>
3.1 Condiciones de los haces moleculares y montajes ópticos .....	53
3.1.1 <i>Fotodisociación de amoniaco. Condiciones de los haces moleculares y montajes ópticos</i> .....	54
3.1.2 <i>Estudio de la fotodisociación de los clusters pirrol-amoniaco y fenol-amoniaco mediante la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones</i> .....	60
3.2 Calibrado de las imágenes de iones .....	63
3.3 Resolución del cartógrafo de velocidades.....	71
3.3.1 <i>Estimación de la resolución teórica</i> .....	72
3.3.2 <i>Resolución experimental</i> .....	74

3.3.3 Efecto Doppler .....	78
3.4 Bibliografía .....	82
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>85</b>
4.1 Introducción .....	85
4.2 Estudio de la fotodisociación de <i>clusters</i> pirrol-amoniaco mediante la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones: mecanismo de transferencia del átomo de H.....	90
4.3 Fotodisociación de <i>clusters</i> pirrol-amoniaco a longitudes de onda por debajo de 218 nm .....	106
4.4 Estudio de la fotodisociación de <i>clusters</i> fenol-amoniaco mediante la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones.....	116
4.5 Estudio de la fotodisociación del amoniaco en el primer estado electrónico excitado mediante la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones .....	125
<b>5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>137</b>
5.1 Bibliografía .....	141
<b>6. RESUMEN .....</b>	<b>143</b>
<b>7. ABSTRACT .....</b>	<b>147</b>

# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN

Las fuerzas no covalentes que mantienen cohesionadas las moléculas de agua en estado líquido y que le confieren las propiedades tan necesarias para la consecución de la vida son las mismas que confieren estructura a las cadenas de ADN, ARN y proteínas, dotándolas de flexibilidad para permitir la transcripción de la información genética. Se definen como fuerzas de Van der Waals [1] todas aquellas fuerzas atractivas o repulsivas distintas a las debidas a la formación de enlaces o la interacción electrostática de iones o grupos iónicos entre sí. Dentro de estas fuerzas se incluyen dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y fuerzas de London [2]. Se pueden definir los agregados de Van der Waals como los complejos formados por monómeros estables y neutros unidos entre sí. Los altos niveles de radiaciones ionizantes en el universo hacen que nos pueda parecer casi imposible la consecución de la vida, por lo que resulta muy interesante el estudio de la estabilidad de las bases nucleicas bajo la acción de radiación ultravioleta, así como los mecanismos de disipación de la energía radiante. El punto de partida de esta Tesis doctoral ha sido el estudio de la fotoquímica y la fotofísica de agregados de van der Waals o *clusters* formados por cromóforos de bases de ADN y moléculas de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ). Los *clusters* reproducen condiciones de *micro-disolución*, que mimetizan la interacción de las biomoléculas con su entorno y con otras biomoléculas [3].

## INTRODUCCIÓN

Todas las moléculas cromóforas estudiadas (principalmente pirrol y fenol) presentan una transición electrónica, a energías superiores a 4.5 eV, entre el estado fundamental y el estado electrónico excitado enlazante  ${}^1\pi\pi^*$ , principal responsable de la absorción de luz UV de muchas moléculas biológicas. Este estado presenta un cruce no adiabático con el estado repulsivo  ${}^1\pi\sigma^*$ , que puede llevar a la disociación de la molécula liberando un átomo de hidrógeno, H. Dicho estado  ${}^1\pi\sigma^*$  a su vez presenta otro cruce no adiabático con el estado fundamental. La disposición o energía relativa entre estos estados determina el comportamiento de las moléculas una vez que absorben radiación ultravioleta. Dos ejemplos de diferentes disposiciones de estos estados son el pirrol y el fenol. En el fenol el estado  ${}^1\pi\pi^*$  es más estable en energía que el estado  ${}^1\pi\sigma^*$ , y la fotodisociación se produce por efecto túnel, ya que la superposición de estos dos estados genera una barrera energética [4][5][6]. En el pirrol, el estado repulsivo posee ligeramente menos energía que el estado enlazante en la zona de absorción Franck-Condon, lo que provoca que, aunque estudios recientes hayan demostrado que hay efecto túnel en un intervalo muy restringido de energías de excitación en el UV [7], este no sea tan efectivo como en la molécula de fenol. Al formar un agregado de Van der Waals con amoníaco, modificamos la estabilidad de estos estados y, por tanto, la dinámica de la disociación del átomo de hidrógeno. Cuando la molécula se encuentra en estado de mirosolvatación, el átomo de hidrógeno del heteroátomo es eyectado y aceptado por la molécula de amoníaco de solvatación, y ésta adquiere la energía cinética de la disociación. Por medio de la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones podemos determinar esta energía y, por tanto, dilucidar el mecanismo de reacción.

En el transcurso de esta tesis se ha determinado el mecanismo de transferencia de hidrógeno en el estado excitado de los agregados formados por pirrol-amoniaco y fenol-amoniaco, en diferentes tamaños de agregación,  $\text{PhH}(\text{NH}_3)_n$  y  $\text{PyH}(\text{NH}_3)_n$  con  $n=3-5$ , donde PhH y PyH se refieren a las moléculas de fenol y pirrol, respectivamente. Para el sistema pirrol-amoniaco se han obtenido resultados muy relevantes, ya que, barriendo todas las longitudes de onda desde el inicio de la absorción del complejo en el UV hasta aproximadamente 200 nm, se apreció que el efecto túnel que se observa en la

molécula desnuda no sucede en el *clúster*, por lo que se puede deducir que las moléculas de amoníaco estabilizan el estado repulsivo y, por tanto, desaparece la barrera reportada por Stavros y colaboradores [7]. Del mismo modo, se dedujo que la dinámica de transferencia de hidrógeno en el estado excitado ocurre por medio de un mecanismo impulsivo, en contraposición con la interpretación defendida por otros autores [8], y que ésta promovía modos vibracionales preferentes del cofragmento pirrolil. También, durante el transcurso de este trabajo se ha puesto a punto la máquina de haces moleculares con expansiones supersónicas para poder controlar la formación o no de los agregados moleculares, y de la misma manera, se pudo controlar las condiciones de evaporación dentro de los agregados, e incluso sondear cuando se produce dicha evaporación. El trabajo con el pirrol-amoníaco ha permitido la publicación de dos artículos en revistas de alto impacto [9][10].

Por el contrario, en los agregados de fenol-amoníaco ( $\text{PhH}(\text{NH}_3)_n$ ), la energía cinética de los productos ( $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$ ,  $m=2-4$ ) reveló la existencia de tres dinámicas diferentes. Se observó que, por efecto de la solvatación, el inicio de absorción se encuentra a energías más bajas que en el caso de la molécula aislada (282 nm). En esta región (entre 282 nm y 260 nm), la fotodisociación ocurre por efecto túnel ya que el paquete de ondas tiene que atravesar la barrera energética generada por la superposición de los estados  $^1\pi\pi^*$  y  $^1\pi\sigma^*$ . El efecto túnel es un efecto mecanocuántico por el que se violan los principios de la física clásica, de esta manera cuando una partícula se encuentra una barrera de potencial y sin la suficiente energía para superarla, hay una probabilidad no nula por medio de la cual puede atravesar la barrera. Este efecto ya se observó en la molécula desnuda, pero es la primera vez que el efecto túnel se aprecia en una reacción de transferencia de hidrógeno en el estado excitado. También se pudo observar, que al igual que en el pirrol, la solvatación estabiliza los niveles energéticos, aunque en este caso, la estabilización del estado disociativo no ha de ser tan sumamente grande como para hacer desaparecer la barrera. Entre 259 nm y 245 nm se reportó que la fotodisociación ocurre de manera directa, ya que, al utilizar un fotón tan energético en la excitación, nos encontramos por encima de la barrera de disociación. Además, se ha constatado una nueva dinámica que aparece en torno a 208 nm. A esta longitud de onda interviene un

## INTRODUCCIÓN

segundo estado enlazante ( $2^1\pi\pi^*$ ), abriendo un canal de fotodisociación diferente. Este trabajo también ha sido publicado en la Ref. [11].

Para completar el estudio de la dinámica de los agregados de van de Waals, y tener una visión de conjunto, se propuso realizar un estudio sobre el solvatante, es decir, sobre el amoníaco. La molécula de  $\text{NH}_3$  despierta gran interés debido a su estructura, propiedades y por ser un elemento fundamental en el desarrollo de la vida. Se ha especulado sobre su intervención en la aparición del átomo de nitrógeno en las moléculas de ADN, ARN y en las proteínas. Además, es un nutriente fundamental en el sustrato vegetal, lo que ha convertido su producción en un parámetro determinante en la medida del desarrollo industrial de un país. Se utiliza como reactivo en síntesis, como refrigerante, combustible, limpiador debido a su capacidad antibacteriana, o incluso como sustituto del helio en globos sonda. Fue la primera molécula poliatómica detectada en el espacio en 1968 [12], y ello la convirtió en la herramienta fundamental en la espectroscopia interestelar, usándose desde entonces como modelo para los espectros de otras moléculas.

Dentro de los estudios de fotodisociación, el amoníaco despierta especial interés a causa de su cambio de conformación entre el estado fundamental y el primer estado electrónico excitado. El estado excitado, o estado  $A$  ( $\tilde{A}^1A''_2 \leftarrow \tilde{X}^1A'_1$ ), se puebla por la promoción del electrón del último orbital ocupado, el par no enlazante del átomo de nitrógeno ( $1s$ ), al estado Rydberg ( $3s a'_1$ ). Mientras que en el estado fundamental la molécula de amoníaco posee una simetría piramidal  $C_{3v}$ , en el estado excitado se encuentra en una simetría  $D_{3h}$ , que rápidamente tiende a una simetría deformada  $\text{H-NH}_2$  ( $C_{2v}$ ), que terminará colapsando y rompiendo un enlace N-H. Además, el hecho de que el estado excitado sea cuasi-enlazante (estado Rydberg), posibilita que a ciertas energías la disociación se produzca por efecto túnel.

Se ha realizado un estudio exhaustivo de la fotodisociación del amoníaco en su primera banda de absorción ( $\tilde{A}^1A''_2 \leftarrow \tilde{X}^1A'_1$ ), detectando por ionización multifotónica resonante (REMPI) 3+1 el átomo de hidrógeno resultante de la fotodisociación en cada una de las transiciones vibrónicas del amoníaco ( $0^0_0$ ,  $2^1_0$ ,  $2^2_0$ ,  $2^3_0$  y  $2^4_0$ ). El amoníaco posee dos canales disociativos, uno que correlaciona

con el estado fundamental del fragmento  $\text{NH}_2$  ( $\tilde{X}^2B_1$ ) y por el cual disocian los tres primeros estados vibracionales del estado excitado del  $\text{NH}_3$ , y el estado excitado ( $\tilde{A}^2A_1$ ) por el que disocian, en parte, los estados  $2^3_0$  y  $2^4_0$ . Se obtuvieron imágenes de los iones hidrógeno para cada transición vibrónica a partir de las cuales se extrajeron las distribuciones de energía cinética obteniéndose de esta forma las poblaciones vibro-rotacionales para cada uno de los estados electrónicos del fragmento  $\text{NH}_2$ . También se extrajo la anisotropía en función de la velocidad de los fragmentos, cuyo análisis ha permitido proponer un mecanismo de radical frustrado o “roaming” no reportado hasta la fecha en la literatura. Todo el trabajo de la fotodisociación del amoníaco ha sido publicado en un número especial de la revista *Physical Chemistry Chemical Physics* [13].

La memoria está estructurada de aquí en adelante de la siguiente manera:

- Capítulo 1, *Introducción*. En este apartado se presenta una descripción general de los aspectos conceptuales más relevantes de la fotodisociación molecular, cómo son los tipos de disociación (directa o indirecta), cómo se produce la disociación por efecto túnel, la formación de las esferas de Newton o los métodos experimentales empleados. Se tratarán de manera más específica los observables asociados, en concreto la distribución angular y la distribución de energía cinética de los fotofragmentos, sobre los que se basan los estudios llevados a cabo con láseres pulsados de nanosegundos.
- Capítulo 2, *Sistema experimental*. En este capítulo se describen los dispositivos empleados en la realización de los experimentos de este trabajo de Tesis Doctoral: el sistema láser de pulsos de nanosegundos y sus extensiones, y la máquina de haces moleculares con el sistema de detección de imágenes de iones mediante cartografía de velocidades. Por último, se describen los sistemas de sincronización y adquisición de los experimentos.
- Capítulo 3, *Metodología experimental*. En este capítulo se describen los detalles de la realización de cada uno de los experimentos que constituyen

## INTRODUCCIÓN

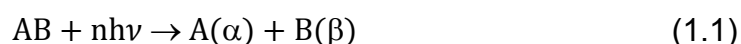
el trabajo de Tesis Doctoral. Los aspectos descritos son los montajes ópticos, las condiciones de expansión de los haces moleculares, y el procedimiento de calibrado del cartógrafo de imágenes de iones.

- Capítulo 4, *Resultados*. El capítulo comienza con una introducción en la que se presenta una descripción de los procesos de fotodisociación de agregados de Van der Waals con los cromóforos objeto de estudio. También se describen las superficies de energía potencial y la dinámica de estas moléculas cuando se encuentran aisladas, para luego poder establecer una comparativa de cómo cambian estas dinámicas por efecto de la solvatación. Posteriormente, el capítulo se estructura en cuatro secciones. En la primera de las ellas, se presentan experimentos de fotodisociación de los *clusters* pirrol-amoniaco,  $\text{PyH}(\text{NH}_3)_n$  con  $n=2-6$  excitando en un rango de longitudes de onda comprendido entre 234 y 218 nm. En la segunda de las secciones, se presenta el mismo experimento que en la sección anterior pero esta vez utilizando longitudes de onda de excitación más al ultravioleta, concretamente se usan longitudes de onda comprendidas entre 214 y 199 nm. En la tercera sección, se estudia la fotodisociación de los *clusters* fenol-amoniaco  $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_n$  con  $n=2-5$ , usando longitudes de onda de excitación comprendidas entre 282 y 200 nm. Y, para finalizar, en la cuarta sección, se realiza un estudio de la fotodisociación de la molécula utilizada como solvatante, esto es,  $\text{NH}_3$  monomérico.
- Capítulo 5, *Conclusiones generales*. En este Capítulo se presentan las conclusiones más importantes de este trabajo.

## 1.1 Fundamentos de la Fotodisociación molecular

Un proceso de disociación molecular consiste en la ruptura de enlaces químicos en una molécula. Para que esto suceda, es condición necesaria, aunque no suficiente, que se deposite una cantidad de energía en el sistema molecular superior a la energía de alguno de los enlaces del sistema. Inducir la disociación con pulsos láser permite depositar energía en el sistema controlando diversas variables como la longitud de onda de la radiación incidente, su intensidad y polarización. En esta Tesis Doctoral se ha llevado a cabo un estudio fundamentalmente experimental sobre la fotodisociación de *clusters* formados por cromóforos de bases de ADN y moléculas de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ). Los sistemas estudiados han sido  $\text{PhH}(\text{NH}_3)_n$  y  $\text{PyH}(\text{NH}_3)_n$ , con  $n=2-6$ , donde PhH y PyH se refieren a las moléculas de fenol y pirrol, respectivamente.

Cuando la intensidad de la radiación láser es del orden de  $10^6 \text{ W/cm}^2$ , una molécula AB puede ser excitada a niveles electrónicos superiores, por medio de la absorción de uno o varios fotones, en el caso de utilizar radiación visible o ultravioleta, o sufrir excitación vibro-rotacional dentro del estado electrónico fundamental, con radiación infrarroja. El sistema molecular excitado puede evolucionar hacia la formación de varios fragmentos atómicos y moleculares en un proceso de fotodisociación, que puede describirse de manera general como:



donde  $\alpha$  y  $\beta$  son los estados cuánticos (traslacional, electrónico y en el caso de tratarse de moléculas, vibro-rotacional) de los fragmentos A y B, respectivamente.

De manera general, un proceso de fotodisociación se inicia cuando la radiación electromagnética interacciona con la molécula de partida. Si la energía absorbida supera la energía de alguno de los enlaces, entonces estos son, a

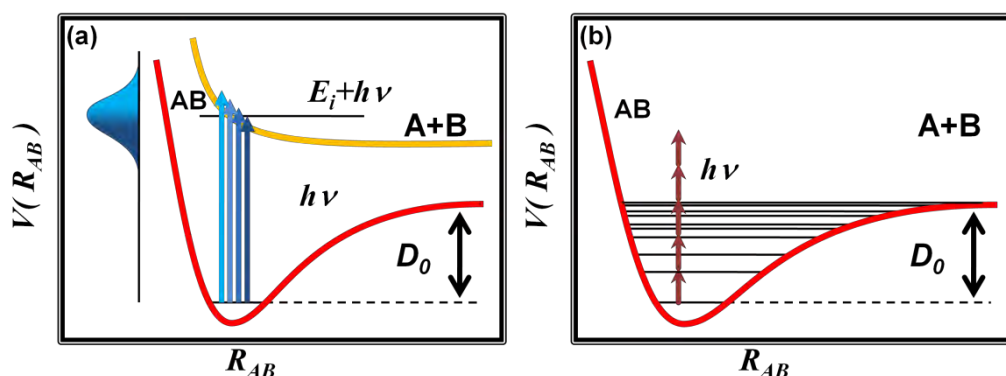
## INTRODUCCIÓN

continuación, susceptibles de sufrir una ruptura. Si esto sucede, el proceso da origen a una serie de fragmentos que se forman en estados cuánticos definidos y con una energía cinética determinada. Esta energía cinética es la resultante del reparto energético entre todos los fragmentos de la energía sobrante total, constituida por la energía interna de la molécula y la energía aportada por la radiación, a la que hay que sustraer la energía necesaria para romper el enlace y las energías internas de los fragmentos resultantes. A cada una de las combinaciones de estados de los fragmentos se le llama *canal de disociación*. Para cada canal, los fragmentos son desprendidos en todas las direcciones del espacio desde un origen común con un vector velocidad cuyo módulo es constante, formando lo que se conoce como *esferas de Newton*, que serán descritas en detalle en la Sección 1.2.1.

El estudio de un proceso de fotodisociación, como podrá verse en las Secciones 4.1-4.4, implica dar respuesta a las siguientes cuestiones: el origen de la ruptura del enlace, la naturaleza y tiempo de vida de los estados excitados implicados en la fotodisociación, la naturaleza de los canales mayoritarios de la reacción, las proporciones de formación entre ellos y el reparto energético.

El mecanismo de ruptura de enlace en una fotodisociación se puede clasificar en dos grandes grupos conocidos como procesos directos o indirectos, dependiendo de la presencia o no de una barrera en la superficie de energía potencial excitada antes de que se produzca la fragmentación del sistema molecular [14].

**Fotodisociación directa:** La Figura 1.1 muestra gráficamente los dos casos característicos de fotodisociación directa. En el primero de ellos, representado en la Figura 1.1a, tras la absorción de radiación, generalmente de longitud de onda en la región del ultravioleta (UV), la molécula, representada de forma genérica como AB, se excita a un estado electrónico superior desde el que disocia sobre una superficie de energía potencial totalmente repulsiva a lo largo de la coordenada de reacción  $R_{AB}$ , sin la participación de barreras o cruces con otras superficies, dando lugar a la formación de los fragmentos A y B.



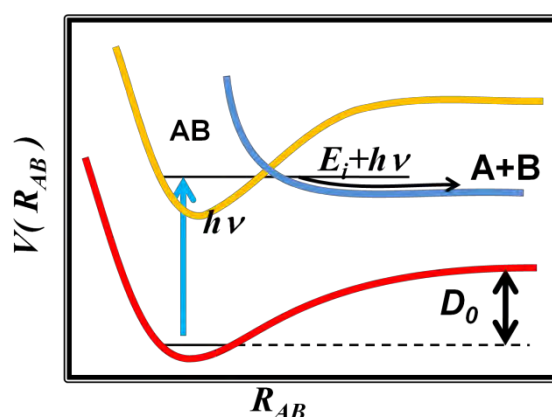
**Figura 1.1:** Curvas de energía potencial involucradas en procesos de fotodisociación directa para una molécula genérica tipo AB por medio de (a) absorción de un fotón de energía  $h\nu$  y disociación en un estado excitado; (b) absorción de  $n$  fotones de energía  $h\nu$  y disociación en el estado fundamental.  $R_{AB}$  es la distancia internuclear de la molécula AB y  $V(R_{AB})$  es la energía potencial en función de la distancia  $R_{AB}$ .

En la Figura 1.1b se muestra el segundo tipo de fotodisociación directa, en el cual se produce la disociación en el estado electrónico fundamental. En este caso, por absorción de varios fotones de radiación infrarroja (IR), se excitan niveles vibrorrotacionales de la molécula genérica AB, cuya energía se sitúa por encima del umbral de disociación, lo que eventualmente puede producir la ruptura del enlace A-B. Algunas características importantes de la fotodisociación directa son:

- Rapidez del proceso: El tiempo de vida del estado excitado es corto, menor que el periodo vibracional de la molécula; es decir, unas decenas o centenares de femtosegundos.
- El espectro de absorción no tiene estructura, es continuo, tal y como puede verse en la Figura 1.1a. Así, cuando la excitación se produce a un solo estado excitado y desde el estado vibracional fundamental del estado electrónico fundamental, la forma del espectro es aproximadamente gaussiana.
- Las propiedades de los fotofragmentos (distribución angular, alineamiento...) contienen información sobre las propiedades del estado excitado de la molécula de partida.

## INTRODUCCIÓN

**Fotodisociación indirecta** por *predisociación electrónica*: La molécula genérica AB, tras la absorción de radiación, es excitada a un estado electrónico ligado, pero que presenta un cruce con un estado excitado electrónico puramente repulsivo, a través del cual disocia la molécula en los fragmentos A y B como consecuencia del acoplamiento entre el estado ligado y el repulsivo. Este proceso, que aparece representado en la Figura 1.2, tiene una duración superior al de fotodisociación directa y depende de la probabilidad de transición entre los estados electrónicos excitados involucrados. El espectro de absorción en este caso tiene estructura discreta, ya que la excitación es a un estado ligado.



**Figura 1.2:** Curvas de energía potencial involucradas en procesos de fotodisociación indirecta por *predisociación electrónica* para una molécula genérica tipo AB. Por medio de absorción de un fotón de energía  $h\nu$  la molécula se excita al estado enlazado (amarillo) que posteriormente sufre una transición no radiativa al estado repulsivo (azul) a través del cual la molécula disocia en los fragmentos A y B.

Otra posibilidad de fotodisociación indirecta se da cuando la excitación se produce a un mínimo local de la superficie de energía potencial a la que accede el sistema. La ruptura inmediata del enlace no se produce debido a la existencia de una barrera de potencial. Sin embargo, la fotodisociación puede finalmente ocurrir por medio de una redistribución de la energía vibracional intramolecular entre los diferentes grados de libertad nucleares, *predisociación vibracional*, o por efecto túnel, *predisociación rotacional*. El tiempo de vida de este estado cuasi-ligado depende de la probabilidad de transferencia de la energía vibracional intramolecular o del efecto túnel. Por último, la fotodisociación puede producirse mediante *conversion interna*. La molécula AB es excitada hasta un

estado electrónico excitado enlazado, desde el cual, mediante *conversion interna*, puede pasar al estado fundamental desde el que disocia. La molécula que pasa al estado fundamental posee una elevada energía interna, por encima del umbral de disociación en el estado fundamental, pudiendo por tanto disociarse de forma eficiente.

Como se verá en el capítulo 4, este tipo de fotodisociaciones indirectas (efecto túnel, conversión interna) son típicas en la dinámica de los cromóforos objeto de estudio en esta Tesis Doctoral, tanto en su variante monomérica como cuando se encuentran en estado de microsolvatación.

## 1.2 Cinemática y distribución angular en procesos de fotodisociación

Consideremos de manera general la ruptura de un sistema molecular como:



En el sistema de referencia del centro de masas de AB, tras la absorción de  $n$  fotones de energía  $h\nu$ , se generan dos fragmentos que son eyectados en sentidos opuestos en el espacio con el mismo momento lineal. Recordemos que, en el caso de un proceso de fotodisociación, A y B representan dos fragmentos atómicos o moleculares neutros.

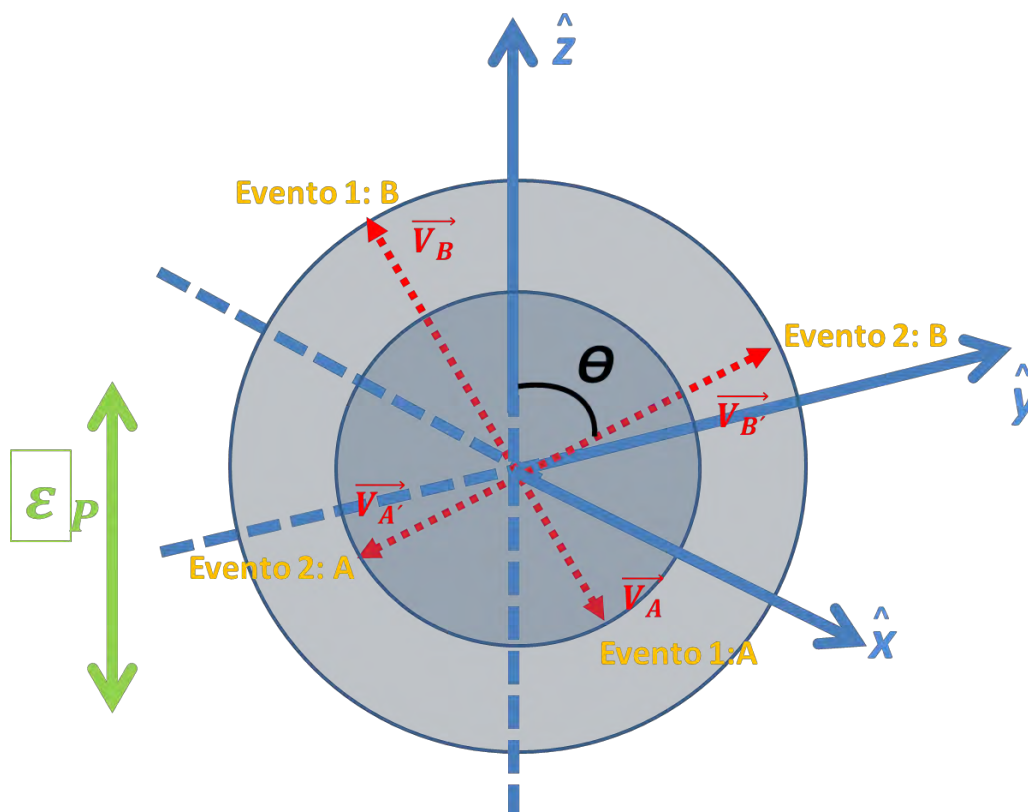
En el caso de la fotodisociación, la energía traslacional (o cinética) total es repartida entre los dos fragmentos de modo que se garantice la conservación de momento y energía, como se verá en la siguiente sección.

Consideraremos la disociación de una molécula como un evento, siendo el origen espacial el centro de masas (CM) de la misma. Para un canal de ruptura dado, cada evento generará fragmentos con la misma velocidad pero distinta dirección; es decir, cada evento genera fragmentos A con la misma velocidad

## INTRODUCCIÓN

pero en distintas direcciones, e igualmente sucede con los fragmentos B. La suma de todos los eventos en el espacio da lugar a unas distribuciones esféricas en el espacio de velocidades denominadas *esferas de Newton*.

En la Figura 1.3 se muestran, a modo de ejemplo, dos eventos para los cuales se ha considerado que la masa del fragmento A es superior a la masa del fragmento B,  $m_A > m_B$  y, por tanto, la velocidad del fragmento B es superior a la del fragmento A,  $v_B > v_A$ .



**Figura 1.3** Esfera de Newton formada por eventos de fotodisociación de la molécula  $AB$ , en el espacio de velocidades. Si el fragmento  $B$  tiene menor masa que  $A$ , para un evento dado el módulo de su vector velocidad será mayor. Para un segundo evento, los módulos de los vectores velocidad de los fragmentos  $A'$  y  $B'$  serán idénticos a los de los fragmentos  $A$  y  $B$ , respectivamente. De este modo para  $n$  eventos, obtendremos una distribución tridimensional que formará la superficie de una esfera para los fragmentos  $B$ , y una esfera de radio menor para los fragmentos  $A$ . El ángulo  $\theta$  es el ángulo que forman los vectores velocidad de los fragmentos con el vector de polarización de la radiación incidente,  $\epsilon_p$ .

De la medición de las esferas de Newton es posible obtener información acerca de la velocidad de los fragmentos como magnitud escalar, y sobre la anisotropía de la fotodisociación, es decir, la probabilidad de encontrar los fragmentos eyectados preferentemente en ciertas regiones de la esfera. Estos dos parámetros, la velocidad o energía traslacional de los fragmentos y la anisotropía de la distribución, serán estudiados en detalle a continuación.

### 1.2.1 Cinemática de la fotodisociación molecular

El balance de energía para una reacción de fotodisociación en la que una molécula AB se rompe en sus fragmentos A y B, siendo  $D_0$  la energía mínima para romper el enlace A-B (energía de disociación de la molécula) será:

$$E_{int}(AB) + E_{cin}(AB) + nh\nu = E_{int}(A) + E_{int}(B) + E_{cin}(A) + E_{cin}(B) + D_0 \quad (1.3)$$

donde  $E_{int}$  es la energía interna de la molécula o de los fragmentos y  $E_{cin}$  la energía cinética de los mismos. Si suponemos que la expansión supersónica que da lugar a la formación de un haz molecular, que corresponde a nuestras condiciones de trabajo, enfría los estados internos de la molécula de partida, entonces  $E_{int}(AB)$  puede considerarse despreciable. Si además tomamos como origen de coordenadas el sistema de referencia del centro de masas de la molécula,  $E_{int}(AB)$  se anula, por lo que la ecuación anterior queda reducida a:

$$nh\nu = E_{int}(A) + E_{int}(B) + E_{cin}(A) + E_{cin}(B) + D_0 \quad (1.4)$$

Así, es posible definir una energía disponible del sistema  $E_{dis}$  como:

$$E_{dis} = nh\nu - D_0 = E_{int}(A) + E_{int}(B) + E_{cin}(A) + E_{cin}(B) \quad (1.5)$$

Del mismo modo es posible definir una energía cinética total disponible del sistema (KER, del inglés *Kinetic Energy Release*), que se expresará como la suma de las energías cinéticas de los fragmentos A y B:

$$KER = E_{cin}(A) + E_{cin}(B) = \frac{1}{2}m_A|\vec{v}_A|^2 + \frac{1}{2}m_B|\vec{v}_B|^2 \quad (1.6)$$

donde  $m_A\vec{v}_A$  y  $m_B\vec{v}_B$  son los momentos lineales de los fragmentos A y B, respectivamente.

Combinando las ecuaciones (1.5) y (1.6) podemos expresar la energía cinética total en función de la energía disponible del sistema:

$$KER = E_{cin}(A) + E_{cin}(B) = nh\nu - D_0 - E_{int}(A) - E_{int}(B) \quad (1.7)$$

donde  $nh\nu$  y  $D_0$  son magnitudes perfectamente conocidas, mientras que  $E_{int}(A)$  y  $E_{int}(B)$  son, en general, determinables experimentalmente. Por ejemplo, para una detección por ionización multifotónica resonante (REMPI) de los productos, es posible seleccionar el estado cuántico que se detecta.

Por conservación del momento lineal en el sistema de referencia del centro de masas, debe cumplirse:

$$m_A \vec{v}_A = m_B \vec{v}_B \quad (1.8)$$

Esto hace que se pueda expresar la energía cinética de cada uno de los fragmentos procedentes de una reacción de fotodisociación de una molécula genérica AB como:

$$E_{cin}(A) = \frac{m_B}{m_A + m_B} KER \quad (1.9)$$

$$E_{cin}(B) = \frac{m_A}{m_A + m_B} KER$$

donde  $m_B/(m_A+m_B)$  y  $m_A/(m_A+m_B)$  son factores de masa.

La molécula genérica AB representa a los cromóforos XH objeto de estudio de esta Tesis Doctoral. El balance energético de la dinámica de disociación del átomo de hidrógeno para el cromóforo aislado se expresaría como:

$$E_{cin}(H) = \frac{m_X}{m_H + m_X} (h\nu - D_0 - E_{vib}(X)) \quad (1.10)$$

Cuando el cromóforo se encuentra en estado de microsolvatación,  $XH(NH_3)_n$ , la dinámica de disociación se explica mediante un **mecanismo impulsivo** en el que el XH en su estado excitado  $^1\pi\sigma^*$  eyecta un átomo de hidrógeno dentro del *clúster*  $(NH_3)_n$ . Este átomo de hidrógeno “colisionaría” con el átomo de nitrógeno de la molécula de  $NH_3$  más cercana, dando lugar a la formación de un radical amonio  $NH_4$ . La energía cinética del átomo de hidrógeno eyectado se repartiría estadísticamente entre los grados de libertad vibracional, rotacional y traslacional del producto  $NH_4(NH_3)_{n-1}$ . La energía traslacional se

## INTRODUCCIÓN

convertiría finalmente en energía cinética responsable de la separación del *clúster*  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$  del radical X.

Por conservación del momento lineal en el sistema de referencia del centro de masas y suponiendo que no se produce excitación vibracional durante el proceso de colisión

$$m_H \vec{v}_H + m_{(\text{NH}_3)_n} \vec{v}_{(\text{NH}_3)_n} = m_{\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}} \vec{v}_{\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}} \quad (1.11)$$

La energía cinética para el fragmento  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$  será

$$E_{cin}(\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m) = \frac{m_H}{m_{\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m}} E_{cin}(H) \quad (1.12)$$

Y dado que los *clústers* de amonio-amoniaco se han generado por transferencia de un átomo de hidrógeno a través de un mecanismo impulsivo:

$$E_{cin}(\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}) = \frac{m_X}{m_{\text{XH}-\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n}} (h\nu - D_0) \quad (1.13)$$

Según el balance energético, cualquier estructura que presenten las distribuciones de energía cinética de los fragmentos  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$ , proviene de la distribución de velocidades del átomo de H eyectado, que contiene información acerca de la actividad vibracional del radical X, y que no se pierde en la colisión con el *clúster*  $(\text{NH}_3)_n$ .

### 1.2.2 Cartografía de velocidades con imágenes de iones

La cartografía de velocidades con imágenes de iones o VMI (del inglés, *Velocity Map Imaging*) fue desarrollada por Eppink y Parker a finales de los años 1990 [15] y constituyó un gran avance respecto a la técnica de imágenes de iones introducida originalmente por Houston y Chandler [16] [17].

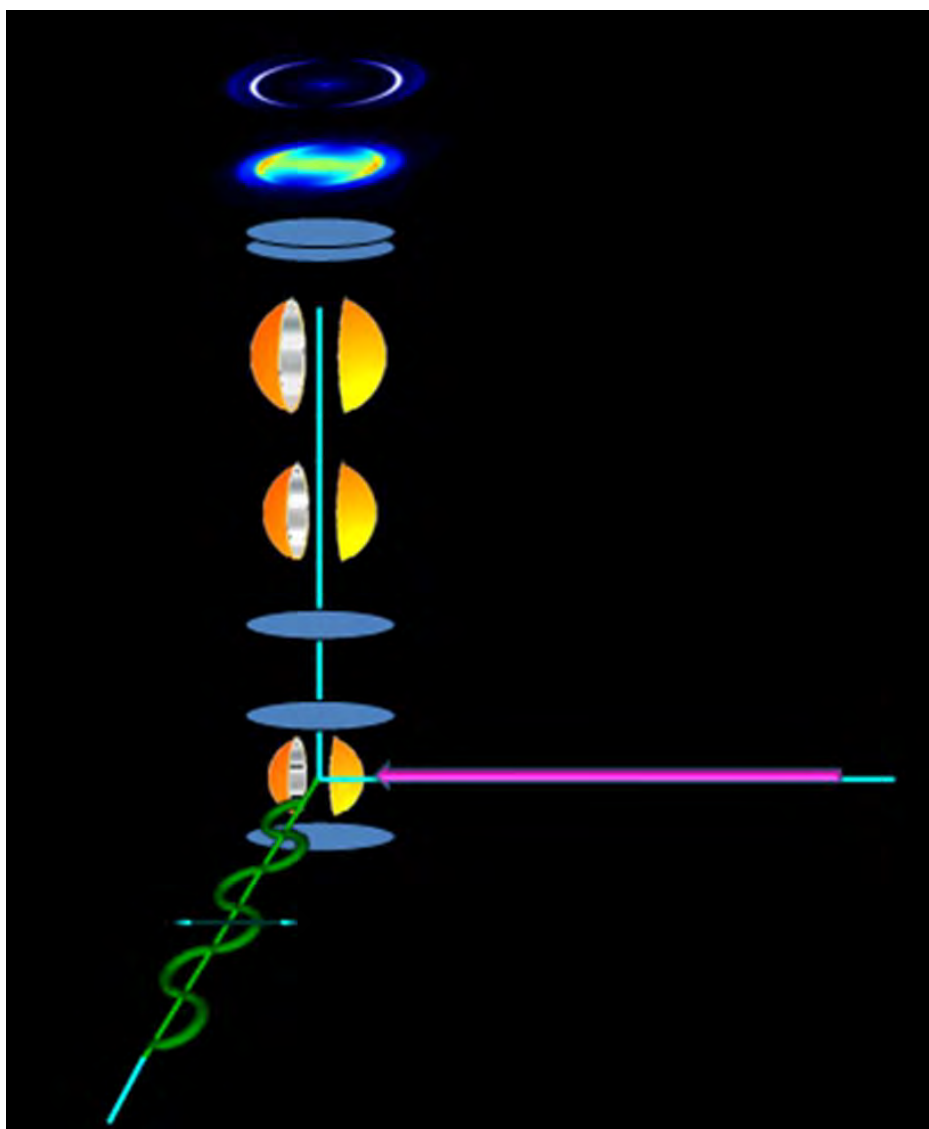
Un experimento de fotodisociación molecular mediante cartografía de velocidades con imágenes de iones está constituido por los siguientes pasos:

1. *Creación de esferas de Newton.* En un primer lugar, un pulso láser de disociación (bombeo) de adecuada longitud de onda interacciona con las moléculas del haz molecular, dando lugar a un estado electrónico excitado que disocia según:  $AB + h\nu \rightarrow AB^* \rightarrow A + B$ . Los fragmentos generados son eyectados en sentidos opuestos respecto al centro de masas de la molécula original, siendo la energía traslacional total repartida entre los dos fragmentos de acuerdo con las ecuaciones vistas en la sección anterior. Dado un canal único de disociación, cada una de las moléculas que fotodisocie generará fragmentos con la misma velocidad, pero distinta dirección, dando lugar a una distribución esférica de velocidades en el espacio. Lógicamente, si B es de menor masa que A, el fragmento B tendrá una velocidad mayor y recorrerá una distancia mayor que el fragmento A por unidad de tiempo. De este modo, la superficie esférica generada por los fragmentos A será de menor radio que la generada por los fragmentos B.
2. *Ionización de los fragmentos.* La detección de los productos de la fotodisociación se realiza por medio de ionización utilizando un segundo pulso láser (normalmente de distinta longitud de onda que el de bombeo) denominado láser de sonda. La técnica láser habitual es la ionización multifotónica resonante, REMPI, selectiva en estados cuánticos de los productos. En este proceso es importante que no se altere la velocidad inicial de las especies neutras que forman las esferas de Newton, requisito que queda garantizado, ya que en el proceso de fotoionización  $A + h\nu \rightarrow A^+ + e^-$ , es el electrón, por su masa mucho menor, la partícula que se lleva prácticamente toda la energía cinética generada en el proceso. Por lo tanto, las esferas de Newton correspondientes a los iones son prácticamente idénticas a las originales correspondientes a las especies neutras.
3. *Proyección de las esferas de Newton de iones en un detector bidimensional sensible a la posición.* Para proyectar la distribución tridimensional de iones en un plano (detector) se utiliza un sistema de lentes electrostáticas entre las que se forman las partículas cargadas. El

## INTRODUCCIÓN

sistema consta de dos placas: Placa extractora (E) y placa repulsora (R). A la placa R se le aplica un potencial positivo, mientras que la placa E está conectada a tierra. Estas placas repelen la esfera generada de iones con carga positiva impulsándola hacia el detector. Una vez superada la placa E, las esferas de iones vuelan libremente a través de un tubo de tiempo de vuelo, expandiéndose hasta alcanzar el detector bidimensional.

4. *Reconstrucción de la distribución 3D de los fragmentos a partir de la imagen 2D proyectada en el detector.* Una vez obtenida la imagen bidimensional, es necesario manipularla matemáticamente para recuperar la distribución 3D original de los fragmentos. Para ello se utiliza la denominada transformada de Abel [18]. Para poder aplicarla se hace imprescindible mantener simetría cilíndrica en el experimento, para lo cual la polarización del pulso láser de bombeo ha de ser lineal y además paralela al plano del detector sensible a la posición. La aplicación de la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones se muestra en la Figura 1.4.



**Figura 1.4** Esquema de un experimento de cartografía de velocidades con imágenes de iones en condiciones de VMI. Tras la interacción entre las moléculas del haz molecular y el pulso láser de excitación (bombeo), los fragmentos forman esferas de Newton, que son posteriormente ionizadas por un segundo pulso láser (sonda) y aceleradas por el campo eléctrico generado en el sistema de extracción (placas extractora y repulsora). Finalmente, éstas son detectadas en el detector MCP y la fluorescencia emitida por la pantalla de fósforo es recogida por una cámara CCD. Nótese que la transición representada en la Figura presenta carácter paralelo (véase la Sección 1.2.5) y que el plano del detector es paralelo al vector polarización del campo, manteniendo la simetría cilíndrica del experimento.

### 1.2.3 Reconstrucción de las imágenes 2D: métodos de inversión

A continuación, se describirá brevemente el fundamento de los métodos de inversión de las imágenes de iones medidas.

Sea el eje  $z$ , como se muestra en la Figura 1.5, el eje de simetría cilíndrica; se denomina  $I(x,y,z)$  a la distribución 3D de la imagen y  $P(x,z)$  a la proyección 2D en el plano del detector (plano  $xz$ ). La distribución 2D de iones medida,  $P(x,z)$ , se puede escribir, por tanto, en función de la distribución 3D original,  $I(x,y,z)$ , como:

$$P(x, z) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x, y, z) dy \quad (1.14)$$

El perfil de intensidad en  $x$  que posee la proyección 2D  $P(x,z)$  para cada valor de  $z$ , esto es  $P_z(x)$ , es la proyección de una función bidimensional  $I_z(x,y)$ . Esto hace posible que el análisis de cada imagen se pueda hacer línea a línea (para cada valor de  $z$ ). Así, si se considera únicamente una fila de la imagen a lo largo del eje  $x$  para un valor dado de  $z$ , sea  $z = z_0$ , se puede definir una función que depende únicamente de  $x$ ,  $f(x)$ , que sustituyendo en la ecuación (1.14) permite obtener:

$$f(x) = P(x, z_0) = \int_{-\infty}^{\infty} s(x, y) dy = 2 \int_0^{\infty} s(x, y) dy \quad (1.15)$$

donde  $s(x,y) = I(x,y,z_0)$ , y se corresponde con una rodaja de la distribución 3D perpendicular al eje de simetría cilíndrica.

A partir de este punto, hay varios procedimientos matemáticos para recobrar  $s(x,y)$  a partir de  $f(x)$ , que es el conjunto de funciones medidas, para reconstruir la distribución de velocidades original, como son la Transformada de Abel, la Transformada de Hankel [18], la proyección hacia atrás o pelado de cebolla (del inglés, *onion peeling*) [19] o métodos iterativos [20]. Cabe destacar, entre los métodos más recientes de inversión de imágenes, el método BASEX



## INTRODUCCIÓN

La ecuación (1.16) puede aplicarse directamente para la extracción de  $s(r)$  a partir de la función medida  $f(x)$ . De este modo, es posible reconstruir la distribución 3D original, ya que aplicando la ecuación (1.15), para cada rodaja de la imagen proyectada,  $f(x, z_0)$ , es posible obtener la función  $s(r, z_0)$ .

**BASEX [25]:** Reisler y colaboradores propusieron en 2002 un método en el que los datos de la proyección experimental se expanden sobre una base de funciones que son proyecciones analíticas de funciones similares a las gaussianas y sin singularidades. Los coeficientes de esta expansión proporcionan directamente la información que se requiere para la reconstrucción de la distribución tridimensional de velocidades. El método se conoce como BASEX (del inglés, *BA*sis *SE*t *EX*pansion).

La idea del método BASEX es hacer una descomposición de la función  $I(r, z)$  en funciones de base  $f_k(r, z)$  según

$$I(r, z) = \sum_{k=0}^{K-1} C_k f_k(r, z) \quad (1.17)$$

Entonces, será posible describir la función distribución de velocidades en 3D,  $I$  y su proyección  $P$ , como expansiones del conjunto de funciones de base empleando los mismos coeficientes:

$$\mathbf{P} = \mathbf{C} \mathbf{G} \quad (1.18)$$

donde  $\mathbf{G}$  es la matriz cuyos coeficientes son las transformadas inversas de Abel de las funciones  $f_k$ :

$$G_k = A^{-1} f_k \quad (1.19)$$

Se eligen funciones de base de tal forma que la transformada inversa de Abel tiene una formulación analítica conocida [25]. Hay que hacer notar que, en general, el número de funciones de base puede ser menor o mayor que el número de píxeles de la imagen, haciendo que el problema esté, o bien insuficientemente determinado, o bien contenga demasiadas ligaduras. En este último caso, no existe  $\mathbf{G}^{-1}$ , que es lo que en principio debería calcularse para

obtener el vector de los coeficientes  $C$ . Una solución a este problema se encuentra en el procedimiento de regularización de Tikhonov [26], según el cual:

$$C = PG^T(GG^T + q^2I)^{-1} \quad (1.20)$$

donde  $q$  es un parámetro de regularización e  $I$  es la matriz identidad. Una vez la matriz  $C$  es obtenida según la ecuación (1.20), se puede construir la imagen invertida según la ecuación (1.17). El método BASEX supone una mejora con respecto a los anteriores métodos de inversión mencionados. Sin embargo, persiste el problema del ruido, que se concentra en el eje transversal de la imagen. Existe una versión del programa BASEX que trabaja bajo entorno Windows y que es distribuida por los autores, Reiser y colaboradores, de forma gratuita bajo petición. Esta ha sido la aplicación del programa BASEX utilizada en este trabajo

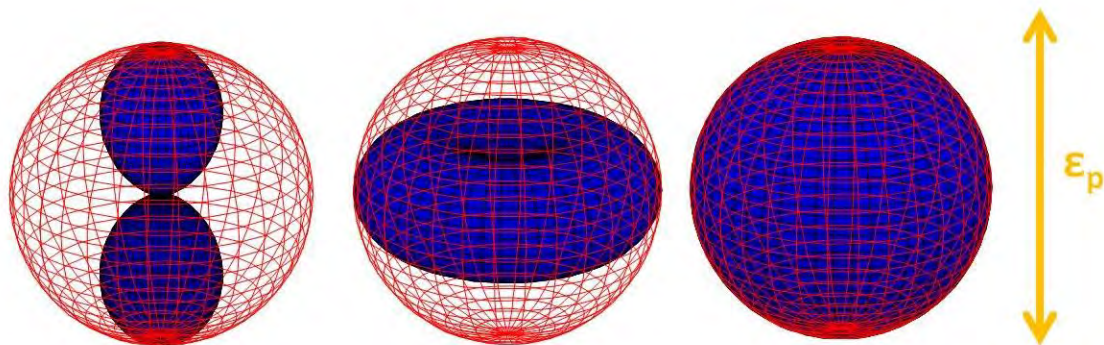
**pBASEX** [22]: El método pBASEX, es similar al método BASEX, pero en un sistema de coordenadas polares; es decir, se elige una base de funciones polares sobre la cual se descompone la imagen medida. La aplicación de las coordenadas polares en la definición de las funciones de base hace que el ruido se acumule en la región central de la imagen, lo cual puede ser preferible en ciertas aplicaciones. No obstante, es necesario escoger una base lo suficiente grande para obtener distribuciones angulares, puesto que, al ser una rutina de ajuste, el número de funciones de base tiene que ser adecuado para reproducir las características de la imagen. Cuando se conoce el número de fotones  $N$  involucrados en el proceso de estudio, se utilizan generalmente  $N+1$  polinomios de Legendre. Existe una versión del programa pBASEX que trabaja en el sistema operativo Linux disponible bajo petición a los autores, García y colaboradores [22].

### 1.2.4 Distribución angular de los fragmentos

Para finalizar vamos a estudiar la distribución de las partículas en las esferas de Newton, esto es, la anisotropía espacial. La distribución angular de los fragmentos está gobernada por el momento dipolar de la transición. En una molécula diatómica, la naturaleza de la transición dependerá de la simetría de los estados inicial y final, pudiéndose definir dos situaciones límite: transiciones paralelas (entre estados de simetría  $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$  o  $\Pi \leftrightarrow \Pi$ ) y perpendiculares (entre estados de simetría  $\Sigma \leftrightarrow \Pi$ ). En las transiciones paralelas el momento dipolar de transición se sitúa paralelo al eje internuclear, mientras que en las transiciones perpendiculares el momento dipolar es perpendicular al eje internuclear. En cualquier caso, serán preferentemente excitadas las moléculas con los momentos dipolares de transición paralelos a la dirección de polarización del campo, quedando las moléculas excitadas alineadas tras la absorción de radiación. Si el tiempo de fotodisociación es inferior al periodo de rotación de la molécula, el alineamiento de la molécula confiere un alineamiento espacial a las velocidades de salida de los fragmentos,  $\vec{v}$ , ya que esta velocidad está alineada en la dirección del eje internuclear de la molécula, estableciéndose, por tanto, una relación entre el vector velocidad de los fragmentos y el vector de polarización del campo eléctrico. En este caso, la distribución angular de los fragmentos es anisotrópica, que es lo que sucede en una fotodisociación directa. Sin embargo, si nos encontramos ante el caso de una fotodisociación indirecta o predisociación, es posible que el tiempo de disociación sea superior al periodo de rotación de la molécula, en cuyo caso se pierde total o parcialmente el alineamiento espacial conseguido por la absorción del fotón, generando una distribución angular más isotrópica. Para transiciones en las que sólo se requiera la absorción de un fotón y en ausencia de efectos de polarización de los fragmentos, como alineamiento del momento angular orbital (fragmento atómico) o rotacional (fragmento molecular), la expresión de la distribución angular de los fragmentos se escribe como:

$$I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \theta)] \quad (1.16)$$

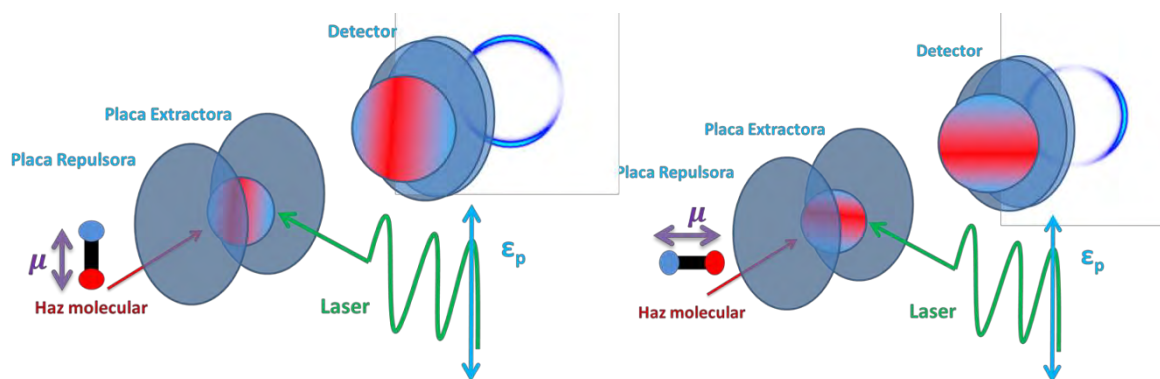
donde  $I(\theta)$  es la distribución angular de los fragmentos con un ángulo  $\theta$ , que se define entre el vector de polarización de la radiación electromagnética  $\vec{\epsilon}$  y el vector velocidad de los fragmentos  $\vec{v}$  en la esfera de Newton,  $\sigma$  es la sección eficaz de absorción y  $P_2(\cos\theta)$  es el segundo polinomio de Legendre. La anisotropía viene determinada por el parámetro  $\beta$ , el cual nos indica que nos encontramos ante una transición paralela cuando  $\beta = 2$ , una transición perpendicular cuando  $\beta = -1$  o una distribución isotrópica cuando  $\beta = 0$ . Las distribuciones angulares que se obtendrían en estos tres casos límite pueden verse en la Figura 1.8. Como podemos ver, la probabilidad de encontrar el fragmento de la fotodisociación es mayor en los polos de la esfera cuando tenemos una  $\beta = 2$ , y en en el ecuador de la esfera con una  $\beta = -1$ .



**Figura 1.8:** Representación de la ecuación (1.25) de las distribuciones angulares de probabilidad de emisión de fragmentos con los valores  $\beta=2$  (izquierda, transición puramente paralela),  $\beta=-1$  (centro, transición puramente perpendicular) y  $\beta=0$  (derecha, distribución isotrópica). La doble flecha representa la dirección de polarización del láser.

A continuación, se representan de forma esquemática las imágenes de iones 2D medidas por medio de la técnica de VMI para transiciones paralela y perpendicular.

## INTRODUCCIÓN



**Figura 1.9:** En la parte derecha se representa la fotodisociación en una transición paralela en la que el momento dipolar de transición ( $\mu$ ) es paralelo al eje internuclear, con parámetro de anisotropía  $\beta=2$ . En la parte izquierda se presenta el caso de una transición perpendicular en la que el momento dipolar de la transición es perpendicular al eje internuclear,  $\beta=-1$ . En ambos casos el vector polarización de la radiación láser es paralelo al plano del detector (para mantener la simetría cilíndrica del experimento que nos permite realizar la inversión de Abel). En las esferas de Newton se representa en rojo las zonas con mayor probabilidad de encontrar eventos siendo  $I(\theta) \propto \cos^2\theta$  para una transición paralela pura y  $I(\theta) \propto \sin^2\theta$  para una transición perpendicular pura.

En los casos en tiempo de vida del estado excitado  $\tau$ , es similar al periodo rotacional de la molécula,  $\tau_{rot}$ , se puede emplear un tratamiento clásico de la rotación de las moléculas y puede evaluarse el parámetro de anisotropía asintótico mediante la expresión:

$$\beta(\omega, \tau) = \beta_0 \frac{1+(\omega\tau)^2}{1+(\omega\tau)^4} \quad (1.17)$$

donde en una paralela pura es  $\beta_0=2$  y una perpendicular pura sería  $\beta_0=-1$ . En la ecuación,  $\tau$  es el tiempo de vida de una molécula en el estado predisociativo y  $\omega$  es la velocidad angular de la molécula excitada, tal que  $E_{rot} = \frac{I_b \omega^2}{2}$ , siendo el momento de inercia principal de la rotación  $I_b$  y  $E_{rot}$  la energía de rotacional.

## 1.3 Bibliografía

- [1] J.D. van der Waals. The equation of states for gases and liquids. in Nobel Lecture, 1910.
- [2] PAC, 1994, 66, 1077. (*Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994)*) on page 1175
- [3] P-Y. Cheng, J.S. Baskin, A. H. Zewail, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **103**, 10570 (2006)
- [4] M.R.N. Ashfold, B. Cronin, A.L. Devine, R. N. Dixon, M. G. D. Dix, *Science* **312**, 1637 (2006)
- [5] M. G. D. Dix, A.L. Devine, B. Cronin, R. N. Dixon, M.R.N. Ashfold, *Journal of Chemical Physics*, **125**, 133318 (2006)
- [6] Michael N. R. Ashfold, Graeme A. King, Daniel Murdock, Michael G. D. Nix, Thomas A. A. Olivera, Alan G. Sagea, *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 1218 (2010)
- [7] Gareth M. Roberts, Craig A. Williams, Hui Yu, Adam S. Chatterley, Jamie D. Young, Susanne Ullrich, Vasilios G. Stavros, *Faraday Discuss* **163**, 95, (2013)
- [8] O. David, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, H. Kang, S. Martrenchard, T. Ebata and A. L. Sobolewski, *J. Chem. Phys* **120**, 10101 (2004)
- [9] L. Rubio-Lago, G. A. Amaral, A. N. Oldani, J. D. Rodríguez, M. G., González, G. A. Pino, L. Bañares, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 1082, (2011)
- [10] J. D. Rodríguez, M. G. González, L. Rubio-Lago, L. Bañares, *J. Chem. Phys.* **137**, 094305 (2012)
- [11] J. D. Rodríguez, M. G. González, L. Rubio-Lago and L. Bañares, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **16**, 3757 (2014)
- [12] Cheung, A. C., Rank, D. M., Townes, C. H., Thornton, D. D., & Welch, W. J, *Physical Review Letters*, **21**, 1701 (1968)
- [13] J. D. Rodríguez, M. G. González, L. Rubio-Lago and L. Bañares, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 406 (2014)
- [14] R. Schinke, Photodissociation dynamics. Ed. Cambridge University Press, Cambridge, 1993

## INTRODUCCIÓN

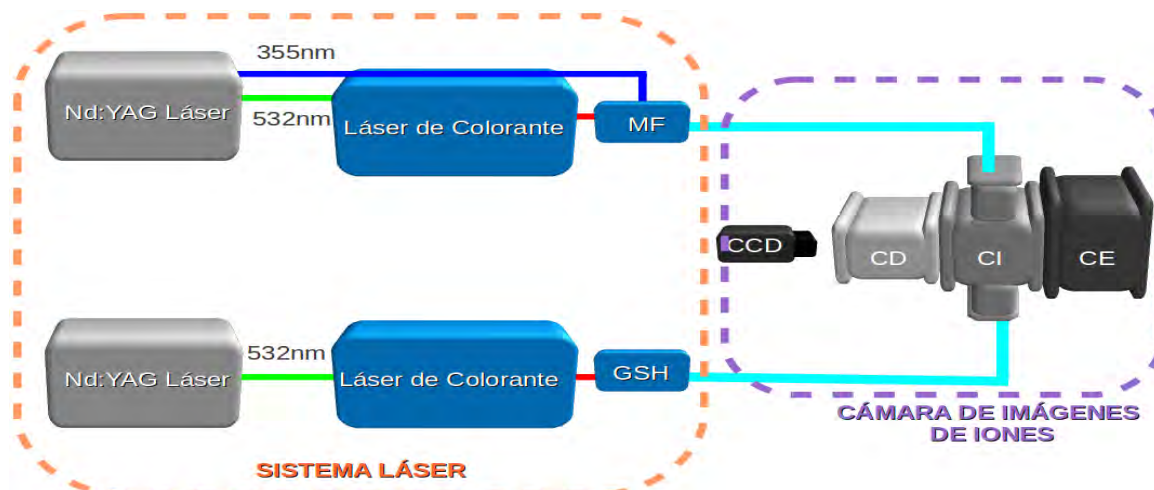
- [15] A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker. *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 3477 (1998)
- [16] D. W. Chandler, P. L. Houston. *J. Chem. Phys.*, **87**, 1445 (1987)
- [17] A. J. R. Heck, D. W. Chandler. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **46**, 335 (1995)
- [18] L. M. Smith, D. R. Keefer, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **39**, 367 (1988).
- [19] A. T. J. B. Eppink, S.-M.Wu, B. J. Whitaker, Reconstructions methods, en *Imaging in Molecular Dynamics*, Whitaker Ed., *Cambridge University Press, Cambridge* 2003.
- [20] M. J. J. Vrakking, *Rev. Sci. Instrum.*, **72**, 4084 (2001).
- [21] V. Dribinski, A. Ossadtchi, V. A. Mandelshtam, H. Reisler, *Rev. Sci. Instrum.*, **73**, 2634 (2002).
- [22] G. A. García, L. Nahon, I. Powis, *Rev. Sci. Instrum.*, **75**, 4989 (2004).
- [23] *Imaging in Molecular Dynamics. Technology and Applications*, B. J. Whitaker Ed. *Cambridge University Press, Cambridge*, 2003
- [24] A. T. J. B. Eppink, S.-M.Wu, B. J. Whitaker, Reconstructions methods, en *Imaging in Molecular Dynamics*, Whitaker Ed., *Cambridge University Press, Cambridge* 2003
- [25] V. Dribinski, A. Ossadtchi, V. A. Mandelshtam, H. Reisler, *Rev. Sci. Instrum.*, **73**, 2634 (2002).
- [26] A. N. Tikhonov, *Soviet. Math. Dokl.*, **4**, 1035 (1963).

# Capítulo 2

## SISTEMA EXPERIMENTAL

El sistema experimental empleado en este trabajo consta de dos partes: una máquina de haces moleculares con cartografía de velocidades con imágenes de iones y un sistema láser de nanosegundos. La primera parte de este capítulo (2.1) se dedicará a la descripción del sistema láser y la segunda (2.2), a la de la máquina de haces moleculares. Al final del capítulo se presenta una última sección (2.3) que describe los sistemas de sincronización.

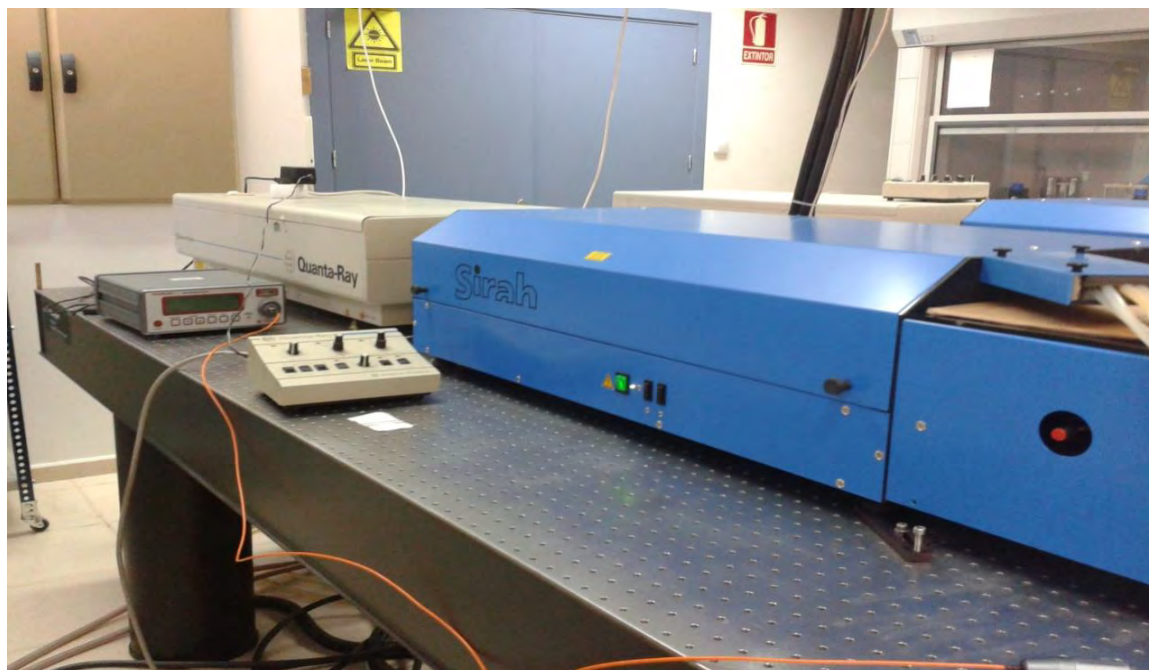
El sistema experimental, representado esquemáticamente en la Figura 2.1, se encuentra instalado en los laboratorios del Centro de Láseres Ultrarrápidos (CLUR) de la Universidad Complutense de Madrid.



**Figura 2.1.** Representación esquemática del sistema experimental instalado en el CLUR, en el que se muestran las dos partes fundamentales que lo componen. El sistema láser de nanosegundos consiste en dos láseres de colorantes bombeados por sendos láseres de Nd:YAG. Ambos láseres de colorantes están acoplados a módulos de generación de segundo armónico (GSH) y mezcla de frecuencias (MF). La máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones consta de una cámara de expansión (CE), por donde se introduce la muestra gaseosa; una cámara de ionización (CI), donde los pulsos láser de bombeo y sonda interaccionan con las moléculas sujetas a estudio en un haz molecular; y la cámara de detección (CD), donde se encuentra el detector MCP acoplado a una pantalla de fósforo y, externamente a la cámara de vacío, una cámara CCD.

## 2.1 Sistema Láser

El sistema láser utilizado está constituido por dos láseres de colorantes (Sirah Cobra-Stretch) bombeados por dos láseres de Nd:YAG (Spectra Physics QuantaRay Pro-190 y Pro-230) (véase la Figura 2.2) donde se generan los pulsos láser de bombeo (fotólisis) y sonda (detección) de intensidad y longitud de onda específica.



**Figura 2.2.** La fotografía muestra uno de los sistemas láser de nanosegundos (SL-1) formado por un láser de colorante (Sirah Cobra-Stretch) de color azul bombeado por un láser de Nd:YAG (QuantaRay Pro-190) de color gris. El segundo sistema láser (SL-2), no mostrado en la fotografía, consta de un láser Nd:YAG (QuantaRay Pro-230) que bombea a un láser de colorante idéntico al del SL-1.

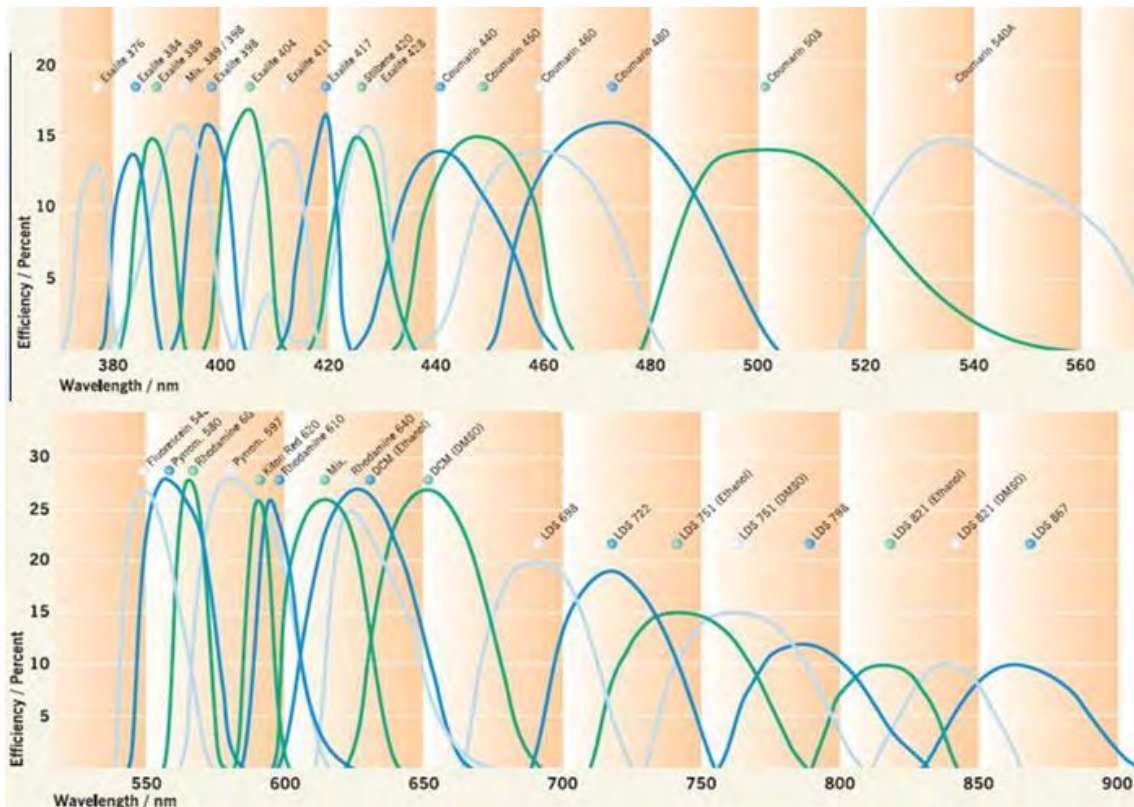
El láser de Nd:YAG QuantaRay Pro-230 es un láser pulsado de estado sólido que proporciona radiación fundamental a 1064 nm con energía por pulso nominal de 1250 mJ. La elevada intensidad de estos pulsos permite la generación de distintas longitudes de onda a través de procesos no lineales, como la generación de armónicos. En los láseres de Nd:YAG, provistos de cristales no lineales, se puede generar, consecuentemente, radiación láser a 532 nm (segundo armónico), 355 nm (tercer armónico) y 266 nm (cuarto armónico) con energías por pulso nominales de 650, 375 y 130 mJ, respectivamente. El modelo QuantaRay Pro-190 tiene una energía nominal algo inferior, 700 mJ, y las energías nominales para el segundo, tercer y cuarto armónicos son 350, 250 y 100 mJ, respectivamente. Los dos láseres de Nd:YAG trabajan a una frecuencia de repetición de 10 Hz.

Para todos los experimentos realizados en este trabajo de Tesis Doctoral, las longitudes de onda empleadas en los láseres de Nd-YAG son las del segundo y tercer armónicos. La duración temporal de los pulsos láser en la

## SISTEMA EXPERIMENTAL

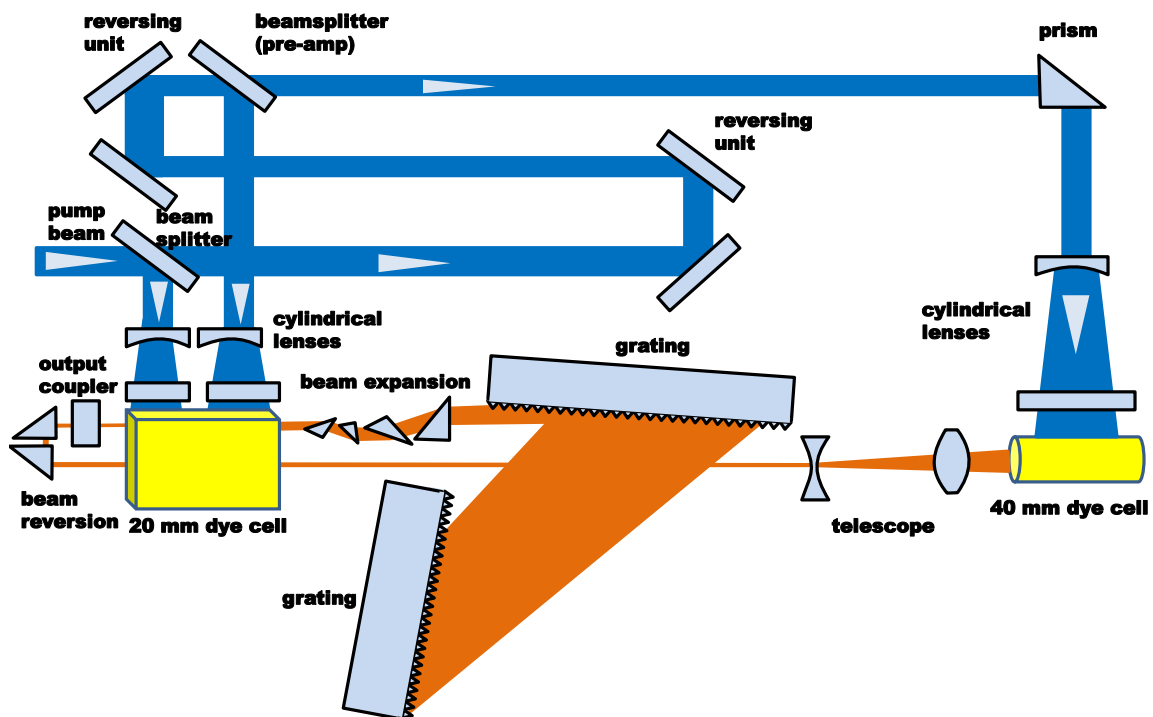
longitud de onda fundamental (1064 nm) oscila entre 8-12 ns, mientras que para el armónico es de 1-2 ns y para el tercer armónico de entre 2-3 ns. La anchura espectral, en longitud de onda, de los láseres de Nd-YAG es inferior a  $0.003 \text{ cm}^{-1}$  en la longitud de onda fundamental, e inferior a  $0.004 \text{ cm}^{-1}$  para el segundo y tercer armónicos.

Los Sirah Cobra-Stretch son láseres de colorantes sintonizables que, a diferencia de los de estado sólido, utilizan como medio activo disoluciones de una molécula cromófora orgánica en un disolvente (etanol, metanol, DMSO...). Como se puede ver en la Figura 2.3, dependiendo de la naturaleza del cromóforo y del disolvente utilizado se puede disponer de una amplia gama de longitudes de onda.



**Figura 2.3.** Curvas de emisión de los distintos colorantes dependiendo de la longitud de onda del láser de bombeo. La primera gráfica muestra los espectros de emisión de los colorantes que se usan al bombear con 355 nm y la segunda gráfica cuando se bombea con 532 nm. Estas curvas permiten determinar el colorante y la radiación de bombeo que es necesario utilizar en función de la longitud de onda necesaria para un experimento dado (tomada del manual del láser).

El láser de colorantes funciona por medio de dos circuitos cerrados de disoluciones de colorante de concentración adecuada para cada una de las dos células donde incide el láser de bombeo, constituyéndose un oscilador, un preamplificador y un amplificador (véase la Figura 2.4). El bombeo de la disolución de colorante genera radiación de amplio espectro de varias decenas de nm (entre 10 y 30 nm) y variando el ángulo de la rejilla (o red de difracción), que forma parte de la cavidad resonante en el oscilador, se amplifica una longitud de onda con un error de centésimas de nm. La longitud de onda de la radiación láser generada en el oscilador del Sirah se comprueba en todo momento mediante un medidor de longitud de onda láser (Coherent modelo WaveMaster), capaz de medir longitudes de onda comprendidas entre 380 y 1095 nm con una precisión de 0.005 nm.



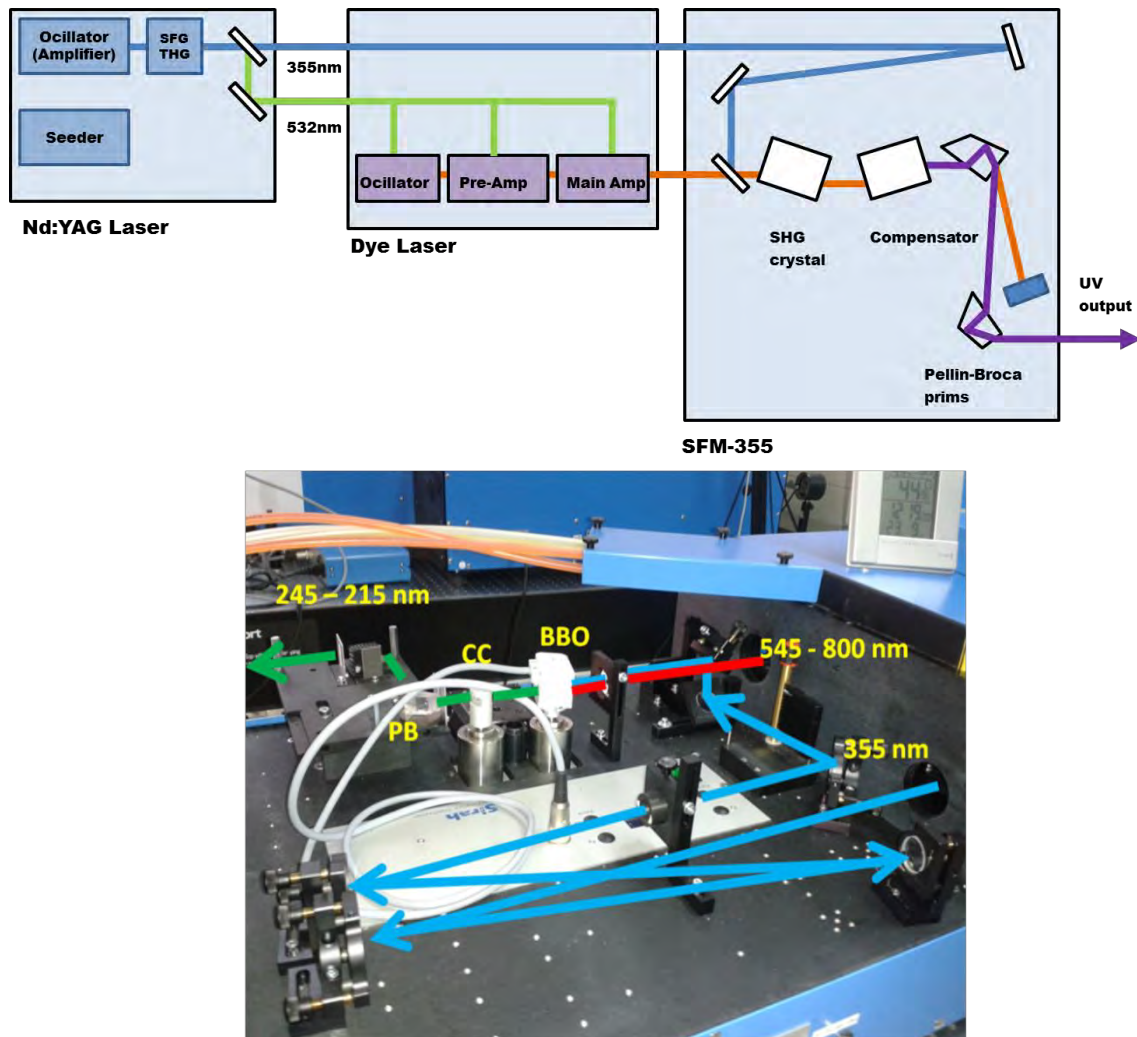
**Figura 2.4.** Diagrama de la cavidad resonante de un láser de colorantes Sirah Cobra Stretch. En azul se muestra la dirección del láser de bombeo proveniente del láser de Nd:YAG que es perpendicular al eje óptico de la radiación láser generada en el láser de colorantes. El láser de bombeo incide sobre la cubeta de pre-amplificación donde se genera radiación láser de amplio espectro. El haz se expande y se hace incidir de manera casi paralela a la rejilla (red de difracción de 1800 líneas/mm) de incidencia lo que permite una expansión máxima del haz. Este haz se refleja en otra red de 2400 líneas/mm y, dependiendo del ángulo entre ambas rejillas, se permite la reflexión de una longitud de onda definida por debajo de  $0.001 \text{ nm}$  ( $0.03 \text{ cm}^{-1}$  a  $570 \text{ nm}$ ). La radiación seleccionada pasa de nuevo por la cubeta del oscilador favoreciendo y reforzando la emisión láser a la longitud de onda característica seleccionada por el ángulo entre las redes. El espejo de salida deja pasar parcialmente la radiación láser y se proyecta en la cubeta de preamplificación para aumentar la intensidad del láser (tomado del manual del láser).

Además, los láseres de colorantes Sirah Cobra-Stretch están equipados con una unidad de conversión de frecuencia (FCU, del inglés *Frequency Conversion Unit*). Esta unidad se usa para obtener radiación láser mediante la generación del segundo armónico de la frecuencia fundamental de la radiación del láser de colorantes que se esté empleando. La unidad FCU del Sirah del SL-

2 puede, además, operar como generador sintonizable de radiación entre 230 y 217 nm mediante un proceso de suma de frecuencias entre la frecuencia fundamental de la radiación láser del colorante (entre 558 y 654 nm) y el residual del tercer armónico del láser Nd:YAG a 355 nm.

Los esquemas ópticos de las unidades FCU empleadas se representan en las Figuras 2.4 y 2.5. En el sistema de ópticas de la unidad de mezcla de frecuencias (Figura 2.5), el tercer armónico del Nd:YAG (355 nm), después de pasar por una línea de retardo óptica, se solapa espacialmente con el haz procedente del láser de colorantes en un cristal no lineal BBO (Borato de Bario beta,  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) con temperatura estabilizada. Al estar el cristal BBO estabilizado en temperatura no es necesario emplear sistemas de autocompensación (*autotracking* en inglés) para rectificar el ángulo de incidencia. La longitud de onda resultante de la suma de frecuencias se separa de las longitudes de onda incidentes por un conjunto de prismas Pellin-Broca. La separación de longitudes de onda se produce en el primer prisma. A la salida de este, el haz fundamental es interceptado por una pieza cerámica mientras que el haz mezcla es reflejado sucesivamente por el resto de los prismas, que tienen como función compensar el ángulo y el desplazamiento lineal del haz respecto a la dirección de entrada. La longitud de onda más corta conseguida a partir de esta configuración es de 214 nm.

## SISTEMA EXPERIMENTAL

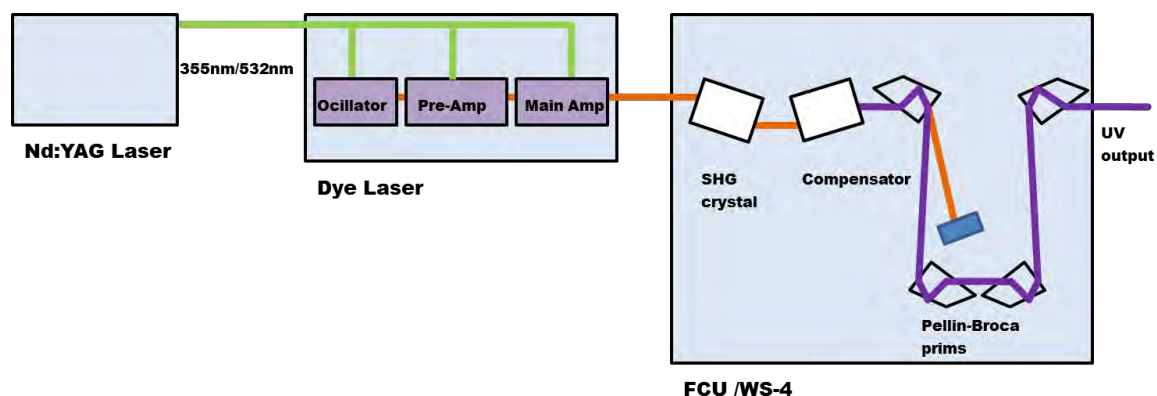


**Figura 2.5.** En la parte superior se muestra una representación esquemática del sistema láser Sirah Cobra-Stretch con la unidad de generación de armónicos implementada (tomada del manual del láser). En la parte inferior se muestra una fotografía de la unidad de conversión de frecuencias del SL-2.

La unidad de doblado de frecuencias (Figura 2.6) consiste en un cristal no lineal KDP (Dihidrógeno Fosfato de Potasio,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) sincronizado con un cristal compensador. El cristal no lineal de segundo armónico (SHG del inglés *second harmonic generation*) y el cristal compensador, cuya misión es corregir la desviación del haz UV para cada longitud de onda, se hayan montados en un sistema giratorio móvil que corrige la orientación de ambos cristales de modo que la intensidad de la radiación UV generada sea máxima en todo momento. El sistema de *autotracking* funciona por medio de un motor paso a paso que responde a un controlador que “lee” la señal de dos fotodiodos donde incide una pequeña parte del UV generado. La intensidad debe ser la misma en ambos

fotodiodos, de modo que si se descompensa – por variaciones en la longitud de onda del haz incidente, o por efectos térmicos – el motor orienta los cristales para compensar la variación.

La separación del segundo armónico del fundamental se realiza, de nuevo, mediante un conjunto de cuatro prismas Pellin-Broca.



**Figura 2.6.** Representación esquemática del sistema láser Sirah Cobra-Stretch con la unidad de mezcla de frecuencias implementada (tomada del manual del láser)

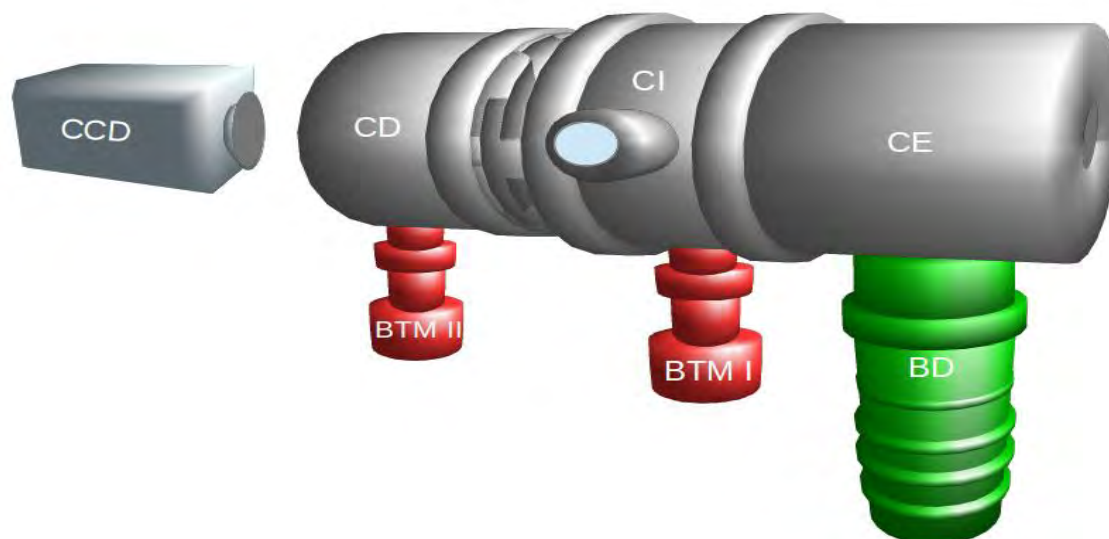
Los haces láser generados por los dos láseres de colorantes junto con sus unidades de conversión de frecuencias son utilizados como láseres de bombeo y sonda en los experimentos. Se han efectuado experimentos con polarización lineal del láser, paralela y perpendicular al detector. Para rotar la polarización se ha empleado una lámina retardadora graduable y acromática. También se ha usado un polarizador como medio de purificación del haz láser y para eliminar posibles restos de otra polarización. El haz láser es guiado hasta la cámara de ionización por medio de prismas de cuarzo y se introduce en el interior de la cámara de vacío a través de una ventana de cuarzo (ITL *synthetic vitreous silica* de 4 mm de grosor). Los haces son enfocados por medio de lentes de 25 cm de distancia focal.

## 2.2 Máquina de haces moleculares

En el presente trabajo de Tesis Doctoral los experimentos se han realizado en una máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones, que puede operar también en modo tomográfico.

La máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones consta de tres cámaras de alto vacío con bombeo diferencial. La cámara de expansión (CE), la cámara de ionización (CI) y la cámara de detección (CD). En la Figura 2.7 se muestra una fotografía de la máquina donde se pueden observar sus partes constituyentes. La cámara de expansión (CE) mantiene el vacío de manera continua mediante una bomba difusora de aceite (Balzers DIF 250 I, velocidad nominal de bombeo de  $1750 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$  para presiones inferiores a  $10^{-4}$  mbar) acoplada en serie a una bomba rotatoria (Balzers DUO 030A con velocidad nominal de bombeo de  $38 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ). La cámara de ionización (CI) se mantiene a una presión constante de  $10^{-7}$  mbar mediante una bomba turbomolecular (Pfeiffer TMU 261) con velocidad nominal de bombeo de  $210 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ . Para el bombeo previo se utiliza una bomba rotativa (Pfeiffer DUO51010M, de  $11.2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  de velocidad nominal de bombeo). La cámara de detección (CD) está acoplada a un sistema de vacío consistente en una bomba turbomolecular (Pfeiffer TMU 071P, con velocidad nominal de bombeo de  $60 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ ) y una bomba rotatoria (Pfeiffer DUO 5 de  $5.5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ) manteniendo un vacío de  $10^{-8}$  mbar. El conjunto de bombas turbomoleculares/rotatorias se controla mediante una unidad de control (Pfeiffer DCU 001). Para medir la presión de trabajo de las cámaras de ionización y detección se utilizan ionizadores Penning (Pfeiffer Vacuum PKR 251 y el 250), cuyas lecturas se realizan en los controladores de las bombas turbomoleculares. Este tipo de medidor nos permite medir presiones en el intervalo  $10^{-3}$ – $10^{-9}$  mbar mediante ionización de las moléculas presentes. Hay que tener en cuenta que el método de medida de la presión de los ionizadores Penning pasa por la generación de iones, que pueden alterar las medidas en la cámara de detección cuando el medidor se encuentra cerca del

detector de iones, por lo que tienen que desconectarse a la hora de hacer medidas de imágenes de iones.

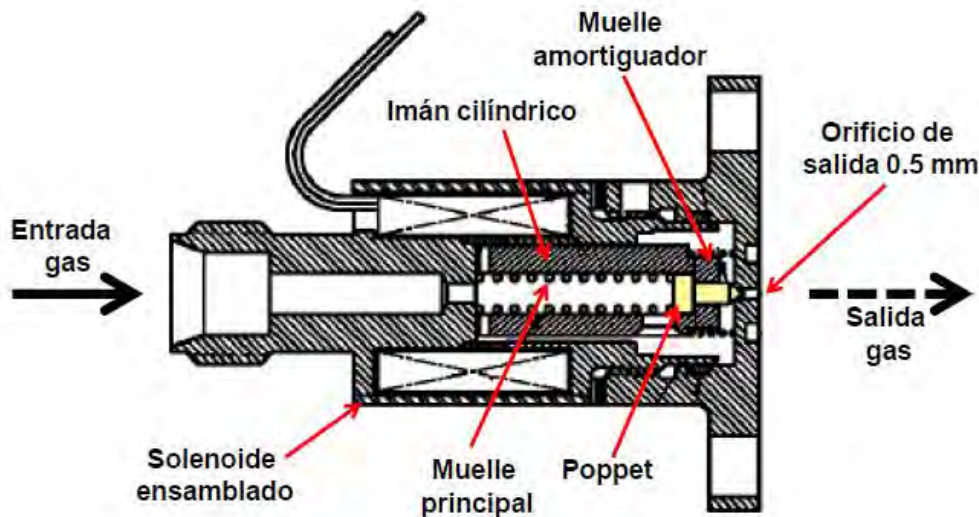


**Figura 2.7.** Esquema de la cámara de haces moleculares con imágenes de iones. Se distinguen tres partes bien diferenciadas: la cámara de expansión (CE), la cámara de ionización (CI) y la cámara de detección (CD). El sistema posee dos bombas turbomoleculares (BTM) y una bomba difusora (BD). La cámara de detección incorpora una cámara CCD para registrar las imágenes que se forman en el detector de iones.

La entrada de la mezcla de gases se realiza a través del extremo de la cámara CE o cámara de formación del haz molecular. Aquí tiene lugar una expansión supersónica de gases a vacío mediante una válvula pulsada (General Valve serie 9), que presenta un orificio de salida de 0.5 mm, sincronizada con el sistema láser para trabajar a 10 Hz. Las condiciones de apertura de la válvula pulsada dependen fuertemente del experimento y se detallarán para cada caso en las diferentes secciones del Capítulo 3. Mediante el uso de válvulas pulsadas se generan pulsos de gas de duración y frecuencia controladas, lo que permite sincronizar la interacción con los pulsos láser en la región de expansión deseada. La presión de empuje de la válvula varía entre 1 y 2 atm y los pulsos de gas se expanden en la cámara de vacío, que se mantiene a una presión de trabajo de  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  mbar con carga de gas. El sistema se compone básicamente de cuatro partes como se puede observar en la Figura 2.8: un electroimán en forma de cilindro, un pistón (*poppet* en inglés) situado en una de las puntas del

## SISTEMA EXPERIMENTAL

electroimán que se ajusta al orificio de salida, dos muelles que estabilizan el electroimán dentro de la carcasa y un solenoide que genera los impulsos magnéticos que desplazan el electroimán en el interior.



**Figura 2.8.** Esquema de la válvula pulsada por solenoide General Valve serie 9 utilizada en este trabajo, donde se pueden apreciar las distintas partes que la componen.

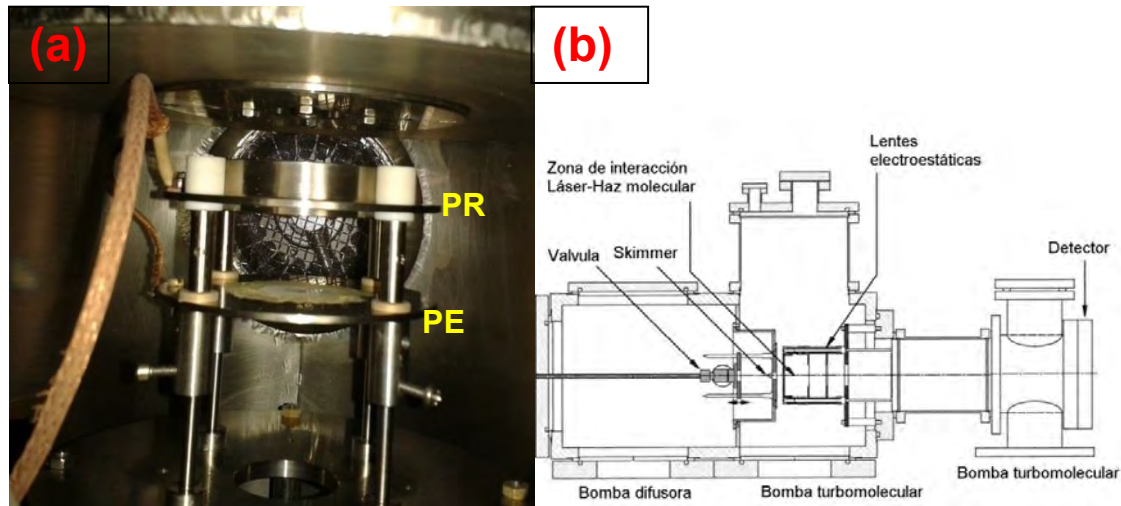
El funcionamiento de la válvula pulsada se basa en la acción del electroimán de forma cilíndrica en el interior del solenoide. El movimiento del electroimán se controla a través del voltaje aplicado al solenoide, permitiendo determinar tanto la duración del pulso como la frecuencia de apertura de la válvula. Acoplado a un extremo del electroimán hay una punta de teflón (pistón) que permite la oclusión del orificio de 0.5 mm de la válvula impidiendo fugas al interior de la cámara de expansión cuando el orificio está taponado. El sistema permite generar pulsos de gas con una frecuencia de repetición variable, pudiendo fijarse en 10 Hz, en coincidencia con la frecuencia de repetición de los pulsos láser.

La diferencia de presión entre el interior y el exterior de la válvula produce una expansión supersónica capaz de enfriar los grados internos vibracionales y rotacionales de las moléculas consecuencia de las múltiples colisiones que favorecen la transferencia de energía interna de las moléculas a energía traslacional. Para coleccionar la parte central de esta expansión, la zona más fría, se utiliza un colimador troncocónico de tipo aerodinámico o *skimmer* de la marca

Beam Dynamics, con un orificio de 0.6 mm de diámetro, situado entre la cámara de expansión y la cámara de ionización, a unos 2 cm del orificio de salida de la válvula. El colimador actúa como un filtro espacial formándose así un haz molecular que viaja a lo largo de la cámara de ionización sin que se produzcan colisiones moleculares, a una presión de trabajo de  $10^{-7}$  mbar. En la cámara de ionización el haz molecular pulsado se cruza perpendicularmente con los pulsos láser de bombeo (fotoexcitación) y sonda (ionización).

En la cámara CI se produce la interacción entre el haz molecular y los pulsos láser de forma perpendicular. En esta región se encuentra situado un par de lentes electrostáticas (repulsora y extractora) responsables de la extracción y aceleración de los iones producidos en la interacción láser-molécula. En la Figura 2.9a se puede observar la disposición de las placas electrostáticas dentro de la cámara de ionización, mientras que en la Figura 2.9b se muestra un esquema que representa donde se encuentran las placas dentro del sistema.

El voltaje se aplica directamente sobre la placa más cercana al *skimmer*, situándose en paralelo la otra placa, conectada a tierra. La diferencia de potencial entre las dos placas genera el campo eléctrico de extracción cuya geometría espacial vendría definida por la forma de las placas. La separación entre las placas, su disposición y estructura están diseñadas para generar una lente electrostática, que actúa sobre los iones de la misma forma que una lente óptica lo hace sobre los haces de luz. En concreto, la lente electrostática está optimizada para conseguir que los iones generados entre las placas con la misma velocidad sean enfocados en el mismo punto del detector, lo que se conoce como condición de cartografía de velocidades o VMI, del inglés *Velocity Map Imaging* [1][2].



**Figura 2.9.** En la imagen de la izquierda (a) detalle de las placas electrostáticas abierta por la parte superior de la cámara de vacío CI, Se puede observar la placa repulsora (PR) y la placa extractora (PE). A la derecha (b) esquema del sistema experimental con el detalle del sistema de lentes electrostáticas.

La extracción, dependiendo de las necesidades o requerimientos del experimento, puede llevarse a cabo de manera pulsada, donde los campos electroestáticos se encienden con un retraso con respecto a la generación de los iones o de una forma continua, en donde el campo siempre se encuentra encendido. El primero de los sistemas, es el sistema de tomografía de velocidades con imágenes de iones y el segundo se denomina cartografía de velocidades con imágenes de iones. En este trabajo hemos empleado el diseño del grupo del Prof. T. N. Kitsopoulos (Universidad de Creta y FORTH, Grecia), denominado de campo único [3], formado únicamente por dos placas metálicas entre las que se establece el campo eléctrico.

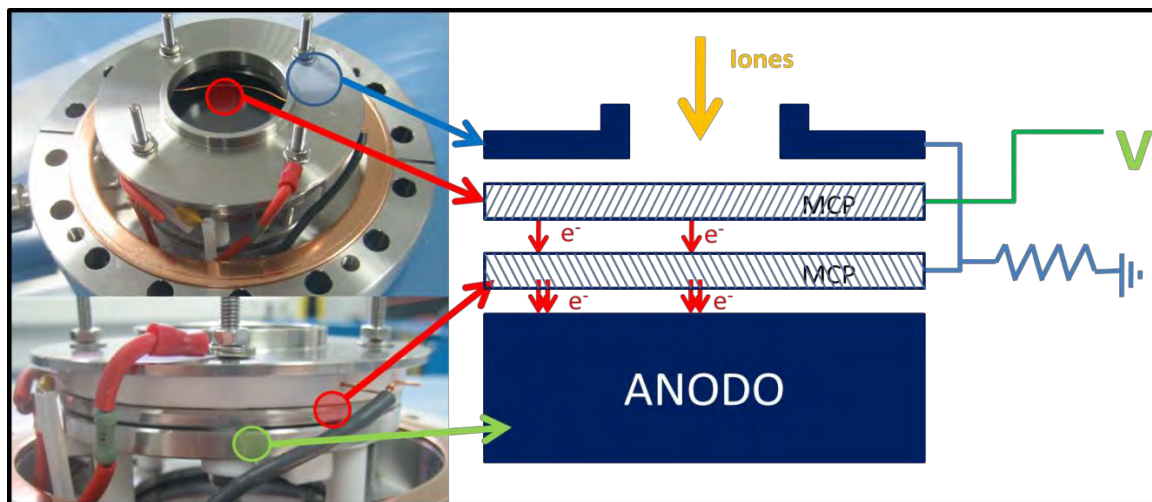
Tras ser extraídos y acelerados, los iones vuelan libremente en la misma dirección de propagación del haz molecular, unos 50 cm, a través de la cámara de ionización (CI) hasta llegar a la cámara de detección (CD) donde se encuentra el detector de partículas cargadas de placas microcanales (MCP, del inglés *microchannel plates*) sensible a la posición acoplado a una pantalla de fósforo. Cabe destacar que es una zona de vuelo libre, es decir, sin campo eléctrico, y que el tiempo de vuelo de los iones es dependiente de la relación carga/masa de los mismos.

El detector está conformado por dos placas microcanal ó MCPs, cada canal se comporta como un diodo multiplicador de electrones (o iones) en el cual se aplica un fuerte campo eléctrico. Cuando los iones impactan con la pared de los canales, los cuales se encuentran dispuestos en ángulo recto para asegurar la colisión con el canal, provoca que este impacto desprenda electrones y cada electrón que se desprende crea una señal en cascada. Estas placas multicanal son sensibles a la posición en la que impactan los iones, ya que cada canal atraviesa el grosor del MCP en el que se ha generado cada cascada, por lo que cada ión que se introduce en un canal es independiente del resto de canales. Estos microcanales poseen un diámetro de unas 5  $\mu\text{m}$  y están separados los unos de los otros por unas 10  $\mu\text{m}$ . El diámetro de los MCPs es de 40 mm, pudiéndose aplicar voltajes de hasta 2000 V. La disposición de los MCP es del tipo “Chevron” (del inglés, galón), es decir que son dos MCP rotados 180° el uno respecto al otro para que no se produzca retroalimentación de la señal de los iones.

La señal de salida del MCP funcionando en modo continuo, con una extracción apropiada para los iones positivos, proporciona un espectro de tiempo de vuelo resultante de la interacción, que convenientemente calibrado proporciona un espectro de masas. En cambio, en la mayor parte del trabajo descrito en esta Tesis Doctoral, el MCP se ha operado en modo pulsado, por lo que la detección es únicamente sensible a una de las especies iónicas (por la relación entre masa y tiempo de vuelo) producidas en la interacción, de manera que puedan registrarse su distribución espacial, y por ende, su distribución de velocidades. Para conseguir tener esta selección de masas a través de la operación en modo pulsado, se aplica un voltaje, típicamente de unos 300 V, a la cara delantera de la primera de las dos placas MCP que lo constituyen. Durante la aplicación de este voltaje la ganancia del detector es tan baja que los iones que impactan no producen electrones en cascada y no llegan a ser detectados. Este voltaje se cambia a 0 V durante un cierto intervalo de tiempo en la escala de nanosegundos, tal que coincida con la llegada del ión objeto de estudio (es decir, con su tiempo de vuelo característico). Cada ión que llega al MCP en ese intervalo de tiempo produce una cascada de electrones hasta la película de fósforo aplicada sobre un soporte de vidrio (fósforo P47 de respuesta rápida

## SISTEMA EXPERIMENTAL

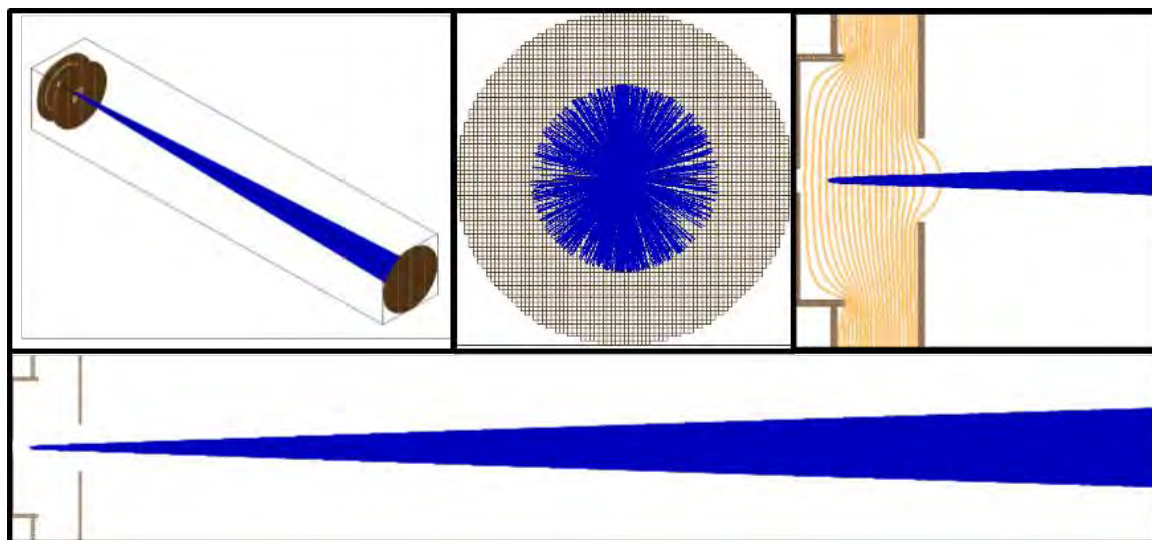
inferior a 1 ns, de Positronix) acoplada, alimentada típicamente a 3.5 kV, generando una fosforescencia que es detectada por una cámara CCD (del inglés, *Charged Coupled Device*) como imagen en dos dimensiones. Para recoger la imagen generada en la pantalla de fosforo, se ha usado una cama CCD de la marca SONY, de 1024 x 768 pixeles. La adquisición y tratamiento de las imágenes se hace por medio de programas en Labview (LABVIEW 7.1 y software IMAQ VISION) [4] desarrollados en nuestro laboratorio. Para el procesado posterior de las imágenes se ha usado el programa DAVIS 6.4. En la Figura 2.10 se puede observar una imagen del detector y el esquema de como se disponen los MCPs.



**Figura 2.10.** Fotografía del detector (izquierda) y esquema de la disposición de los MCPs. El ánodo en nuestro caso está conformado por una pantalla de fosforo P47.

Para poder obtener las condiciones de cartografía de velocidades, el campo de extracción debe ser completamente homogéneo, ya que cualquier alteración de este deforma la nube generada en la disociación. Esto se consigue por medio de una rejilla de 30 líneas/mm, colocada en la placa extractora, que cierra el campo. La variante empleada en este trabajo, como ya se ha mencionado anteriormente, se denomina de “campo único”, y se caracteriza porque la placa de extracción se mantiene a un voltaje constante igual a cero. En consecuencia, la condición de cartografía de velocidades no se obtiene ajustando la diferencia de potencial entre ambas lentes, sino por la posición de la zona de interacción láser-haz molecular respecto a la placa repulsora [5] Esta

posición depende de la geometría de las lentes empleadas. Se ha empleado el programa SIMION [6] para determinar esta posición y comprobar que es invariante respecto al voltaje de repulsión. La Figura 2.11 muestra el resultado de las simulaciones.



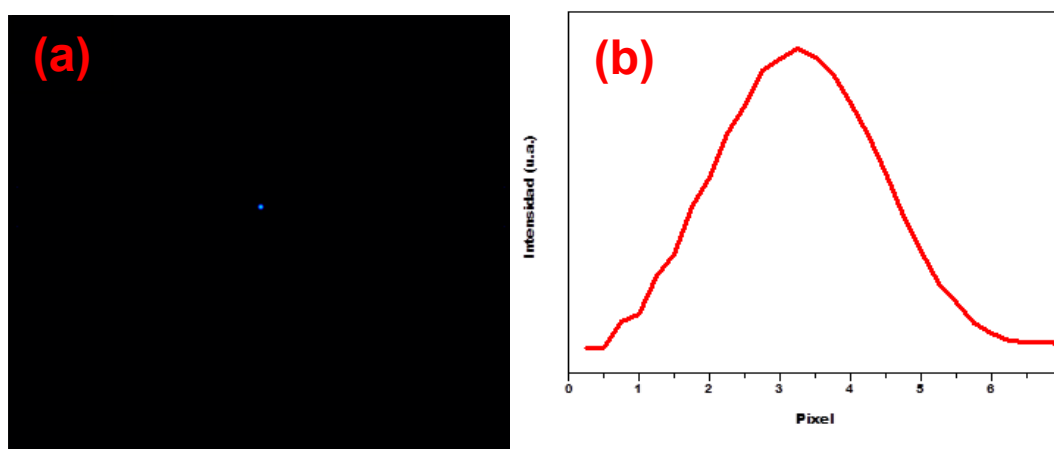
**Figura 2.11:** Simulación para yodo a 304 nm y 2000 V en placa repulsora realizada con SIMION [6].

Para encontrar las condiciones de cartografía de velocidades es necesario monitorizar la molécula ión padre, como por ejemplo  $\text{CH}_3\text{I}^+$ . En el proceso de ionización se generan iones padre sin energía cinética, ya que toda se la lleva el electrón por ser mucho más ligero. Sin embargo, debe hacerse una distinción atendiendo a la configuración del cartógrafo, que puede ser la que se denomina "en el eje" (del inglés, *on-axis*), cuando la detección de los iones es paralela a la dirección de propagación del haz molecular, o "fuera del eje" (del inglés, *off-axis*), cuando la detección de los iones es distinta (perpendicular) a la dirección de propagación del haz molecular. Para la configuración *on-axis*, la imagen de la molécula ión padre bajo condiciones de cartografía de velocidades será de forma circular y lo más pequeña posible (un punto en el caso ideal), como consecuencia de la ausencia de velocidad en la dirección perpendicular a la de propagación del haz molecular. Para la configuración *off-axis*, la imagen del ión padre debe ser idealmente una línea recta, que deberá ser lo más estrecha posible bajo condiciones de cartografía de velocidades. La imagen del ión padre en esta configuración es una línea debido a la distribución de la componente de

## SISTEMA EXPERIMENTAL

la velocidad inicial de las moléculas en el haz molecular en la dirección de propagación de este. Las condiciones de cartografía de velocidades se consiguen midiendo la imagen del ión padre reduciendo la ganancia del detector todo lo posible para evitar saturación y modificando los voltajes de extracción y repulsión hasta conseguir la imagen con la forma deseada (circular, *on-axis*, o línea, *off-axis*). Para los experimentos de este trabajo, como puede verse en la Figura 2.9b, se posee una disposición *on-axis*.

En este trabajo se ha usado la configuración de campo único, esto quiere decir que solo se usan dos electrodos. A diferencia de otros métodos de cartografía de velocidades con imágenes de iones la condición de enfoque se obtiene ajustando el voltaje de la segunda lente ionica de campo eléctrico, en este caso la condición de enfoque se cumple cuando la posición inicial a lo largo tiempo de vuelo está a una distancia específica de la placa extractora y repulsora. Esto significa que las condiciones óptimas se obtienen cambiando la posición del laser entre la lente repulsora y extractora.



**Figura 2.12:** Imagen de ión padre de yoduro de metilo (a) y distribución de velocidades en unidades de píxel para  $\text{CH}_3\text{I}^+$  obtenidas de la imagen (b). El punto significa que el ión no posee energía cinética y que el alineamiento de los láseres y el haz molecular es perfecto. En estas condiciones de cartografía de velocidades podemos definir el cero en las distribuciones de energía cinética.

Las variaciones que se generen en la imagen del ión padre (que no fuese redondo o que su integración no tuviera perfil gaussiano) solo pueden ser

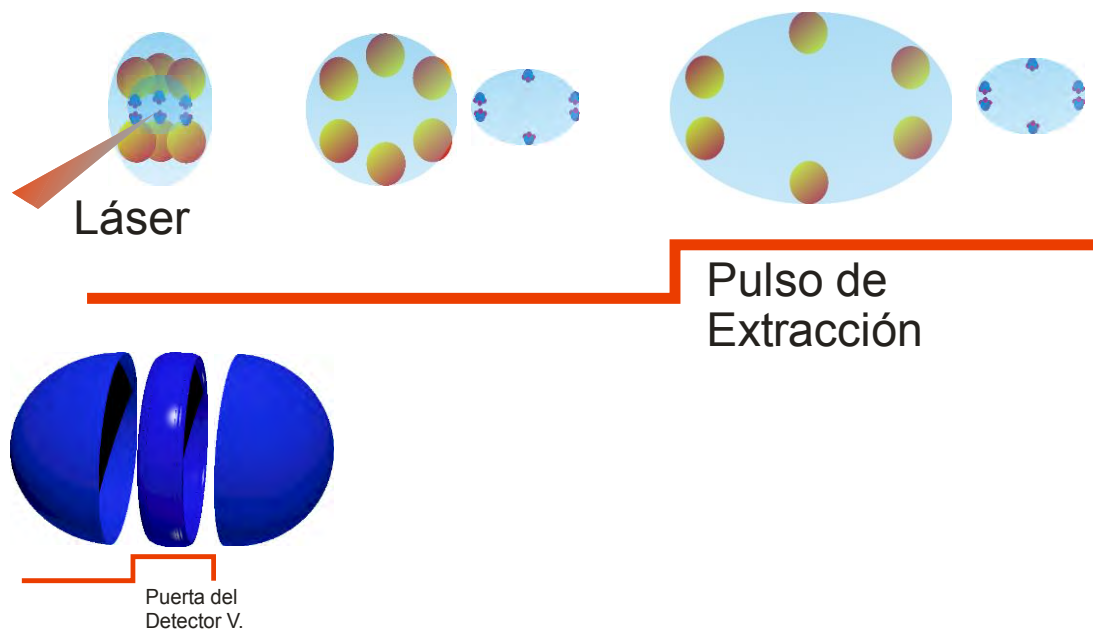
atribuidas a un mal alineamiento del haz molecular, del láser de bombeo o del láser de sonda. A esta técnica de alineamiento con la imagen se le denomina autoenfoco o *autofocusing* y podemos suponer que el alineamiento es perfecto cuando la imagen obtenida es una proyección del vector de propagación de la velocidad del haz molecular, es decir, un punto, al ser colineal a la propagación la posición del detector. Esta forma de alineamiento consiste en buscar un punto en las imágenes, con el menor tamaño y lo más homogéneo posible.

Una vez encontradas las condiciones de cartografía de velocidades con la molécula ion padre, estas serán válidas para cualquier otro ión, siempre que no se modifique el voltaje aplicado a la placa extractora. Utilizando la técnica de cartografía de velocidades se obtiene la proyección de las esferas de Newton sobre el plano del detector. A partir de esa proyección, el proceso para reconstruir la rodaja central de la distribución tridimensional de velocidades, con el fin de conseguir la información del vector velocidad (modulo y dirección), se conoce como inversión de Abel. En la introducción se han descrito varios algoritmos de inversión de Abel.

La técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones ha supuesto un gran avance en la medida de imágenes de iones, pero presenta a su vez limitaciones. Aparte del ruido inherente al proceso de inversión de Abel aplicado a las imágenes medidas, la limitación más importante es la restricción de simetría cilíndrica asociada a los métodos de reconstrucción necesarios para obtener la distribución 3D de velocidades a partir de su proyección 2D en el plano del detector. El desarrollo de la técnica de tomografía de velocidades con imágenes de iones (*slicing*) constituye una evolución de la técnica anterior y supuso la solución experimental al problema de la simetría cilíndrica. Sin necesidad de utilizar métodos de reconstrucción, la técnica de tomografía de velocidades proporciona de manera directa una medida de las distribuciones angulares y de energía cinética de los productos generados en un proceso de fotodisociación. La idea fundamental, en la tomografía (ver Figura 3.3), es que los campos electroestáticos (en este caso, el voltaje de la placa repulsora por trabajar en campo único) no están permanentemente encendidos. Hay un tiempo de retraso entre el momento en el que se produce la ionización de los

## SISTEMA EXPERIMENTAL

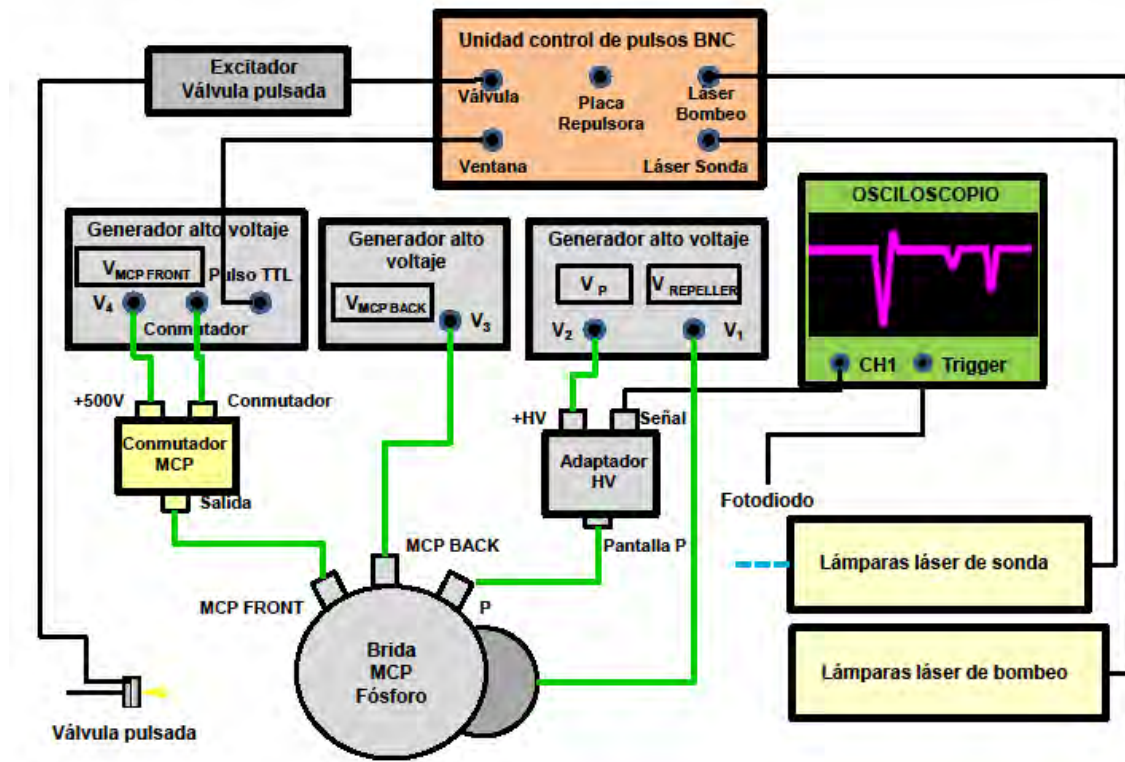
fragmentos de la fotodisociación (que coincide con la llegada del pulso láser) y el instante en que se aplica el pulso de potencial a la placa de repulsión para llevar a cabo la extracción de la nube. Este intervalo de tiempo permite que en las nubes de iones generadas se separen los distintos fragmentos según sus masas, reduciéndose así las interferencias – solapamiento – entre ellas. Por otro lado, permite que las nubes se expandan espacialmente de modo que, al aplicar el campo eléctrico entre las dos placas, el intervalo de tiempo transcurrido desde que llegan los iones de la parte frontal de la esfera, hasta que llegan los iones de la parte posterior es suficientemente grande como para permitir que la puerta del detector seleccione la rodaja central de la nube. Precisamente, la limitación que presenta esta técnica es que la puerta del detector no es infinitamente pequeña. El tiempo de la puerta es equivalente al tamaño de la rodaja central de los iones y si fuese suficientemente largo, llegaría al detector la esfera completa.



**Figura 2.13:** Esquema del retraso entre la llegada del pulso láser y el pulso de extracción de los fragmentos. A la esfera de Newton le da tiempo para expandirse y así la puerta del detector puede recoger únicamente la parte central de la nube.

## 2.3 Sincronización del experimento

La sincronización entre los diferentes elementos pulsados de un experimento de bombeo y sonda, los pulsos láser de bombeo y sonda, el pulso de gas, la extracción pulsada y la puerta de detección, está controlada por medio de un generador digital de pulsos BNC (Berkeley Nucleonics Corporation) que genera pulsos TTL con un retardo variable respecto a un tiempo de referencia o tiempo cero ( $t_0$ ). El tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda es del orden de las decenas de nanosegundos, mientras que el tiempo necesario desde que se produce el pulso de gas en la válvula pulsada hasta que éste interacciona con el pulso láser de bombeo es del orden de los microsegundos. En el caso del detector MCP y de la cámara CCD los tiempos de retraso son también de microsegundos. En la Figura 2.13 se representa un esquema con los distintos dispositivos utilizados y su sincronización.



**Figura 2.13:** Diagrama de la sincronización de los diferentes componentes del sistema experimental. La unidad de control de pulsos BNC actúa como generador de pulsos de disparo y define el origen de tiempos  $t_0$  respecto al que se sincronizan los demás elementos. Todos los elementos trabajan a una frecuencia de 10 Hz. Las líneas conectoras en verde indican alto voltaje.

Un experimento típico comienza con la formación de un pulso de gas en la válvula para formar el haz molecular. El pulso eléctrico que inicia el disparo de la válvula se origina aproximadamente 1 ms después de  $t_0$ . A continuación se disparan las lámparas de los láseres y 200  $\mu s$  más tarde, mediante la acción electro-óptica de los Q-Switch, se generan ambos pulsos láser con un retardo definido entre ellos. Hay que tener en cuenta que los pulsos de gas que forman el haz molecular tienen una duración de 300  $\mu s$ , lo que permite sondear distintas partes del pulso del haz molecular variando los retardos entre los pulsos láser.

## 2.4 Bibliografía

- [1] D.W. Chandler, P.L.Houston, J. Chem. Phys. 8, 1445 (1987)
- [2] A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker, Rev. Sci. Instrum. 68, 3477(1997)
- [3] S. J. Riley, K. R. Wilson, Faraday Discuss. Chem. Soc. 53, 132 (1972)
- [4] Jesús González Izquierdo. *Fotodisociación molecular con pulsos láser de nanosegundos y femtosegundos y cartografía de velocidades con imágenes de iones*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid (2007).
- [5]. J. Riley, K. R. Wilson, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **53**, 132 (1972).
- [6] D. A. Dahl, SIMION 3D Version 7.0, computer program, Idaho National Engineering and Environmental Laboratory.



# Capítulo 3

## METODOLOGIA

### 3.1 Condiciones de los haces moleculares y montajes ópticos

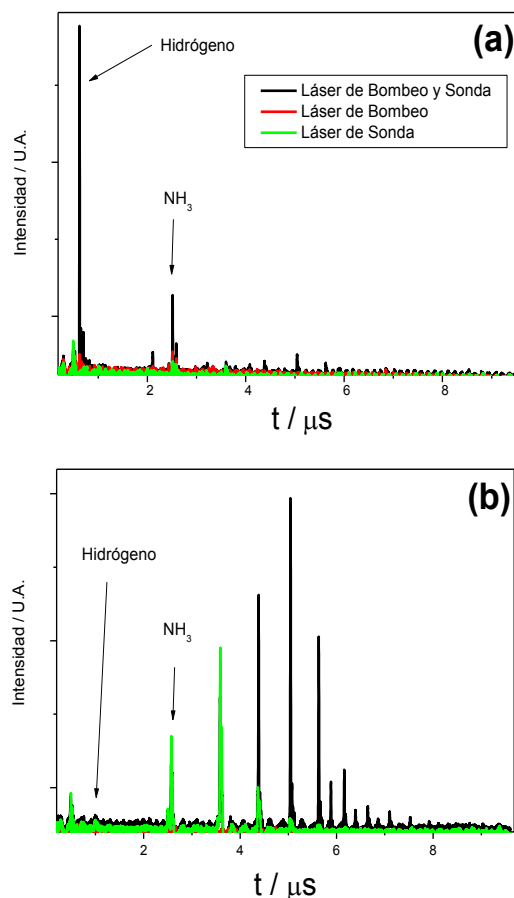
Los detalles metodológicos referentes a las condiciones de expansión de los haces moleculares y los montajes ópticos empleados han sido diferentes en función del tipo de experimento realizado. Esta sección, por consiguiente, será dividida en dos apartados. En el primero de ellos se recogen las características específicas de los experimentos descritos en la Sección 4.4, referente a la disociación de la molécula de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ). En el segundo apartado, se recogen las particularidades experimentales que suponen medir agregados de van der Waals pirrol-amoníaco y fenol-amoníaco, cuyos experimentos quedan recogidos en las Secciones 4.1, 4.2 y 4.3.

### 3.1.1. Fotodisociación de amoniaco. Condiciones de los haces moleculares y montajes ópticos

Para la realización de este experimento hemos utilizado la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones en la configuración de campo único [1]. El experimento se lleva a cabo a una frecuencia de repetición de 10 Hz.

El haz molecular se forma mediante la expansión de una mezcla de gas de  $\text{NH}_3$  y He (0.5%, con 2 atm de sobrepresión) en vacío, usando una válvula pulsada (General Valve Series 9, 0.5 mm de orificio). El pulso de gas producido en la expansión atraviesa un colimador tronco-cónico o *skimmer* (Beam Dynamics modelo estándar 2, con orificio de 0.5 mm de diámetro) y llega a la cámara de ionización, donde es interceptado a cierta distancia de las placas eléctricas de un espectrómetro de masas por tiempo de vuelo (TOFMS, del inglés *Time-of-Flight Mass Spectrometer*) por los pulsos láser de bombeo (excitación) y de sonda (detección), los cuales se enfocan (distancia focal  $f=25$  cm) y propagan en sentido contrario.

La válvula pulsada se encuentra montada de forma que es posible ajustar desde fuera de la cámara de ionización, sin romper el vacío, la distancia entre el orificio de salida de la misma y el colimador troncocónico (*skimmer*), así como sus condiciones de apertura, monitorizando en tiempo real los espectros de masas, con el objetivo de evitar la formación de *clusters* de amoniaco,  $(\text{NH}_3)_n$ . La Figura 3.1 muestra los espectros de masas obtenidos con pulsos láser de bombeo a 216.42 nm y pulsos láser de sonda a 364.7 nm (REMPI 3+1 de átomos de hidrógeno) por separado, así como el espectro medido para el proceso bombeo y sonda en condiciones monoméricas y de *clusters*. Para pasar de una situación a otra se ha modificado la concentración de  $\text{NH}_3$  en He (de 0.5 % al 3%) y la presión final (de 2 a 5 atmósferas de sobrepresión).



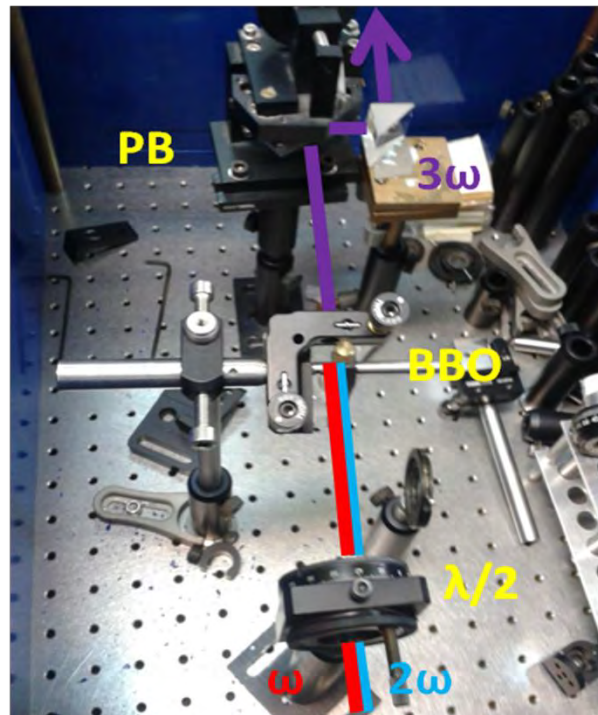
**Figura 3.1** Espectro de tiempo de vuelo del amoníaco en condiciones de molécula aislada (a) y en condiciones de agregación (b). La señal de agregados de van der Waals es despreciable frente a la del hidrógeno en la gráfica superior, mientras que la señal de hidrógeno desaparece completamente cuando nos encontramos en las condiciones que favorecen la formación de clusters.

Las longitudes de onda de excitación requeridas para el estudio de las transiciones vibrónicas  $0_0^0$ ,  $2_0^1$ ,  $2_0^2$ ,  $2_0^3$  y  $2_0^4$  son 216.42, 212.78, 208.49, 204.60 y 200.75 nm, respectivamente [2][3][4][5][6][7]. Los láseres de colorantes Sirah Cobra-Stretch están equipados con dispositivos que pueden usarse para la generación del segundo armónico de la frecuencia fundamental de la radiación del láser del colorante que se esté empleando, u operar como generador sintonizable de radiación entre 230 y 217 nm mediante un proceso de suma de frecuencias entre la frecuencia fundamental de la radiación láser del colorantes

## METODOLOGIA

(entre 558 y 654 nm) y el residual del tercer armónico láser de Nd:YAG a 355 nm. La menor longitud de onda accesible ronda los 217 nm.

Para obtener longitudes de onda necesarias por debajo de 217 nm se ha desarrollado un sistema (ver Figura 3.2) con el que se consigue generar el tercer armónico de la frecuencia fundamental de la radiación láser del colorante mediante un proceso de suma de frecuencias entre dicha radiación fundamental y su segundo armónico. Para ello se obtiene el doblado  $\omega_1 + \omega_1 = \omega_2$  mediante un cristal no lineal KDP (Dihidrógeno Fosfato de Potasio,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ). El tercer armónico ( $\omega_3$ ) es generado por suma de frecuencias entre el fundamental ( $\omega_1$ ) y el segundo armónico ( $\omega_2$ ) en otro cristal BBO:  $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$ . La longitud de onda más baja que se genera de esta forma es 199 nm con energía de 1 mJ/pulso.



**Figura 3.2:** Imagen de la instalación del generador de tercer armónico ( $3\omega$ ) a partir de la longitud de onda fundamental ( $\omega$ ) y el segundo armónico ( $2\omega$ ). La lámina  $\lambda/2$  sirve para invertir la polarización del  $2\omega$  y de esta manera conseguir que tenga la misma polarización que la radiación fundamental,  $\omega$ , condición indispensable para la suma de frecuencias en el cristal BBO. El prisma tipo Pellin Broca (PB) sirve para separar el tercer armónico  $3\omega$  de las radiaciones residuales  $\omega$  y  $2\omega$ .

La detección del átomo de hidrógeno puede hacerse resonantemente con un fotón de 121.6 nm (transición  $\alpha$  de la serie de Lyman) [8], pero esta longitud

de onda no es fácilmente accesible experimentalmente ya que es radiación de ultravioleta de vacío (VUV, del inglés *vacuum ultraviolet*). Por ello, en muchos casos se usa la detección REMPI 2+1,  $2s (^2S_{1/2}) \leftarrow 1s (^2S_{1/2})$  a 243.1 nm, a pesar de que a esta longitud de onda, las medidas se ven afectadas por el efecto Doppler, que obliga a barrer con el láser de sonda la región espectral correspondiente a la dispersión de velocidades del átomo de hidrógeno. La diferencia existente entre el ancho de banda del láser y el ensanchamiento por efecto Doppler de la longitud de onda de detección de los átomos de hidrógeno produce artefactos en las medidas que hay que tener en cuenta en el análisis. Por este motivo, en el presente trabajo de Tesis Doctoral se ha usado el esquema REMPI 3+1  $2p (^2P_{1/2}) \leftarrow 1s (^2S_{1/2})$  para la detección del átomo de hidrógeno a 364.7 nm. A pesar de que el REMPI 2+1 es mucho más eficaz que el REMPI 3+1 y requiere menos energía por pulso de láser (1 mJ/pulso a 243 nm frente a 12 mJ/pulso a 364.7 nm). El esquema REMPI 3+1 presenta la ventaja, además, de proporcionar una mayor resolución, puesto que genera electrones “lentos” mientras que el esquema de detección 2+1 produce electrones con alta energía traslacional. Para átomos muy ligeros (esencialmente, el átomo de hidrógeno) la “patada” que proporciona el electrón al salir eyectado, en un REMPI 2+1, es observable y produce un ensanchamiento de la señal. Puesto que la energía disponible en un REMPI 3+1 es mucho menor, los electrones se forman con muy poca velocidad, lo que no perturba al correspondiente átomo de hidrógeno. [9].

Los iones generados son acelerados por las lentes electrostáticas y atraviesan la región libre de campo (45 cm de distancia de vuelo) antes de llegar al detector MCP (configuración Chevron, 40 mm de diámetro). La ganancia de los MCP se puede regular con un pulso de alta tensión para permitir que sólo los iones de interés sean detectados. La avalancha de electrones resultante golpea una pantalla de fósforo (P47), creando así la imagen de iones que se registra utilizando una cámara (CCD) (SONY 1024 X 768 píxeles), controlada mediante LabVIEW 7.1 National Instruments (NI) y software de IMAQ VISION. Las imágenes se analizan empleando un software comercial (DAVIS). La imagen final que se obtiene es la suma de aproximadamente 20.000-100.000 disparos del láser, dependiendo de la calidad de la señal. El voltaje de la placa repulsora

## METODOLOGIA

utilizado fue de 3.5-5 kV y los voltajes en los detectores fueron los siguientes: 3.4 kV entre el MCP posterior y la pantalla de fósforo; 1200 V entre la parte posterior y frontal de los MCPs; 500 V en el MCP frontal.

Es importante destacar que aunque el sistema experimental tiene la capacidad de trabajar con la técnica de tomografía de velocidades con imágenes de iones de campo pulsado [10], todos los experimentos que se han abordado en la presente Tesis Doctoral se han realizado con la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones (VMI). Las razones por las cuales la técnica de tomografía de velocidades no se ha aplicado en los experimentos realizados en esta Tesis Doctoral se explican a continuación.

En experimentos de fotodisociación llevados a cabo paralelamente a esta Tesis Doctoral para la molécula de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , se ha empleado la técnica de tomografía de velocidades con imágenes de iones según se ha presentado en el Capítulo 2, con un retraso típico entre la ionización y la extracción de 400-600 ns, lo que genera una diferencia entre los tiempos de llegada de la distribución de iones de una misma masa de 200 ns [11].

La puerta temporal aplicada típicamente al detector tiene una anchura aproximada de 20 ns, lo que permite tomografiar la nube de iones (de forma elipsoidal) en secciones de 10%. La selección de la parte central de la distribución, que es la zona que contiene la información completa de la distribución, se realiza a partir de la definición de los anillos o estructuras presentes y del radio de estos. La sección central poseerá mayor tamaño y mayor definición debido a la menor curvatura del elipsoide. La selección de la sección central es laboriosa, ya que consiste en una sucesión de adquisición de imágenes a distintos retrasos en la puerta temporal y una posterior comparación de las imágenes tomadas de esta forma.

La distribución de velocidades de los átomos de hidrógeno procedentes de la fotodisociación del amoníaco es muy ancha y algunos componentes de la misma poseen velocidades muy bajas. Para los componentes de velocidades bajas se requiere un gran retraso temporal entre la disociación y la extracción

para permitir que la nube se expanda todo lo posible, y una puerta muy pequeña en el detector, ya que la nube, aun así, es de muy pequeño tamaño.

A partir de las imágenes de  $\text{CH}_3$  procedentes de la fotodisociación del  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  se ha constatado experimentalmente, que cuando hay iones con velocidades inferiores al 10% del valor de velocidad que alcanzan los iones más rápidos de la esfera, el detector no selecciona la rodaja central de la estera, sino que deja pasar la esfera al completo y, por lo tanto, el sistema trabaja como cartógrafo de velocidades. Se produce, en el mejor de los casos, una posible tomografía parcial [12] que supondrá la superposición de señales de fragmentos con diferentes velocidades, distorsionando las distribuciones de velocidad y angular de los fotofragmentos.

Para la fotodisociación del amoniaco se han probado tiempos de retraso entre la ionización y la extracción en torno a  $1 \mu\text{s}$ , pero el tamaño de la nube que se obtiene no es óptimo para realizar tomografía de velocidades, y a la vez la señal se distorsiona ya que al elongar tanto la nube se pierden las condiciones de *autofocusing*.. Estos experimentos son un claro ejemplo de los casos en los que realizar tomografía de velocidades con imágenes de iones (*slice imaging*) está contraindicado.

### 3.1.2 Estudio de la fotodisociación de los clusters pirrol-amoniaco y fenol-amoniaco mediante la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones

En los experimentos de las Secciones 4.1 y 4.2, el haz molecular se ha formado expandiendo la molécula de pirrol (adquirida en Aldrich, 99.5% de pureza) desde un burbujeador de vidrio mantenido a temperatura ambiente (presión de vapor 7 mmHg a 23°C) con una mezcla de NH<sub>3</sub>/He (con una concentración que oscila entre el 0.5-3%) como gas transportador hasta una presión final de 1.5 bar, a través de una pulsada (General Valve Series 9, 0.5 mm de orificio). En los experimentos de la Sección 4.3 el haz molecular se forma expandiendo la molécula de fenol (adquirida en Aldrich, 99.5% de pureza) calentada a 40°C para que su presión de vapor sea suficiente (0.357 mmHg a 20 °C y 2.268 mmHg a 50 °C) con una mezcla de NH<sub>3</sub>/He (con una concentración que también oscila entre el 0.5-3%) como gas transportador hasta una presión final de 1.5 bar.

El pulso de gas producido en la expansión atraviesa un colimador tronco-cónico o *skimmer* (Beam Dynamics modelo estándar 2, con orificio de 0.5 mm de diámetro) y llega a la cámara de ionización, donde el haz molecular es interceptado a cierta distancia de las placas eléctricas de un espectrómetro de masas por tiempo de vuelo (TOFMS, del inglés *Time-of-Flight Mass Spectrometer*) con detección de imágenes de iones por los pulsos láser de bombeo (excitación) y de sonda (detección).

Dado lo críticas que son las condiciones de la expansión supersónica de la mezcla de gases cromóforo-disolvente para la formación de *clusters*, se ha diseñado una nueva disposición de la válvula pulsada en la cámara de expansión de la máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones. Con esta variante se pueden ajustar condiciones de la válvula desde fuera de la cámara de expansión sin necesidad de romper el vacío. Pueden modificarse las condiciones de apertura de la válvula y la distancia entre el orificio de salida de

la válvula y el *skimmer* al mismo tiempo que se monitoriza la señal objeto de estudio, lo que permite encontrar las condiciones óptimas del haz molecular para que tenga lugar la microsolvatación. De esta forma se han encontrado dos condiciones límite que denominaremos a partir de ahora **condiciones monoméricas** o **condiciones de clúster**. El paso de una situación a otra requiere del control empírico de cuatro variables: la concentración de la molécula objeto de estudio en la mezcla del solvatante y el gas portador, las condiciones de apertura de la válvula, la distancia del orificio de salida de la válvula al *skimmer*, y la zona del pulso de gas del haz molecular que se esté sondeando. Conviene recordar que mediante el uso de válvulas pulsadas se generan pulsos de gas de duración y frecuencia controladas, lo que permite sincronizar la interacción con los pulsos láser en la región de expansión deseada. Concretamente, el retraso entre el pulso de gas y el pulso láser se puede seleccionar de tal forma que su interacción se produzca en la zona inicial del pulso de gas, zona en la que se minimiza la formación de agregados de van der Waals, o en la parte temporal central del pulso de gas, zona más fría de la expansión que favorece la formación de *clusters*. En condiciones monoméricas, el espectro de masas muestra un pico que corresponde a la señal de la molécula de pirrol/fenol ion padre, mientras que en las condiciones *clúster* se observan picos de diferentes masas que corresponden a las especies  $\text{PyH}(\text{NH}_3)_n$  o  $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_n$  con  $n \leq 5$ , así como un pico que corresponde al dímero de pirrol,  $(\text{PyH})_2$ .

La radiación láser de excitación empleada, comprendida entre 240 y 218 nm para los experimentos que se recogen en la Sección 4.1, se genera por suma de frecuencias en un cristal no lineal, combinando la radiación fundamental de un láser de colorante (Sirah Cobra-Stretch) bombeado por un láser Nd:YAG (Quanta Ray Pro 230) con el residuo del tercer armónico del láser Nd:YAG (355 nm). En los experimentos de la Sección 4.2, la radiación láser de excitación que está comprendida entre 218 y 199 nm, se genera por suma de frecuencias en un cristal no lineal, combinando la radiación fundamental y el segundo armónico de un láser de colorantes (Sirah Cobra-Stretch) bombeado por un láser Nd:YAG (Quanta Ray Pro 230). En los experimentos de la Sección 4.3, la radiación empleada está comprendida entre 200 y 282 nm. Entre 240 y 282 nm el láser de

## METODOLOGIA

excitación es el segundo armónico de un láser de colorante (Sirah Cobra-Stretch) bombeado por un láser Nd:YAG (Quanta Ray Pro 230). Por debajo de 240 nm, se genera por suma de frecuencias en un cristal no lineal, combinando la radiación fundamental de un láser de colorantes (Sirah Cobra-Stretch) bombeado por un láser Nd:YAG (Quanta Ray Pro 230) y el tercer armónico del láser Nd:YAG (355 nm).

Los fotoproductos  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$  se ionizan no resonantemente usando un pulso láser de sonda centrado a 333.5 nm (con energías de 1.5 mJ/pulso) que se genera por doblado de la frecuencia de un láser de colorantes (Continuum ND 60) bombeado por un láser de Nd:YAG (Continuum Surelite SLII-10).

Se han suavizado las condiciones de focalización de los láseres de bombeo y sonda dentro de la cámara de cartografía de velocidades, con el fin de no producir fragmentación en los agregados moleculares con cada uno de los láseres por separado. De hecho, el láser de bombeo no ha sido focalizado; se ha colimado con un iris que permite tener un tamaño de spot de  $1 \text{ mm}^2$  con una intensidad homogénea ( $\sim 15 \text{ mJ/cm}^2$ ). El láser de sonda se focaliza suavemente mediante el uso de una lente de 60 cm que sitúa el foco fuera de la zona de interacción con el haz molecular. Estas condiciones de ausencia de focalización conllevan una pérdida de resolución en el experimento que ha sido cuantificada mediante la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  a 266 nm (banda A) y detectando resonantemente los fragmentos metilo mediante un esquema REMPI 2+1 a 333.5 nm. La pérdida de resolución que se ha estimado está en torno al 2% [13]

Además, el uso de una intensidad de radiación láser elevada podría interferir en el estudio del proceso de interés, ya que podría propiciar la evaporación de unidades de  $\text{NH}_3$  procedentes de los *clusters* excitados. El hecho de detectar fragmentos  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$  que realmente proviniesen de *clusters*  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n+1}$  y no de  $\text{PyH}(\text{NH}_3)_{n+1}$  conllevaría la aparición de una cantidad adicional en la energía traslacional en sus distribuciones de velocidad [14] contaminando los resultados obtenidos y la interpretación de los mismos (véase la Sección 4.2). Con el propósito de minimizar los procesos de evaporación, se ha realizado un estudio de la fotodisociación de *clusters* únicamente de amoníaco  $(\text{NH}_3)_n$ , controlando la intensidad de los láseres de excitación (210 nm)

y de sonda (333.5 nm), y detectando los productos  $\text{NH}_3^+$  mediante un esquema 1+2'. Se han encontrado condiciones experimentales óptimas para que la evaporación sea despreciable.

Los iones generados son acelerados por las lentes electrostáticas y atraviesan la región libre de campo (45 cm) antes de llegar al detector MCP (configuración Chevron, 40 mm de diámetro). La ganancia de los MCP se puede regular con un pulso de alta tensión para permitir que sólo los iones de interés sean detectados. La avalancha de electrones resultante golpea una pantalla de fósforo (P47), creando así la imagen de iones que se registra utilizando una cámara (CCD) (SONY 1024 X 768 píxeles), controlada mediante LabVIEW 7.1 National Instruments (NI) y software de IMAQ VISION. Las imágenes fueron analizadas empleando un software comercial (DAVIS). La imagen final que se obtiene es la suma de aproximadamente 20.000-100.000 disparos del láser, dependiendo de la calidad de la señal.

## 3.2 Calibrado de las imágenes de iones

En esta sección se describe el método empleado para la calibración del cartógrafo de velocidades, esto es, para obtener la relación entre las distancias al centro de la imagen a las que se detectan las partículas cargadas y sus velocidades en origen.

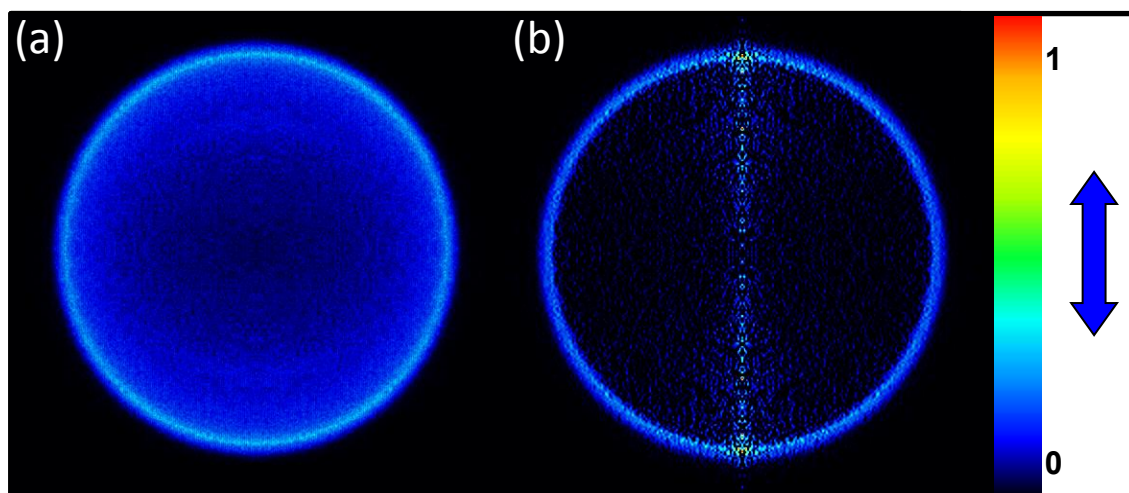
Para la calibración del cartógrafo de velocidades con imágenes de iones, se ha obtenido la relación entre la posición en la que aparecen los iones detectados (en píxeles) y su velocidad o energía cinética, a partir de la realización de un experimento de fotodisociación molecular de  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda A a 333.5 nm con detección resonante de fragmentos iónicos  $\text{CH}_3(v=0)$  a la misma longitud de onda mediante un esquema REMPI (2+1) a través del estado Rydberg  $3p_z$ . Esto puede hacerse así ya que la energía cinética con la que son eyectados los fragmento metilo que correlacionan con  $I^*(^2P_{1/2})$  y  $I(^2P_{3/2})$  está

## METODOLOGIA

perfectamente caracterizada por experimentos realizados con pulsos láser de nanosegundos [15].

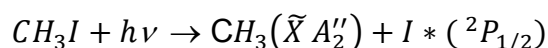
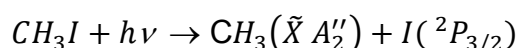
A la hora de la realización del experimento, hemos de garantizar que nos encontramos en condiciones de cartografía de velocidades, para lo cual se requiere la monitorización del ión padre,  $\text{CH}_3\text{I}^+$ . En la configuración en eje (en inglés, *on axis*), la imagen de  $\text{CH}_3\text{I}^+$  debe ser idealmente una punto, que tendrá que ser lo más pequeño y redondo posible bajo las condiciones de cartografía de velocidades. Como ya hemos indicado anteriormente, sólo aplicamos voltaje a la placa repulsora, siendo éste  $V_r=4000$  V, aunque los valores de este voltaje han de optimizarse en cada sesión de laboratorio, ya que las condiciones de cartografía de velocidades son muy sensibles al alineamiento de los láseres, y éste puede variar ligeramente de un día a otro.

La Figura 3.4 muestra las imágenes medida e invertida (mediante el programa Basex [16]) del fragmento  $\text{CH}_3(\nu=0)$  procedente de la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  a 333.45 nm.



**Figura 3.4:** (a) Imagen medida del fragmento  $CH_3(v=0)$  correspondiente a la fotodisociación del  $CH_3I$  con un pulso láser de nanosegundos de 333.45 nm. Los fragmentos  $CH_3(v=0)$  formados se ionizan con un segundo pulso láser de nanosegundos de 333.45 nm mediante un esquema REMPI (2+1) a través del estado Rydberg  $3p_z$ . (b) Imagen invertida mediante el programa Basex. Las imágenes se muestran en falso color, indicando la intensidad relativa de cada color en la parte izquierda en escala de 0 a 1. A la derecha de las imágenes se muestra la dirección de polarización del pulso láser.

La fotodisociación molecular de  $CH_3I$  presenta dos canales de fotodisociación para la banda A:



que difieren en la excitación espín-órbita del átomo de I resultante. Debido a la considerable separación energética entre los dos estados espín-órbita del yodo (0.943 eV), los canales presentan energías disponibles y, por tanto, velocidades de los fragmentos muy diferentes [17][18][19].

Como ya se vio en el Capítulo 1, suponiendo que la molécula padre carece de excitación vibracional o rotacional, la energía traslacional para el fragmento

## METODOLOGIA

$\text{CH}_3^+$  en el centro de masas (CM) del canal de disociación que da  $I(^2P_{3/2})$  se calcula como:

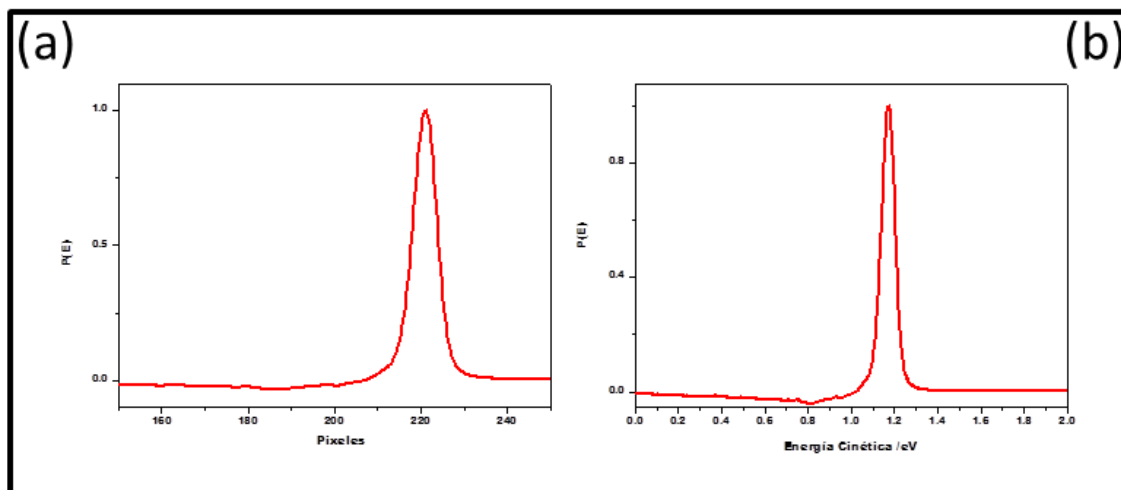
$$E_t = \frac{m_I}{m_{\text{CH}_3I}} (h\nu - D_0) \quad (3.1)$$

donde  $h\nu = 3.72 \text{ eV}$  para un fotón de 333.45 nm y  $D_0 = 2.41 \pm 0.03 \text{ eV}$  [10], mientras que para el canal de disociación que da  $I(^2P_{1/2})$  será:

$$E_t = \frac{m_I}{m_{\text{CH}_3I}} (h\nu - D_0 - E_{SO}) \quad (3.2)$$

De esta forma, la energía traslacional del fragmento  $\text{CH}_3^+$  para el canal indicado en la ecuación 3.1,  $\text{CH}_3(v=0) + I(^2P_{3/2})$ , es 1.17 eV, mientras que para el canal indicado en la ecuación 3.2,  $\text{CH}_3(v=0) + I(^2P_{1/2})$ , es de 0.33 eV. La imagen de  $\text{CH}_3(v=0)$  de la Figura 3.4b consta principalmente de un anillo isotrópico correspondiente al canal de disociación dominante a esta longitud de onda, que es el que produce  $\text{CH}_3 + I(^2P_{3/2})$ . Se puede intuir en la misma figura un anillo interior correspondiente a los productos del canal  $\text{CH}_3(v=0) + I(^2P_{1/2})$  que aparecerían con mayor claridad si se hubieran optimizado las condiciones de enfriamiento del haz molecular y al acumular un mayor número de imágenes, pero que no era el objetivo para la calibración del sistema.

Invirtiendo las imágenes mediante transformada de Abel haciendo uso del programa Basex [20] y realizando posteriormente una integración angular de la imagen invertida, podemos obtener la distribución de fragmentos  $\text{CH}_3(v=0)$  en función de la distancia al centro de la imagen, en unidades de píxeles de la cámara. Esta distribución se muestra en la Figura 3.5a, en la que se aprecian fundamentalmente un pico que corresponde a la formación de yodo en estado fundamental.



**Figura 3.5** (a) Distribución espacial de fragmentos CH<sub>3</sub> obtenida por integración angular de la imagen invertida de la Figura 3.4b. El pico que aparece en la distribución corresponde al canal de fotodisociación en el que se forma yodo en el estado espín-órbita fundamental. (b) Distribución de energía cinética en el centro de masas de los fragmentos CH<sub>3</sub> correspondientes a la imagen de la Figura 3.4b, una vez realizado el calibrado del cartógrafo de velocidades.

La relación entre la energía traslacional y el número de píxeles que hay desde el centro a cualquier punto de la imagen queda recogida en la ecuación:

$$E_t^{CH_3(v=0)} = k \times P_x^2 \quad (3.3)$$

donde  $k$  es la constante de calibración, independiente de la masa y proporcional a la carga [21]. La ecuación (3.3) transforma el eje de abscisas, pero no la distribución en sí. Para transformar la distribución en píxeles,  $P_{pix}$ , en distribución en energía traslacional,  $P_{Et}$ , se debe aplicar el Jacobiano de la transformación píxel-energía traslacional. Para ello, si consideramos que se debe verificar que:

$$P_{pix} dPix = P_E dE \quad (3.4)$$

siendo  $P_{Pix}$  la intensidad de la distribución en píxeles y  $P_E$  la intensidad de la distribución en energía traslacional. Derivando la ecuación (3.3) se obtiene:

$$dE_t^{CH_3(v=0)} = 2k \times Pix dPix \quad (3.5)$$

y combinando (3.4) y (3.5) se obtiene:

## METODOLOGIA

$$P_{pix} = P_E 2k Pix \quad (3.6)$$

y la distribución de energía traslacional:

$$P_E = \frac{P_{pix}}{2k Pix} = \frac{P_{pix}}{k' Pix} \quad (3.7)$$

donde  $k' = 2k$ .

Por tanto, para realizar el cambio de la distribución en píxeles a la distribución en energía traslacional, hay que dividir el valor del eje de ordenadas de la distribución original,  $P_{Pix}$ , por el valor correspondiente del número de píxeles,  $Pix$ .

Se puede determinar el valor de  $Pix$  que se corresponde con el máximo del pico de la distribución de los fragmentos en la Figura 3.5a:

$$CH_3(\nu = 0) + I^* \left( {}^2P_{\frac{1}{2}} \right) CH_3(\nu = 0) + I \left( {}^2P_{\frac{3}{2}} \right) \rightarrow \text{Píxel del máximo} = 118$$

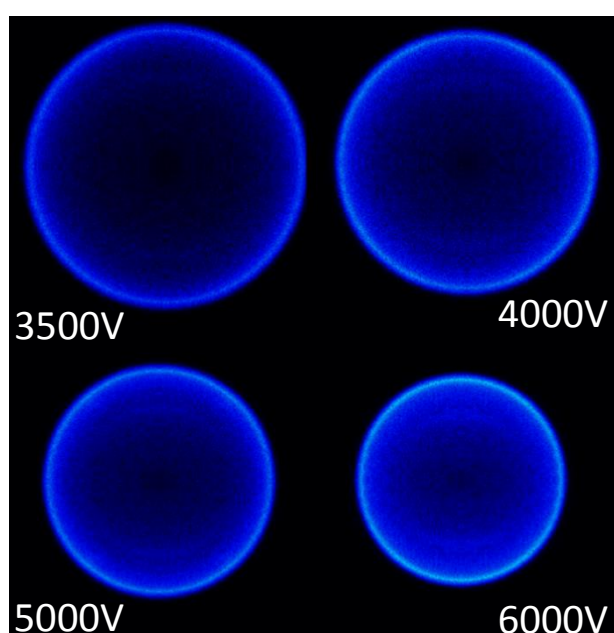
La ecuación 3.3 puede expresarse como  $\sqrt{E_t^{CH_3(\nu=0)}} = \sqrt{k} \times Pix$ , pudiéndose de este modo elaborar una recta de calibrado representando  $\sqrt{E_t^{CH_3(\nu=0)}}$  frente a  $Pix$ , e incluyendo el punto para  $E_t^{CH_3(\nu=0)} = 0$  eV,  $Pix$  máximo = 0, cuya pendiente es  $\sqrt{k}$ . Esta resta de calibrado se muestra en la Figura 3.8.

El valor obtenido para la pendiente de la recta de calibrado es  $(4.92 \pm 0.02) \times 10^{-3}$  eV<sup>1/2</sup>/ $Pix$ . Por tanto, la constante de calibrado es  $k = (2.42 \pm 0.04) \times 10^{-5}$  eV/ $Pix^2$ . Así, se ha obtenido una constante de calibrado para el cartógrafo que no depende de la masa y, por tanto, puede ser utilizada para cualquier ión de distinta masa pero igual carga que se quiera estudiar siempre que no se modifiquen las condiciones de extracción para las cuales se ha obtenido  $k$ .

El error indicado para la constante de calibración obtenida para iones es un error que proviene del ajuste de la recta de calibrado y, por tanto, está subestimado. El error real, que está en torno al 5%, procede del cálculo de la contante realizando el experimento de calibración aproximadamente 10 veces.

Así, una vez obtenida la constante de calibración, que no depende de la masa, el cartógrafo de velocidades queda calibrado para el estudio de la fotodisociación o fotoionización de otras moléculas.

La constante de calibrado  $k$  también depende del voltaje de la placa repulsora empleado, existiendo una relación lineal entre ambas magnitudes. Debido de ello, se han medido imágenes a diferentes voltajes, tal y como puede verse en la Figura 3.6. Las imágenes difieren únicamente en el tamaño de los anillos, ya que son más grandes cuando menor voltaje se aplica a la placa.

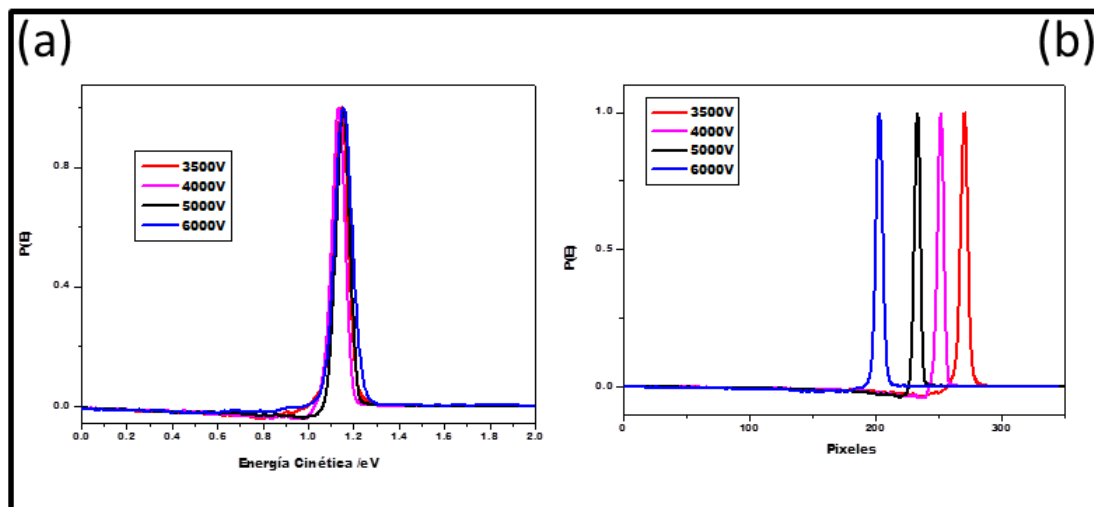


**Figura 3.6:** Imágenes tomadas mediante la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones con detección del fotofragmento  $\text{CH}_3$  ( $v = 0$ ) mediante un esquema REMPI (2+1) procedente de la fotodisociación del  $\text{CH}_3\text{I}$  a 333.45 nm, a distintos voltajes de la placa repulsora.

Realizando una integración angular de las imágenes invertidas medidas a diferentes voltajes de repulsión, podemos obtener la distribución de fragmentos  $\text{CH}_3(v=0)$  en función de la distancia al centro de la imagen, en unidades de píxeles de la cámara. Estas distribuciones se muestra en la Figura 3.7a, en la que se aprecian fundamentalmente un anillo que correlaciona con la formación de yodo en el estado fundamental. Dado que se conoce la energética del proceso, es posible realizar el cambio de la distribución en píxeles a la

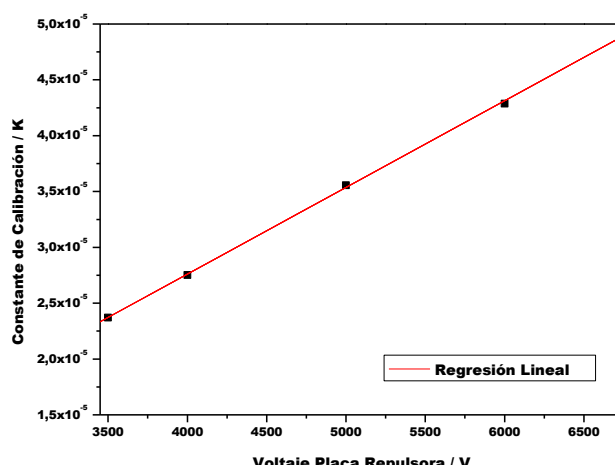
## METODOLOGIA

distribución en energía traslacional. En la Figura 3.7b se muestra la distribución transformada.



**Figura 3.7:** (a) Distribución de velocidades en píxeles del fragmento  $\text{CH}_3(v=0)$  en correlación con  $I^2(P_{3/2})$  producido en la fotodisociación del  $\text{CH}_3\text{I}$  a 333.45 nm, obtenidas por integración angular del correspondiente anillo de las imágenes medidas a distintos voltajes de la placa repulsora,  $V_R$ . (b) Distribución de energía traslacional (en eV) del fragmento  $\text{CH}_3(v=0)$  en el centro de masas.

Los valores de  $k$  obtenidos a diferentes voltajes se representan en función del voltaje aplicado a la placa repulsora y se ajustan a una recta. En la Figura 3.8 se muestra la recta de calibrado obtenida, que nos proporciona la constante de calibrado  $k$  que necesitamos para transformar los píxeles en energía cinética dependiendo del voltaje de la placa repulsora que utilizemos en cada experimento.



**Figura 3.8:** Recta de calibrado obtenida de la constante  $k$  en función del voltaje de la placa repulsora  $V_R$ .

### 3.3 Resolución del cartógrafo de velocidades

La resolución del cartógrafo de velocidades viene determinada por la mínima diferencia en energía cinética que pueden presentar dos eventos independientes (de diferente energía cinética teórica) asociados al mismo fragmento, de forma que sean diferenciables. La fotodisociación del yoduro de metilo es también candidata ideal para este propósito, ya que en la fotodisociación en la banda A mediante ruptura de la molécula por el enlace carbono-yodo, el fragmento metilo se forma vibracionalmente caliente y, además, pueden participar varios estados vibracionales de la molécula padre. Todos estos estados se manifiestan como eventos independientes y, por tanto, representan un reto idóneo para determinar la resolución máxima del sistema. Las distribuciones de energía cinética asociadas a estos estados han sido publicadas anteriormente con gran precisión empleando otras técnicas [22][23][24]. Del mismo modo se sabe que la temperatura rotacional de la molécula padre es baja, unos 50 K – como corresponde a un haz molecular –

haciendo que el ensanchamiento que provoca en estas transiciones no vaya en detrimento de la resolución de los cuantos de vibración.

### 3.3.1 Estimación de la resolución teórica

Se dice que dos eventos A y B están resueltos experimentalmente cuando se verifica la siguiente expresión:

$$X_A - X_B = \frac{W}{2} \quad (3.8)$$

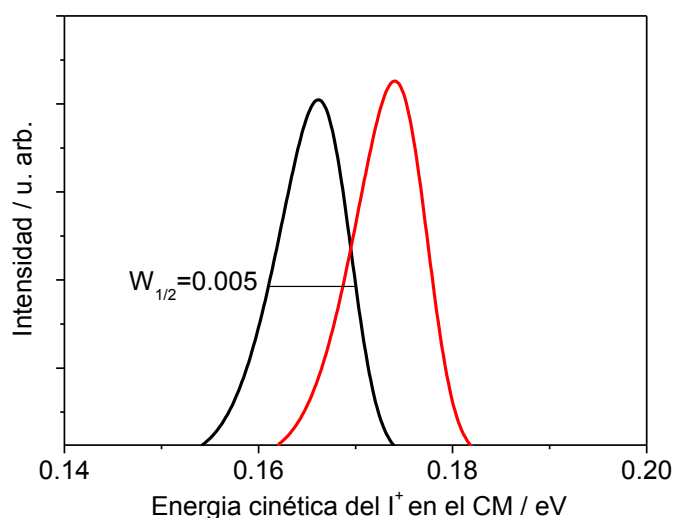
donde  $X_A - X_B$  es la diferencia entre los puntos de simetría de los dos eventos y  $W$  es la anchura a media altura del menor. Para poder aplicar la ecuación anterior hay que estimar cuál es la anchura teórica de cada uno de los picos que forman la distribución, siendo éste el parámetro teórico limitante. Se ha desarrollado un modelo que permite deducir esta anchura. El yoduro de metilo es una molécula tromposimétrica, para la que ya se han realizado estudios previos para determinar cuál es la anchura natural de las bandas de absorción vibro-rotacionales [25]. Esta viene de la ecuación de Boltzmann:

$$P(N, K) = \frac{2N+1}{Q(T)} e^{-E(N,K)/k_B T} \quad (3.9)$$

donde  $P(N,K)$  es la población rotacional del  $\text{CH}_3\text{I}$  en el estado rotacional  $(N,K)$  de energía  $E(N,K)$ ,  $Q(T)$  es la función de partición rotacional a la temperatura  $T$  y  $k_B$  es la constante de Boltzmann.

En la Figura 3.9 se representa la simulación de los picos que se obtiene de dos tránsitos vibracionales consecutivos con una diferencia de un cuanto de vibración de la molécula padre correspondiente a la tensión simétrica de enlace C-I ( $606 \text{ cm}^{-1}$ ). La temperatura rotacional de la molécula padre es de 50 K, la de los fragmentos metilo 250 K y se ha tomado como anchura natural de la línea  $200 \text{ cm}^{-1}$  de cada uno de los tránsitos rotacionales. La anchura de cada uno de los picos simulados es del orden de 0.005 eV. Este valor es 1.5 veces menor que la diferencia entre la posición de los picos vibracionales ( $\sim 0.0073 \text{ eV}$ ) que forman la distribución de energía cinética del fragmento  $\text{I}(^2P_{3/2})$  obtenida experimentalmente en este trabajo en las mejores condiciones de resolución

alcanzadas (véase la Figura 3.10), por lo que se puede afirmar que nos encontramos dentro de la resolución teórica.



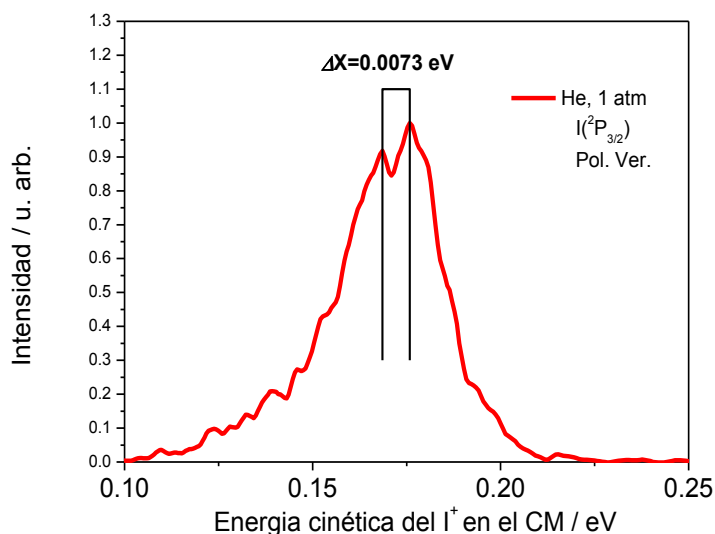
**Figura 3.9:** Simulación de la distribución de energía cinética del fragmento iodo en el centro de masas con una temperatura rotacional de la molécula padre de 50 K.

Transformando estos datos a píxeles, la máxima resolución teórica implica una diferencia entre dos picos igual a:

$$\Delta X = 0.005 \text{ eV} \equiv (143 - 140) \text{ píxeles} = 3 \text{ píxeles}$$

Este valor coincide con la anchura a media altura de la distribución (en píxeles) de intensidades del ion padre (véase la Figura 2.12 del capítulo experimental). Como en todas las especies sin disociar, la distribución espacial de intensidades de la molécula padre es una medida directa de aquellos parámetros experimentales que producen un ensanchamiento artificial, puesto que estas especies no reciben ningún aporte de energía cinética de la disociación, si exceptuamos el impulso recibido por el electrón (en la etapa de ionización) que sólo se manifiesta para átomos muy ligeros como el hidrógeno. La resolución relativa (en tanto por ciento) del experimento es:

$$\text{Resolución} = \frac{\Delta X}{X} = \frac{0.0073}{0.17} = 0.047 \sim 5\%$$



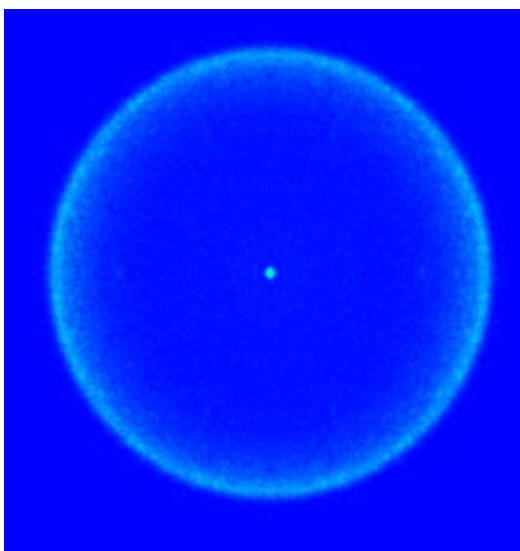
**Figura 3.10:** Distribución de energía cinética en el centro de masas para los fragmentos iodo  $^2P_{3/2}$  originados en la fotodisociación del  $CH_3I$  a 304 nm con polarización vertical del Láser.

### 3.3.2 Resolución experimental

El haz molecular, el retraso entre el pulso láser y el pulso de gas, el voltaje de las ópticas iónicas, los voltajes del detector, así como los límites de integración de las imágenes generadas, son los principales factores experimentales que afectan a la resolución del experimento.

Como se ha comentado en el apartado anterior, una medida de la resolución de un sistema de cartografía de velocidades con imágenes de iones es la anchura en píxeles de la imagen del ión padre. La ionización y detección de las moléculas que forman el haz molecular sin que se produzca ningún tipo de fragmentación – ni disociación ni ionización disociativa – no conlleva ningún aporte de energía cinética y, por tanto, la imagen debería aparecer como un punto. El tamaño real que presente es, por tanto, un indicio de artefactos y errores experimentales en la medida de distribuciones de energía, pudiendo tomarse el número de píxeles medido como la incertidumbre, y, por tanto, el error experimental, en la medida de las velocidades. En la Figura 3.11 aparece una imagen típica de cartografía de velocidades tomada sin puerta en la

detección y, por tanto, sin selección de masas, con un único láser a 333.45 nm y polarización perpendicular al detector para la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$ . El anillo corresponde al fragmento  $\text{CH}_3(\nu=0)$  ionizado por REMPI 2+1 y el punto central al ion padre  $\text{CH}_3\text{I}^+$ .



**Figura 3.11:** Imagen de cartografía de velocidades, sin puerta en la detección, para una longitud de onda del láser de 333.45 nm, que corresponde a la detección REMPI 2+1 de fragmentos  $\text{CH}_3(\nu=0)$  de la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$ . Puede observarse en el centro la imagen un punto que corresponde al ion de la molécula padre  $\text{CH}_3\text{I}^+$ .

Al no tener velocidad transversal -no procede de ningún proceso de disociación y en la ionización el electrón se lleva toda la velocidad por conservación del momento- el ion de la molécula padre aparece como un punto de unos pocos píxeles en el centro de la imagen, que en condiciones ideales debe ser circular. Cualquier desviación de esta imagen (punto extenso o forma no circular) es un indicio de que el alineamiento de los láseres no es correcto, bien porque no solapen de manera paralela, bien porque no lo hagan a la distancia correcta de la placa repulsora. Cuando se obtiene la imagen deseada se dice que el sistema está auto-enfocado o que se han alcanzado las condiciones de auto-enfoque (*autofocusing*).

En el haz molecular, formado por un pulso de gas de unos 300  $\mu\text{s}$  de duración, las temperaturas rotacionales y vibracionales de las especies que lo forman dependen de la posición temporal del mismo que se muestree. Así, en la

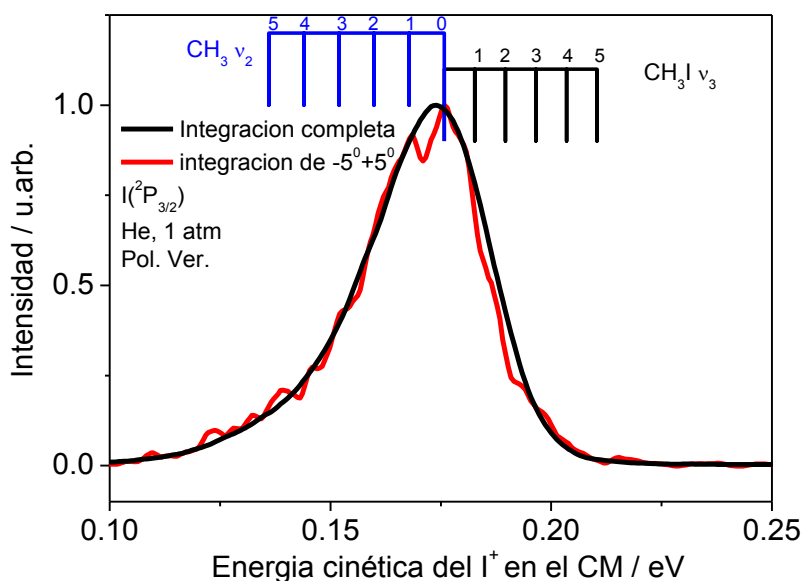
## METODOLOGIA

parte más temprana del pulso – *punta* del haz – las moléculas están más *calientes* (peor relajación de los modos internos de la molécula), mientras que en zonas más tardías, las temperaturas rotacionales y vibracionales disminuyen hasta que son suficientemente bajas (moléculas *frías*) como para permitir la aparición de agregados moleculares o *clusters*. Para las medidas de estudio de la resolución realizadas en el presente trabajo se ha optimizado el tiempo de retraso entre el pulso de gas y el pulso láser, trabajando en la parte inmediatamente anterior a la formación de *clusters* (que aparecen claramente en el espectro de masas por tiempo de vuelo), de forma que se minimice además la contribución de bandas vibracionales calientes de la molécula padre. Al cambiar de gas portador o la presión de este, es necesario volver a muestrear el haz molecular, puesto que la posición de la zona deseada cambia. Además, el cambio de He por Ar como gas portador provoca un *enfriamiento* de las moléculas del haz, lo que no disminuye ni aumenta la resolución final, pero si hace variar las poblaciones relativas de los estados vibracionales de la molécula de CH<sub>3</sub>I y, por tanto, simplifica la estructura de las distribuciones vibracionales obtenidas a partir de las imágenes medidas, permitiendo definir más claramente el resto de parámetros. Es por ello que los experimentos de CH<sub>3</sub>I realizados con el objetivo de estudiar la resolución del cartógrafo han sido realizados con He.

Otra herramienta disponible para aumentar la resolución aumentando el tamaño de las imágenes es el voltaje de la placa de repulsión. Cuanto menor sea la diferencia de potencial entre las placas, menor será la energía cinética que adquirirán los iones, incrementándose, por tanto, el tiempo de vuelo. Durante el tiempo de vuelo la nube se expande en todas las direcciones y, en consecuencia, aumenta el tamaño de la imagen en el detector. De esta manera, para un mismo intervalo de energía cinética, cuanto menor sea el voltaje aplicado, mayor será la relación  $\Delta(\text{energía})/\Delta(\text{píxeles})$ , aumentando la resolución. En este trabajo se ha optimizado este voltaje para conseguir la capacidad máxima de resolución. Existe, sin embargo, un valor mínimo límite para el potencial entre las placas para el cual se empieza a perder resolución por la pérdida de poder de enfoque de los iones: las placas se comportan como una lente óptica y la falta de efectividad es equivalente al aumento de la cintura del haz cuando la focal de la lente aumenta.

Los siguientes parámetros a tener en cuenta en la resolución de la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones están relacionados con la puerta de detección explicada en el capítulo anterior. Como se explicó en la sección experimental, la puerta de detección consiste en un voltaje que se aplica a la placa frontal del detector MCP de forma constante excepto en el momento de llegada de los iones de interés. Este voltaje tiene un valor habitual de 500–600 V. Sin embargo, en el presente estudio se observó que, dada la baja velocidad de los iones detectados – por el bajo valor del campo eléctrico de repulsión – la nube iónica se deformaba. El valor óptimo encontrado fue entonces de 300 V.

El último parámetro estudiado para aumentar la resolución del sistema experimental es el método de integración de las imágenes. La obtención de la distribución de velocidades se realiza integrando angularmente la imagen correspondiente a la rodaja central de la nube de iones en la circunferencia completa, esto es, entre  $0^\circ$  y  $360^\circ$ . Sin embargo, la resolución no es la misma en todos los puntos de la distribución angular, siendo máxima en la dirección paralela al láser de fotólisis, esto es, en los polos de la imagen. Además, por tratarse de transiciones pura o mayoritariamente paralelas en el caso de la fotodisociación del  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda A, la intensidad disminuye considerablemente en el ecuador de las imágenes o incluso desaparece, y por tanto, la pobre relación señal/ruido de esta zona disminuye la resolución total de la imagen. Para eliminar estos dos efectos, la integración de las imágenes se ha realizado en un entorno de  $10^\circ$  alrededor de los polos de la imagen. En la Figura 3.12 se puede observar la diferencia que hay entre la integración de la imagen total correspondiente al átomo de yodo, y la integración en un entorno de  $10^\circ$  alrededor de los polos. Como puede apreciarse, al integrar completamente la imagen desaparece la estructura en la distribución de energía cinética del fragmento iodo asociada a actividad vibracional del cofragmento metilo.



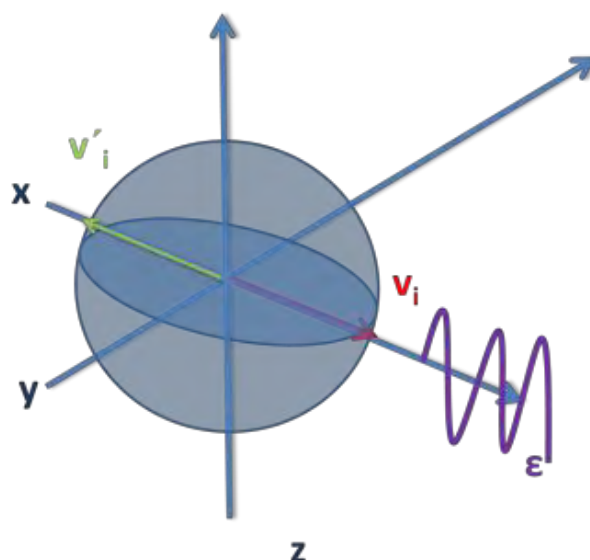
**Figura 3.12:** Diferencia entre la integración completa y parcial en los polos de la imagen que genera la distribución de energías cinéticas en el centro de masas para los fragmentos iodo <sup>2</sup>P<sub>3/2</sub> originados en la fotodisociación del CH<sub>3</sub>I a 304.67 nm con polarización vertical del láser.

### 3.3.3 Efecto Doppler

Un aspecto a tener en cuenta para conocer cuál es la máxima resolución en velocidades de la técnica es saber si la medida está afectada por efecto Doppler en el proceso de detección. El efecto Doppler es el cambio que se produce en la frecuencia aparente de una onda producida por el movimiento relativo de la fuente (láser) respecto al elemento con el que interacciona (molécula) o a la inversa.

Se considera la disociación de una molécula (AB) como un evento, siendo el origen espacial el centro de masas (CM) de la misma. Para un canal de ruptura dado, cada evento generará fragmentos con la misma velocidad pero distinta dirección. La suma de todos los eventos en el espacio da lugar a unas distribuciones esféricas en el espacio de velocidades denominadas *esferas de Newton*. En la rodaja central de la distribución tridimensional de velocidades, se pueden encontrar dos casos límite, que existan fragmentos que se muevan en la

misma dirección y sentido que el vector de propagación del láser, o que existan fragmentos que lo hagan en sentido opuesto, tal y como se encuentra esquematizado en la Figura 3.13.



**Figura 3.13:** Esquema de las distribuciones esféricas en el espacio de velocidades denominadas esferas de Newton

El efecto Doppler viene dado por:

$$\omega = \omega_{\text{láser}} - \bar{k}\bar{v} \quad (3.10)$$

siendo  $\omega$  la frecuencia que “ve” el fragmento,  $\omega_{\text{láser}}$  la frecuencia del láser,  $\bar{k}$  el vector propagación del fragmento con respecto al láser y  $\bar{v}$  su velocidad. La velocidad que adquiere un fragmento en el proceso de fotodisociación depende de su masa y del valor de la energía disponible (dada por  $\omega_{\text{láser}}$ ). Por este motivo, el efecto Doppler es sólo apreciable para fragmentos muy ligeros, como es el caso de átomos de hidrogeno, donde la velocidad puede ser muy grande.

En particular, se puede demostrar si hay efecto Doppler en la detección de átomos de hidrógeno por medio de diversos esquemas REMPI, resultantes de la fotodisociación de la molécula de amoniacio en su primera banda de absorción ( $\tilde{A}^1A_2'' \leftarrow X^1A_1'$ ). Estos experimentos están recogidos en la sección 4.4.

## METODOLOGIA

En el presente caso, el láser está alineado, y por tanto, el vector  $\bar{k}$ , es máximo e igual a uno. En los puntos límites de la esfera de velocidades, el átomo de hidrógeno procedente de la fotodisociación del amoniaco, aparece con energías máximas de hasta  $12.000 \text{ cm}^{-1}$  ( $1.49\text{eV}$ ). Si esta energía se convirtiese en velocidad por medio de la expresión:

$$E_{\text{cin}} = \frac{1}{2} m_{\text{H}} v_0^2 \quad (3.11)$$

se obtiene un valor de  $v_0=16891.5 \text{ m/s}$ .

El efecto Doppler se puede escribir de la siguiente manera:

$$f' = f_0 \left(1 - \frac{v_0}{c}\right) \quad (3.12)$$

donde

$$f = \frac{\omega}{2\pi} \quad (3.13)$$

siendo  $f'$  la frecuencia que ve" el átomo de hidrógeno y  $f_0$  la frecuencia real del láser ( $v_0$  es la velocidad de la partícula y  $c$  la velocidad de la luz).

La diferencia entre  $f_0$  y  $f'$  se calcula como:

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{f_0 - f'}{f_0} = \frac{v}{c} \quad (3.14)$$

El cálculo de  $\Delta f$  para los tres esquemas de detección reportados en la bibliografía [26][27] para el átomo de hidrógeno se detalla a continuación:

REMPI	$\lambda_0$	$f_0$	$\Delta f_0$
1+1	121.5 nm	$82236.84 \text{ cm}^{-1}$	$0.22 \text{ cm}^{-1}$
2+1	243.0 nm	$41118.42 \text{ cm}^{-1}$	$0.14 \text{ cm}^{-1}$
3+1	364.5 nm	$27412.28 \text{ cm}^{-1}$	$0.07 \text{ cm}^{-1}$

De aquí se obtiene que la resolución teórica es de  $0.22 \text{ cm}^{-1}$  para el esquema REMPI 1+1' y de  $0.07 \text{ cm}^{-1}$  para el REMPI 3+1. La incertidumbre  $\Delta f$ , en el caso del esquema 3+1, es además, del mismo orden de magnitud que la anchura del láser ( $0.8 \text{ cm}^{-1}$ ) y, por tanto, la detección con dicho esquema no está

afectada por el efecto Doppler pudiéndose asegurar que se ionizan resonantemente todos los átomos de hidrógeno provenientes de la fotodisociación con la misma eficiencia.

Experimentalmente, se ha comprobado que cuando se usa el esquema REMPI 2+1, las medidas se ven afectadas por el efecto Doppler, siendo necesario barrer la longitud de onda para poder obtener la imagen completa de los fragmentos. Estos barridos consisten en mantener fija la longitud de onda del láser de sonda e ir cambiando unas centésimas de nanómetro la del láser de bombeo. Un problema adicional, desde el punto de vista experimental, es que puede perderse ligeramente el solapamiento entre los láseres, lo que conlleva una pérdida en la resolución del experimento. Con el esquema REMPI 3+1, se comprobó que, aunque la señal global disminuía notablemente por la baja probabilidad del primer proceso a tres fotones, la imagen obtenida era completa y con mayor resolución, disminuyendo además significativamente el tiempo de adquisición de las imágenes.

### 3.4 Bibliografía

- [1] V. Papadakis and T. N. Kitsopoulos, *Rev. Sci. Instrum.*, **77**:083101, (2006).
- [2] J. Biesner, L. Schnieder, G. Ahlers, X. Xie, K. H. Welge, M. N. R. Ashfold and R. N. Dixon, *J. Chem. Phys.*, **88**, 3607 (1988).
- [3] J. Biesner, L. Schnieder, G. Ahlers, X. Xie, K. H. Welge, M. N. R. Ashfold and R. N. Dixon, *J. Chem. Phys.*, **91**, 2901(1989).
- [4] D. H. Mordaunt, M. N. R. Ashfold and R. N. Dixon, *J. Chem. Phys.*, **104**, 6460(1996).
- [5] H. J. Krautwald, L. Schnieder, K. H. Welge and M. N. R. Ashfold, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **82**, 99 (1986).
- [6] S. H. S. Wilson, M. N. R. Ashfold and R. N. Dixon, *J. Chem. Phys.*, **101**, 7538 (1994).
- [7] D. H. Mordaunt, R. N. Dixon and M. N. R. Ashfold, *J. Chem. Phys.*, 1996, 6472 (1996).
- [8] Eikema, K. S., Walz, J. & Haensch, T. W. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3828, (1999)
- [9] C. R. Gebhardt, T. P. Rakitzis, P. C. Samartzis, V. Ladopoulos and T. N. Kitsopoulos, *Rev. Sci. Instrum.*, **72**, 3848 (2001)
- [10] C. R. Gebhardt, T. P. Rakitzis, P. C. Samartzis, V. Ladopoulos, and T. N. Kitsopoulos, *Rev. Sci. Instrum.*, **72**, 3848, (2001).
- [11] D. Townsend, S. K. Lee, and A. G. Suits, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 8106, (2004).
- [12] J. D. Rodríguez, M. G. González, L. Rubio-Lago, L. Bañares, P. C. Samartzis, T. N. Kitsopoulos, *J. Phys. Chem. A*, **117**, 8175 (2013).[13] L. Rubio-Lago, A. García-Vela, A. Arregui, G. A. Amaral<sup>1</sup>, and L. Bañares, *J. Chem. Phys.* **131**, 174309 (2009)
- [14] G. Pino, G. Gregoire, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, S. Martrenchard and D. Solgadi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** 893] (2000)
- [15] [André T, J. B. Eppink, David. H. Parker. *J. Chem. Phys*, **110**, 832, (1999)
- [16] A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker. *J. Chem. Phys.*, **109**, 4758 (1998)

- [17] D. W. Chandler, J. W. Thoman Jr., M. H. M. Janssen, D. H. Parker. *Chem. Phys. Lett.*, **156**, 151 (1989)
- [18] W. Chandler, M. H. M. Janssen, S. Stolte, R. N. Strickland, J. W. Thoman, D. H. Parker. *J. Phys. Chem*, **94**, 4893 (1990)
- [19] M. L. Lipciuc, J. B. Buijs, M. H. M. Janssen. *Phys. Chem. Chem. Phys*, **8**, 219 (2006)
- [20] G. A. García, L. Nahon, I. Powis. *Rev. Sci. Instr.*, **75**, 4889 (2004)
- [21] A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker. *J. Chem. Phys.*, **109**, 4758 (1998)
- [22] P. Brewer, P. Das, G. Ondrey, R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, **79**, 720 (1983)
- [23] M. D. Barry, P. A. Gorry, *Mol. Phys.*, **52**, 461 (1984).
- [24] H. W. Hermann, S. R. Leone, *J. Chem. Phys.*, **76**, 4766 (1982)
- [25] A. B. Callear, D. R. Dickson, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 1987 (1970)
- [26] M. N. R. Ashfold , N. H. Nahler , A. J. Orr-Ewing , O. P. J. Vieuxmaire , R. L. Toomes , T. N. Kitsopoulos , I. A. Garcia , D. A. Chestakov , S.-M. Wu and D. H. Parker, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 26 (2006)
- [27] R.L. Toomes, P.C. Samartzis, T.P. Rakitzis, T.N. Kitsopoulos, *Chemical Physics* **301**, 209 (2004)

## METODOLOGIA

# Capítulo 4

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Introducción

Los compuestos no covalentes o *clusters* son agregados de van der Waals moleculares, con estructuras genuinas, a medio camino entre moléculas aisladas y materiales masivos [1]. Estos agregados son las responsables de la misma existencia de la fase líquida y determinan la estructura de biomoléculas como el ADN, el ARN y las proteínas, dotándolas de flexibilidad para permitir la transcripción de la información genética [2][3].

La estabilidad de las bases nucleicas bajo la acción de radiación ultravioleta es extremadamente importante, así como los mecanismos de distribución de energía intramolecular inducidos por dicha radiación. Se ha

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

sugerido que disponer de moléculas de tal fotoestabilidad como base del código genético ha sido crítico para la generación temprana de la vida en la tierra, que puede haber existido bajo condiciones de irradiación ultravioleta mucho más extremas que las que hoy en día experimentamos.

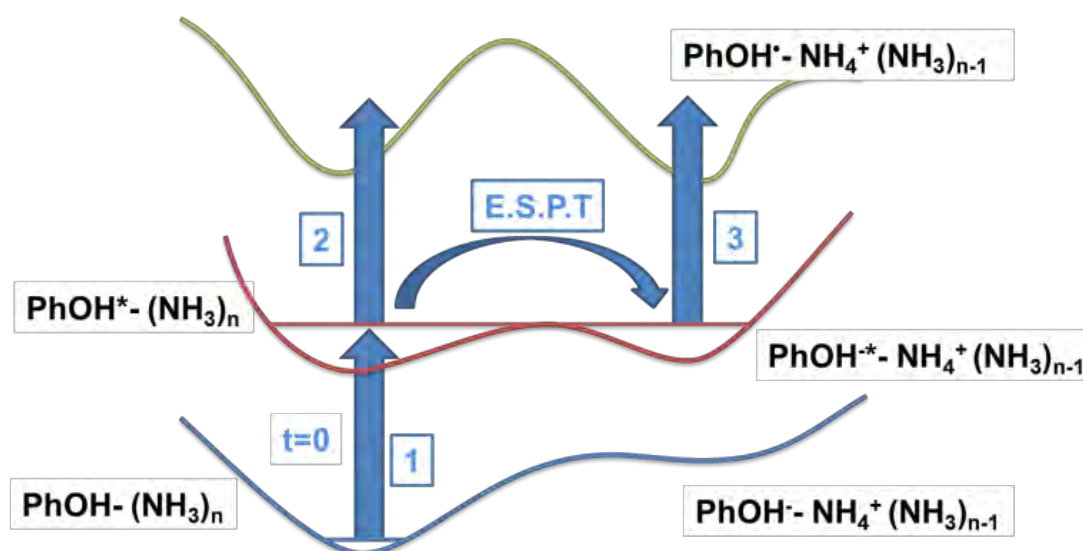
Domcke y colaboradores [4] propusieron un mecanismo de relajación no-radiativo entre los niveles excitados mediante radiación ultravioleta y el nivel fundamental de estas moléculas, que tendría lugar en la escala de los picosegundos y, por tanto, suficientemente rápido como para evitar procesos fotoquímicos en estados excitados, lo que constituiría la base de la fotoestabilidad de estos sistemas. Desde el trabajo pionero de Domcke y colaboradores, este mecanismo se ha propuesto también para un buen número de pequeños cromóforos y bases de ADN, fundamentalmente en fase gaseosa, pero también en disolución.

En la presente Tesis Doctoral se ha dado un paso más en el estudio de la fotoestabilidad de estos sistemas moleculares, estudiando la fotoquímica y fotofísica de agregados de van der Waals o *clusters* formados por cromóforos de bases de ADN, como pirrol y fenol, y moléculas de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ). Los sistemas estudiados han sido  $\text{PhH}(\text{NH}_3)_n$  y  $\text{PyH}(\text{NH}_3)_n$ , con  $n=2-6$ , donde PhH y PyH se refieren a las moléculas de fenol y pirrol, respectivamente. Estas moléculas aromáticas heterocíclicas son cromóforos de los aminoácidos aromáticos prolina y tirosina, respectivamente.

Estas moléculas, cuando se encuentran aisladas, presentan una transición, a energías superiores a 4.5 eV, entre el estado fundamental y el estado electrónico excitado enlazante  $^1\pi\pi^*$ , principal responsable de la absorción de luz UV de muchas moléculas biológicas. Domcke y colaboradores han demostrado que la fotoestabilidad de los sistemas biológicos se debe al acoplamiento no-adiabático entre el nivel  $^1\pi\pi^*$  y el nivel fundamental, disipándose la energía del fotón en el movimiento térmico del baño. La disociación de la biomolécula en el nivel fundamental da lugar a fragmentos lentos, con una distribución estadística de la energía entre los diferentes grados de libertad. Por otra parte, la naturaleza repulsiva del estado  $^1\pi\sigma^*$ , vibracionalmente acoplado al  $^1\pi\pi^*$ , puede llevar a la disociación directa de la

molécula en el estado excitado  ${}^1\pi\sigma^*$  - mediante un segundo cruce no-adiabático - liberando un átomo de hidrógeno. Como corresponde a la disociación en una superficie repulsiva, los fragmentos presentarán una distribución no estadística de la energía entre los diferentes grados de libertad, y en concreto una energía traslacional elevada, y una distribución vibracional generalmente fría [5][6].

Los agregados de van der Waals o *clusters* de estos sistemas con moléculas polares - como el  $\text{NH}_3$  - mimetizan el estado de micro-disolución de los aminoácidos, proteínas y ADN, y permiten simular procesos fundamentales en los organismos vivos. La dinámica de fotodisociación de estos sistemas, en los pocos casos en que ha sido estudiada con detalle, es objeto de discusión entre los experimentalistas. Existen dos propuestas para explicar la formación de los *clusters* productos  $\text{X}\cdot(\text{NH}_3)_{n-1}\text{NH}_4$  (donde XH representa cualquiera de los cromóforos propuestos y  $(\text{NH}_3)_n$  son las moléculas de disolvente que forman parte del *cluster*). Por un lado, Fischer y colaboradores suponen un modelo clásico de transferencia de protones ESPT (del inglés, *Excited State Proton Transfer*) [7], en el que después de la fotoexcitación se produce la transferencia de un protón entre el cromóforo XH y el disolvente, formándose el exciplete estable  $\text{X}^{\cdot-}(\text{NH}_3)_{n-1}\text{NH}_4^+$ , susceptible de disociarse mediante la absorción de un segundo fotón (Figura 4.1).



**Figura 4.1.** Esquema del proceso de transferencia de protón en el estado excitado de los clusters de fenol ( $\text{PhOH}$ ) con varias moléculas de amoníaco. Figura reproducida de la Ref. 10.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por otro lado, Jouvét y colaboradores [8] defienden la idea de transferencia conjunta protón-electrón, o **transferencia de hidrógeno, ESHT** (del inglés, *Excited State Hydrogen atom Transfer*), según la cual, la transferencia de un átomo de hidrógeno se produce en el estado fundamental, dando lugar a los clusters  $X\cdot\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$ . La dinámica de fotodisociación de estos sistemas será similar a la de los cromóforos aislados, donde la presencia de la base se traducirá en un desplazamiento de los estados excitados y los correspondientes cruces no adiabáticos.

El experimento clave que permite determinar la prevalencia de uno de estos dos mecanismos en la dinámica de fotodisociación en el estado excitado de los *clusters* objeto de estudio en esta Tesis Doctoral fue llevado a cabo por Pino y colaboradores [9] que estudiaron concretamente la disociación del sistema  $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_3$  mediante esquemas bombeo-sonda con láseres de nanosegundos. Estos autores observaron que, para un tiempo de retraso entre los láseres implicados de decenas de nanosegundos, la señal correspondiente a la especie producto  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2^+$  no decae. Este hecho puso en evidencia la presencia de la especie neutra y estable  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$ , cuya existencia es incompatible con el mecanismo de transferencia de protón ESPT.

La transferencia del protón en el estado excitado del *cluster*  $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_n$  conllevaría la formación de los complejos  $\text{PhO}^*\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1}$ , que después de absorber el fotón del láser de sonda disociarían en  $\text{PhO}\cdot$  y  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1}$ . El tiempo de vida de la especie  $\text{PhO}^*\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1}$  es de unos pocos picosegundos, y por tanto, a tiempos de retraso bombeo-sonda en torno a los 10 ns, ninguna señal proveniente de la especie  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2^+$  debería observarse.

Suponiendo el mecanismo de transferencia de átomo de hidrógeno ESHT como prevalente para *clusters* de pequeño tamaño,  $\text{XH}(\text{NH}_3)_n$  con  $n \leq 7$ , donde XH representa a los cromóforos fenol y pirrol [10], la dinámica de disociación del átomo de hidrógeno se puede contemplar bajo dos situaciones límite. La primera implicaría un **mecanismo impulsivo** en el que el XH en su estado excitado  $^1\pi\sigma^*$  eyectaría un átomo de hidrógeno dentro del cluster  $(\text{NH}_3)_n$ . Este hidrógeno colisionaría con el átomo de nitrógeno de la molécula de  $\text{NH}_3$  más cercana dando lugar a la formación del radical amonio  $\text{NH}_4$ . La energía cinética del

hidrógeno eyectado se repartiría estadísticamente entre los grados de libertad vibracional, rotacional y traslacional del producto  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$ . La energía traslacional se convertiría finalmente en energía cinética responsable de la separación del radical X respecto del *cluster*  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$ .

La segunda implicaría una reorganización de la carga después de la excitación electrónica. El proceso comenzaría como una transferencia de electrones, que induciría a su vez una transferencia de protones, dando lugar a la formación del grupo  $\text{X}^{\cdots*}\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ . La naturaleza tipo Rydberg del *cluster* radical  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$  generaría la repulsión entre dicho grupo y el radical X.

En el transcurso de esta Tesis Doctoral se ha corroborado, como ya sostenían los estudios de Pino y colaboradores, que el mecanismo ESTH es el que impera en la dinámica de disociación del estado excitado de los agregados de van der Waals formados por pirrol-amoniaco y fenol-amoniaco, y se ha elucidado qué mecanismo (impulsivo o electrónico) rige la transferencia del átomo de hidrógeno. Se ha hecho especial hincapié en la influencia de la agregación en el desplazamiento de los estados excitados y los correspondientes cruces no adiabáticos. Los resultados obtenidos se exponen en formato de publicación, precedidos de una breve introducción en cada caso.

## 4.2 Estudio de la fotodisociación de *clusters* pirrol-amoniaco mediante la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones: mecanismo de transferencia del átomo de H

En esta sección se presentan los resultados más significativos del estudio de la fotodisociación de *clusters* pirrol-amoniaco,  $\text{PyH}(\text{NH}_3)_n$  con  $n=2-6$ , mediante la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones e ionización no resonante de los productos  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{1-5}$ , excitando en un rango de longitudes de onda comprendido entre 234 y 218 nm.

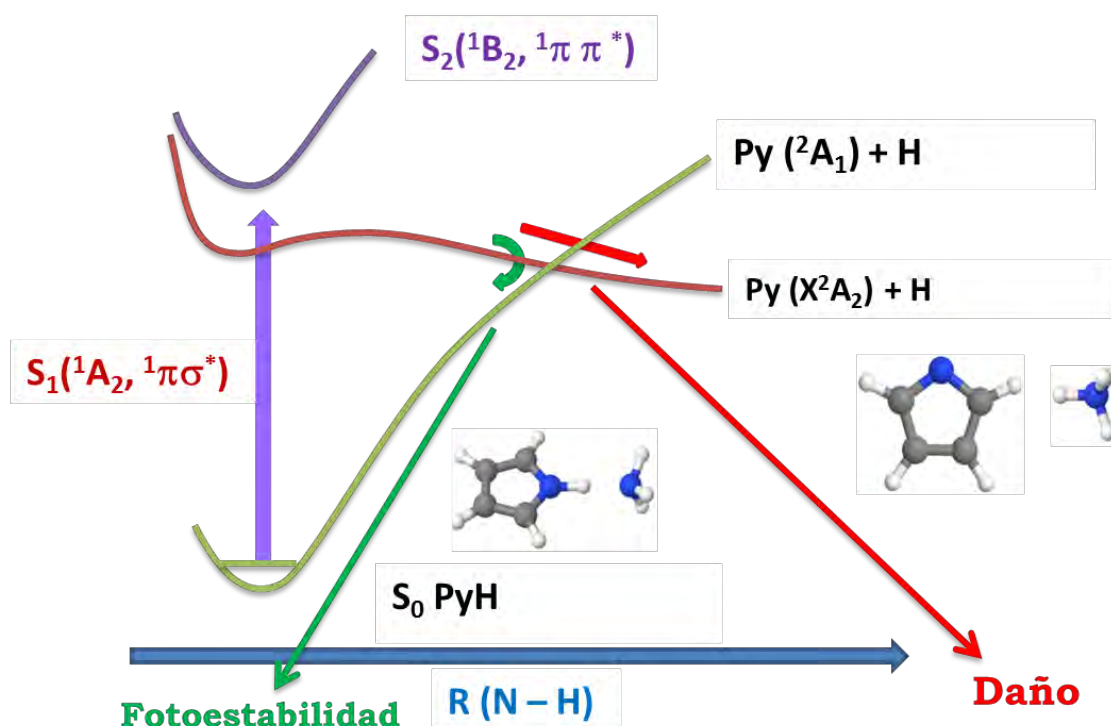
La principal conclusión que se puede extraer de este estudio es la gran similitud entre los procesos de fotodisociación del *cluster* y de la molécula de pirrol desnuda, pese a la observación de un desplazamiento hipsocrómico a las longitudes de onda de excitación a las que se produce la ruptura del enlace N-H para el caso de los *clusters*.

Se comenzará, por tanto, haciendo una breve descripción de la dinámica de fotodisociación del enlace N-H en la molécula aislada. El espectro de absorción ultravioleta del pirrol en fase gaseosa consta fundamentalmente de una banda ancha e intensa comprendida entre 165 y 210 nm, que corresponde a la transición al estado  $S_2$ , representado en la Figura 4.2, y una banda muy débil en torno a 240 nm, correspondiente a la transición al estado  $S_1$ .

El estado  $S_1$  ( $^1A_2, ^1\pi\sigma^*$ ) presenta carácter Rydberg 3s a distancias de enlace N-H cortas, pero se vuelve antienlazante a medida que dicha distancia aumenta. La transición directa desde el estado fundamental  $S_0$  ( $^1A_1$ ) al estado

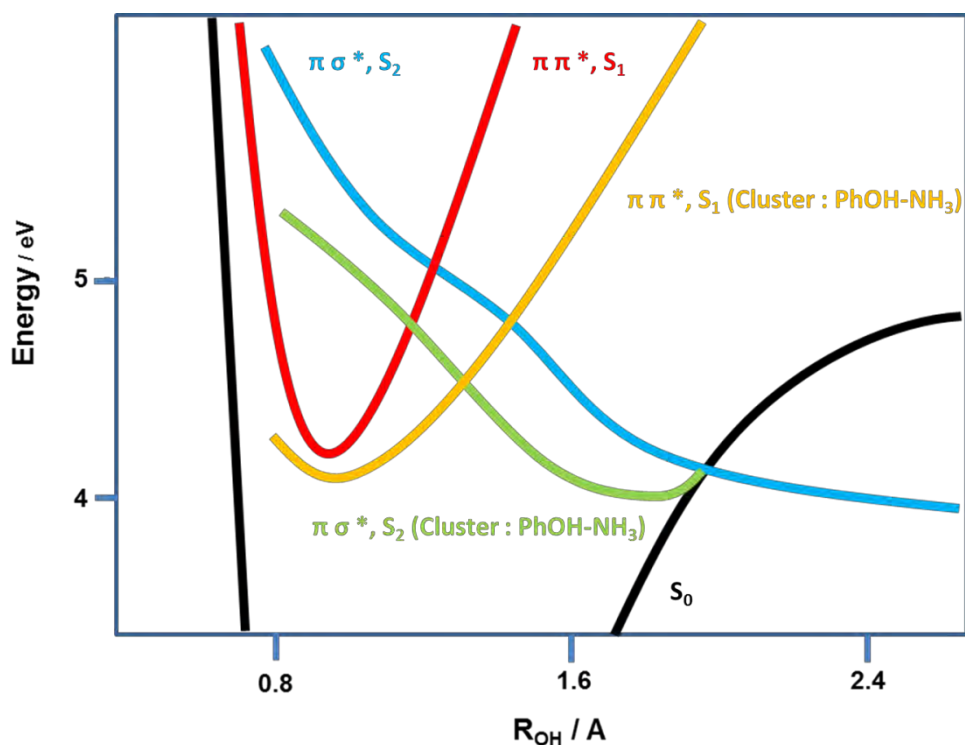
excitado  $^1\pi\sigma^*$  de simetría  $^1A_2$  está prohibida por dipolo eléctrico, por lo que la disociación del enlace N-H se produce tras absorción directa al estado enlazante  $S_2$  ( $^1B_2, ^1\pi\pi^*$ ), debido a la dominante fuerza de oscilador de la transición  $S_2 \leftarrow S_0$  ( $\pi^* \leftarrow \pi$ ), y al acoplamiento vibracional entre los estados  $S_2/S_1$ . Desde un punto de vista clásico, como ya se indicó anteriormente, después de la absorción a los estados  $S_2/S_1$ , la molécula vuelve al estado fundamental mediante conversión interna, y la energía del fotón se distribuye entre modos vibracionales responsables de la fragmentación del enlace N-H, dando lugar a radicales H con baja energía cinética.

Ashfold y colaboradores [5] realizaron una serie de experimentos de fotodisociación de la molécula de pirrol con longitudes de onda de excitación a 254 y 222 nm por medio de la técnica de marcaje Rydberg de átomos de hidrógeno, en los que en la distribución de velocidades del fragmento H se podían distinguir dos contribuciones: una contribución a bajas energía cinéticas y sin estructura que se podía interpretar en términos de conversión interna al estado electrónico fundamental, y otra contribución a elevadas energías, compuesta por líneas relativamente estrechas propias de los distintos niveles vibracionales del cofragmento pirrolil, y que podría corresponder a la disociación adiabática en el estado  $S_1$ . Identificando estas vibraciones, estos autores determinaron los modos vibracionales específicos de la molécula de pirrol que promueven la excitación (modos promotores) y el consiguiente acoplamiento vibracional no radiativo entre los estados  $S_2/S_1$ .



**Figura 4.2.** Esquema del proceso de fotoestabilidad y fotodaño en la molécula de pirrol aislada. Adaptado de la Referencia [5]

La cuestión de cómo afecta a la fotoquímica del pirrol la agregación con solventes próticos polares es algo que aún no está resuelto, y sólo se pueden establecer ciertas conjeturas por comparación con otros sistemas más conocidos desde el punto de vista teórico. Por ejemplo, en el caso del fenol, la agregación con moléculas de amoníaco influye de dos formas diferentes. A distancias de enlace O-H cortas, el estado electrónico excitado  $^1\pi\sigma^*$  se estabiliza más que el estado  $^1\pi\pi^*$ , debido a su fuerte momento dipolar, lo que reduce la barrera energética generada por la superposición de los mismos, favoreciendo la disociación directa a través del estado  $^1\pi\sigma^*$ . Por otro lado, a distancias de enlace O-H largas, el estado  $S_0$  se estabiliza, al contrario de lo que le sucede al estado  $^1\pi\sigma^*$  [4]. Por consiguiente, la intersección cónica entre estos dichos estados, y el proceso de conversión interna al estado enlazante ( $S_0$ ) que producía hidrógeno estadístico, desaparece.

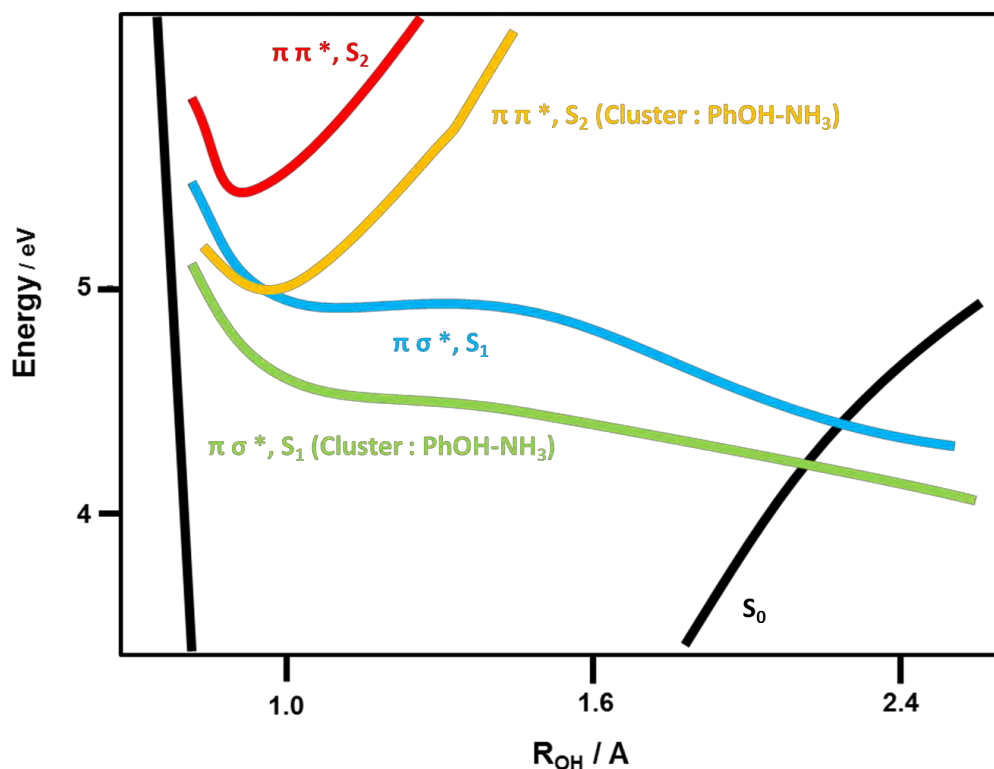


**Figura 4.3.** Curvas de energía potencial de los estados  $^1\pi\sigma^*$  y  $^1\pi\pi^*$  de la molécula de fenol desnuda y agregado con una molécula de amoníaco. Como se puede observar el estado  $\pi\sigma^*$  se estabiliza en mayor medida que el estado  $\pi\pi^*$  en presencia de una molécula de amoníaco. Adaptado de la referencia [5].

El sistema pirrol-amoníaco  $\text{PyH}\cdot(\text{NH}_3)_n$  sólo se ha investigado teóricamente para  $n=1$ . Los cálculos de estructura electrónica sugieren que la reacción de ruptura de enlace N-H ocurre únicamente a través de la superficie de energía potencial  $^1\pi\sigma^*$ , de forma que parece razonable pensar que la agregación afecta a los estados  $^1\pi\sigma^*$  y  $S_0$  de la misma manera que lo hacía en el fenol. No obstante, conviene destacar que el hecho de que el estado  $^1\pi\sigma^*$  sea menos energético que el  $^1\pi\pi^*$ , al contrario de lo que ocurre en el fenol, hace que la fotoquímica del pirrol-amoníaco sea algo más peculiar que la del resto de las moléculas cromóforo. La diferencia de energía entre los estados  $S_1$  y  $S_2$  aumenta con la agregación, y como consecuencia de ello, el acoplamiento energético necesario para la absorción al estado  $^1\pi\sigma^*$  es mayor haciendo que se involucren más estados vibracionales y de mayor energía. El proceso de disociación tiene lugar a través del acoplamiento de los estados vibracionales entre estos dos estados electrónicos. El acoplamiento debe ocurrir entre estados con la simetría adecuada para poder participar en el proceso de absorción, por

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

tanto, los fragmentos generados en la transferencia de hidrógeno poseen la información del acoplamiento entre estos modos, ya que correlacionan adiabáticamente los productos con los fragmentos.



**Figura 4.4.** Curvas de energía potencial de los estados  $^1\pi\sigma^*$  y  $^1\pi\pi^*$  de la molécula de pirrol desnuda y agregada con una molécula de amoníaco. Como se puede observar el estado  $\pi\sigma^*$  se estabiliza en mayor medida que el estado  $\pi\sigma^*$  en presencia de una molécula de amoníaco. Adaptado de la referencia [5].

Los resultados más importantes sobre la dinámica de fotodisociación de agregados de van der Waals de pirrol con amoníaco estudiada por medio de cartografía de velocidades con imágenes de iones y pulsos láser de bombeo y sonda de nanosegundos quedan recogidos en el **Artículo 1**. Es conveniente destacar que el rango de longitudes de onda elegidas para el estudio de los *clusters* es análogo al seleccionado por Ashfold y colaboradores para el estudio de la molécula desnuda, teniendo en cuenta el desplazamiento hipsocrómico del espectro de absorción que se produce como consecuencia de la formación de los agregados.

**Artículo 1.** *Photodissociation of pyrrole–ammonia clusters by velocity map imaging: mechanism for the H-atom transfer reaction.* L. Rubio-Lago, G. A. Amaral, A. N. Oldani, **J. D. Rodríguez**, M. G. González, G. A. Pino and L. Bañares. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 1082–1091

Las principales conclusiones que se han obtenido de este trabajo son:

- (I) Dada las energías cinéticas que se observan en las imágenes de los fotoproductos, y más concretamente de la imagen de  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$  recogida en la Figura 6 del Artículo 1, se puede afirmar que el proceso ESHT se lleva a cabo a través de un mecanismo impulsivo, en el que la transferencia intramolecular del átomo de H puede ser vista como una reacción bimolecular. El átomo de hidrógeno producido después de la disociación del enlace N-H colisiona con el solvatante  $(\text{NH}_3)_n$  dando lugar a la formación de los complejos  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$ . Esta interpretación está en total desacuerdo con la defendida por David y colaboradores [11].
- (II) La estructura que presentan las distribuciones de energía cinética de la Figura 7 del Artículo 1 proviene de la distribución de velocidades del átomo de H eyectado, que contiene información acerca de la actividad vibracional del radical pirrolil, y que no se pierde en la colisión con el *cluster*  $(\text{NH}_3)_n$ .
- (III) El efecto de la agregación favorece la disociación directa del enlace N-H en el pirrol (a través de un mecanismo ESHT) en detrimento de los procesos estadísticos.

# Photodissociation of pyrrole–ammonia clusters by velocity map imaging: mechanism for the H-atom transfer reaction

L. Rubio-Lago,<sup>\*ab</sup> G. A. Amaral,<sup>a</sup> A. N. Oldani,<sup>c</sup> J. D. Rodríguez,<sup>a</sup>  
M. G. González,<sup>a</sup> G. A. Pino<sup>c</sup> and L. Bañares<sup>\*a</sup>

Received 6th August 2010, Accepted 12th October 2010

DOI: 10.1039/c0cp01442g

The photodissociation dynamics of pyrrole–ammonia clusters (PyH·(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, *n* = 2–6) has been studied using a combination of velocity map imaging and non-resonant detection of the NH<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>n–1</sub> products. The excited state hydrogen-atom transfer mechanism (ESHT) is evidenced through delayed ionization and presents a threshold around 236.6 nm, in agreement with previous reports. A high resolution determination of the kinetic energy distributions (KEDs) of the products reveals slow (~0.15 eV) and structured distributions for all the ammonia cluster masses studied. The low values of the measured kinetic energy rule out the existence of a long-lived intermediate state, as it has been proposed previously. Instead, a direct N–H bond rupture, in the fashion of the photodissociation of bare pyrrole, is proposed. This assumption is supported by a careful analysis of the structure of the measured KEDs in terms of a discrete vibrational activity of the pyrrolyl co-fragment.

## I. Introduction

The deactivation pathways of photoexcited biological molecular complexes have been the subject of a broad interest in the last decade, for both theoretical and experimental scientists, and a considerable effort has been made to characterize the different proposed mechanisms.<sup>1</sup> The excited state proton transfer (ESPT) was first proposed as a responsible mechanism of many biological molecular processes and has been investigated for several prototypical biological-type cluster systems, consisting of a chromophore (phenol, naphthol, ...) and basic molecules (ammonia) in a number which reproduces different solvent conditions.<sup>2,3</sup> In these clusters, the chromophore and the solvent are strongly coupled such that the ESPT proceeds adiabatically in a single electronic surface, which has a low barrier for proton transfer.

However, in the last years, this ESPT picture has been challenged and hydrogen-atom transfer (or synchronized proton and electron transfer) has been proposed to account for the excited state dissociation dynamics, in particular, for small molecular systems.<sup>4–6</sup> In a clear parallelism with the H-atom detachment channel in the photodissociation dynamics of bare chromophores, the mechanism for the excited state hydrogen-atom transfer (ESHT) for the molecular complexes was proposed to occur *via* a conical intersection to a higher lying singlet state (<sup>1</sup>πσ\* ← <sup>1</sup>ππ\*), where the photoexcited chromophore donates a H-atom to the solvation molecules. Ashfold

and coworkers have thoroughly characterized this process for a variety of molecules,<sup>7–9</sup> while Sobolewski *et al.* have published a complete theoretical description for bare and solvated systems.<sup>10–14</sup>

The key experiment which disentangled the relevance of the ESPT and ESHT mechanisms on the dynamics of photoexcited clusters was carried out by Pino *et al.*<sup>4,5</sup> on a two-photon, two-colour experiment on phenol–(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. They observed that when the experiment was carried out with nanosecond lasers, with a delay time between the pump and the probe pulses of several tens of nanoseconds, the signal corresponding to the NH<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> daughter cluster did not decay. These experiments evidenced the presence of neutral stable NH<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> species, which cannot be explained in terms of an ESPT process. Proton transfer in the excited state of a parent PhOH·(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> cluster should involve the formation of PhO<sup>–</sup>·NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n–1</sub> complexes,<sup>5</sup> which upon absorption of a probe UV photon lead to PhO<sup>•</sup> and the detected NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n–1</sub> species. The lifetimes of the PhO<sup>–</sup>·NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n–1</sub> complexes are in the regime of picoseconds and hence, when a 10 ns delay is introduced between the pump and probe pulses, no signal coming from NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n–1</sub> products should be observed.

Since the work of Pino *et al.* several systems have been studied and ascribed mainly to either ESPT or ESHT, but some controversy, nevertheless, exists. While some authors claim that ESHT is the main responsible mechanism to explain the experimental data, some others argue that it is not possible to rule out any of the two processes without a more deep inspection and additional data.<sup>3</sup>

The photodissociation of bare pyrrole (PyH) constitutes one of the paradigms of mode specific product formation after photoexcitation of medium-sized organic molecules. Pyrrole is a prototypical six π-electron heteroatomic aromatic molecule and constitutes an ideal model for the study of more complex systems, such as nucleobases and aromatic aminoacids.

<sup>a</sup> Departamento de Química Física I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain.

E-mail: rubio@quim.ucm.es, banares@quim.ucm.es

<sup>b</sup> Instituto de Estructura de la Materia, CSIC, C/Serrano, 123, 28006 Madrid, Spain

<sup>c</sup> Centro Láser de Ciencias Moleculares – INFIQC, Dpto. de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, Pabellón Argentina, 5000 Córdoba, Argentina

The UV spectrum—which consists of an intense feature between 165 nm and 210 nm and a weaker one around 240 nm<sup>15,16</sup>—is governed by the interaction of the first excited electronic state  $S_1$  ( $^1A_2$ ,  $^1\pi\sigma^*$ ) with the nearby excited electronic states. The  $S_1$  state of pyrrole presents a 3s Rydberg character for short N–H bond distances, but becomes antibonding when the separation increases.<sup>10,12,17–19</sup> Direct absorption from the  $S_0$  ( $X^1A_1$ ) ground state to the  $^1\pi\sigma^*$  excited state of  $^1A_2$  electronic symmetry is electric dipole forbidden, but vibrational coupling to the bound  $S_2$  ( $^1B_2$ ,  $^1\pi\pi^*$ ) state, due to the dominant oscillator strength of the  $^1B_2 \leftarrow X^1A_1$  ( $\pi^* \leftarrow \pi$ ) transition, increases the vibronic transition probability. In the classical picture, after absorption to the  $S_2/S_1$  states, the molecule goes back to the ground  $S_0$  state—via internal conversion—and, after randomization of the internal energy among the different vibrational degrees of freedom of the molecule, it decomposes into fragments which exhibit statistical energy distributions.

Recently, Sobolewski and coworkers have proposed from theoretical work an alternative and complementary mechanism for the photodissociation of chromophores and nucleobases, involving direct photodissociation in the quasi-dark  $^1\pi\sigma^*$  states, resulting in a fast monoenergetic hydrogen atom.<sup>10</sup> Ashfold and coworkers corroborated these theoretical results in a set of experiments on the photodissociation of pyrrole, phenol and imidazole using Rydberg-tagging detection of the formed hydrogen atoms.<sup>7</sup> The kinetic energy distributions (KEDs) of the hydrogen atom showed two separate contributions: a slow and unstructured one explained in terms of the classical picture, and a second one, showing a rich vibrational and resolved activity in the radical co-product. By identifying the active product vibrations, it is possible to determine the specific parent modes that promote the photoexcitation and the subsequent radiationless couplings. The branching ratio between the slow statistical channel and the fast adiabatic channel proved to be strongly dependent on the photolysis wavelength, as well as the vibrational distribution in the radical co-product. The latter remark suggests a notable degree of vibrational adiabaticity in the dissociation of these systems: absorption at a certain photolysis wavelength would promote a particular skeletal mode of the molecule, which would be largely preserved during the parent ( $^1\pi\sigma^*$ ) evolution, acting as a spectator to the N(O)–H bond fission.

The question of how the photochemistry of pyrrole is affected by clustering with protic polar solvents—like  $H_2O$  or  $NH_3$ —has not been addressed yet, and only some assumptions supported by the comparison with other systems can be made. For example, complexation of phenol by ammonia affects the principal electronic states in different ways. At short O–H bond distances, the  $^1\pi\sigma^*$  electronic excited state is stabilized more than the  $^1\pi\pi^*$  state, due to its larger dipole moment, resulting in a decrease of the barrier height associated with the  $^1\pi\pi^* \rightarrow ^1\pi\sigma^*$  curve crossing and favoring the H-atom transfer through the highly repulsive  $^1\pi\sigma^*$  state. On the other hand, at longer O–H distances, the  $S_0$  state is stabilized, while the  $^1\pi\sigma^*$  state is pushed upwards.<sup>10</sup> As a consequence, the conical intersection between these two states is removed, and therefore, the fast internal conversion (IC) process to the electronic ground state

(which is present in the bare molecule) is effectively quenched in the solvated phenol molecule.<sup>10</sup>

In two simultaneous and independent recent papers, the photochemistry of pyrrole–Xe clusters<sup>20</sup> and pyrrole–Ar and (PyH)<sub>n</sub> clusters<sup>21</sup> has been theoretically and experimentally investigated. Complexation with Xe or Ar produces a quenching of the fast H-atom elimination channel, while formation of (PyH)<sub>n</sub> clusters produces a less noticeable effect, resulting in an inversion of the slow-channel/fast-channel branching ratio. The closing of the adiabatic dissociation channel by the presence of a rare gas atom is explained in terms of a strong shift of the  $^1\pi\sigma^*$  curve, which, as in the case of the phenol–ammonia case, would remove the  $S_0 \rightarrow ^1\pi\sigma^*$  curve crossing while at the same time it would reinforce the Rydberg character of the  $^1\pi\sigma^*$  state. The effect of pyrrole clustering is somehow less simple, due to the possibility of having H-atom transfer between an excited pyrrole unit and the surrounding ground state molecules.<sup>21</sup>

Size-controlled cluster experiments employing molecular beams allow us to explore different conditions of microsolvation, opening up the possibility of studying the nature of the hydrogen bonding between pyrrole and the solvent ammonia in a controlled way. The photodynamics of PyH·(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> clusters upon excitation with UV light using nanosecond and picosecond laser sources has been one of the last systems studied with the aim to certify the prevalence of the ESHT mechanism over the ESPT mechanism.<sup>22</sup> To the best of our knowledge, this is the only experimental study on this system. The authors of ref. 22 raise the question of which is the leading force in the H-atom transfer on the basis of two different limiting cases: H-atom ejection and a charge-transfer induced proton transfer. The first one starts from the adiabatic mechanism leading to H-atom elimination, as described by Sobolewski *et al.*,<sup>10</sup> and can be understood as a photoinitiated bimolecular reaction. The expelled H-atom collides with the nearest NH<sub>3</sub>, being trapped by the (NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> cluster in the form of an ammonium radical, NH<sub>4</sub>. The initial kinetic energy of the ejected H-atom is randomized into the vibrational, rotational and translational degrees of freedom of the NH<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>m</sub> ( $m = n-1$ ) radical product. The resultant kinetic energy separates the NH<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>m</sub> cluster from the pyrrolyl radical (Py•). The second mechanism implies a reorganization of the charge after electronic excitation. The process starts as an electron transfer, which induces a proton transfer, resulting in the formation of the Py•...•NH<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>m</sub> cluster. The Rydberg-type nature of the NH<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>m</sub> radical cluster results in repulsion of the cluster from the pyrrolyl radical. The large values obtained experimentally for the kinetic energies of the NH<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>m</sub> radical clusters coincide with the prediction of the coupled-charge transfer mechanism, breaking the parallelism with the photodynamics of the bare molecule, which would imply the H-atom ejection mechanism.<sup>22</sup>

The PyH·(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> system has been investigated theoretically only for the cluster with  $n = 1$ .<sup>22</sup> From the electronic structure calculations, it is suggested that the decomposition reaction which follows UV light absorption should proceed only on the  $^1\pi\sigma^*$  potential energy surface, this state being the lowest singlet excited state in PyH. It is reasonably assumed that clustering in this case will affect the  $^1\pi\sigma^*$  and  $S_0$  states in a similar way than

in the phenol–ammonia case. However, the fact that the  $^1\pi\pi^*$  state lies in energy below the  $^1\pi\sigma^*$  will make the photochemistry of the pyrrole–ammonia different from the rest of chromophores. Furthermore, all the interactions between the three main electronic states involved in the photodecomposition dynamics,  $S_0$ ,  $S_1$  and  $S_2$ , would depend on the degree of complexation and so, a straightforward extrapolation of the  $\text{PyH}\cdot\text{NH}_3$  system to high order clusters must be carried out carefully.

In this work, we have studied the photodissociation of pyrrole–ammonia clusters using the velocity map imaging (VMI) technique in order to investigate the mechanism of intracuster H-transfer reaction. The present experiments constitute, to the best of our knowledge, the first report on VMI applied to the study of intra-cluster photodynamics of H-bonded systems containing chromophores. The experimental section will focus on the adaptation of the conventional VMI technique to the particular problem of working with H-bonded clusters of aromatic molecules with protic solvents; in the following section, the most relevant results will be shown, to be discussed in the last section, in which the two possible mechanisms for the H-transfer reaction will be analyzed. Finally, the main conclusions will be presented.

## II. Experimental

The main characteristics of the experimental setup have been described in detail previously<sup>23</sup> and thus a brief account of the standard procedure employed in this work will be given here, paying special attention to the peculiarities of the present experiment. The whole experiment runs at a repetition rate of 10 Hz. A 0.5–3% mixture of  $\text{NH}_3$  and He with a stagnation pressure of 1–1.5 bar passes through a bubbler with pyrrole at room temperature and the mixture is expanded *via* a pulsed nozzle (General Valve Series 9, 0.5 mm diameter orifice) into vacuum. The gas pulse passes through a skimmer (Beam Dynamics, Standard Model 2, 0.5 mm diameter orifice) and reaches the ionization chamber, where the molecular beam is intersected, in the middle of the electrical plates of a time-of-flight mass spectrometer, at right angles by the photolysis and probe laser pulses, which are counter propagated to each other.

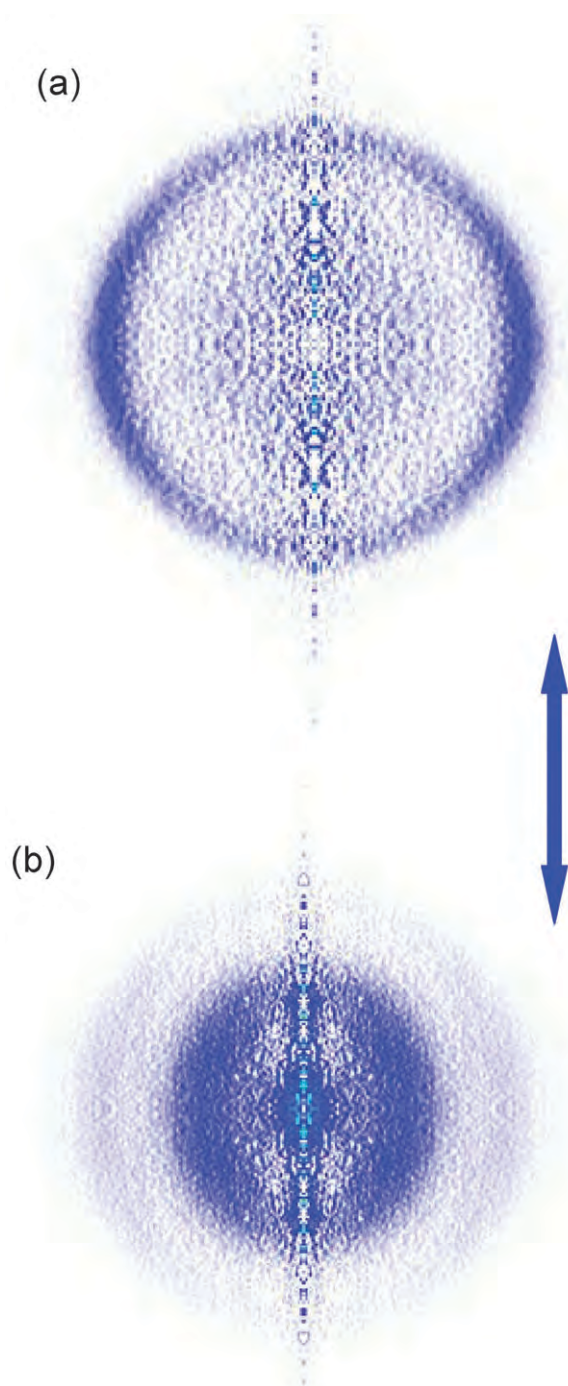
The expansion conditions are critical for the formation of H-bonded complexes. In order to attain the best clustering conditions, the pulsed valve was mounted so it was possible to adjust, from outside the reaction chamber without breaking the vacuum, the distance from the valve orifice to the skimmer and the aperture conditions of the valve, while the mass spectrum was monitored *in situ*. Two limiting conditions were characterized, namely the monomer mode and the cluster mode. In the monomer mode, the mass spectra showed no clustering and only monomer species were observed. In the cluster mode, the pulsed valve was adjusted to attain favorable cooling conditions to produce  $\text{PyH}\cdot(\text{NH}_3)_n$  clusters with  $n \leq 5$ . Additionally,  $(\text{PyH})_2$  dimers could be observed as well. The concentration of  $\text{NH}_3$  present in the gas mixture was a key parameter to characterize the beam, since it affects the relative intensity of the  $\text{PyH}\cdot(\text{NH}_3)_n$  and  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  cluster signals. To analyze independently the effect of the cooling and the concentration of  $\text{NH}_3$ , H-atom detection experiments were carried out both in the cluster and monomer modes using

pure He as seeding gas (no  $\text{NH}_3$  present). In this situation, the presence of the mass corresponding to the  $(\text{PyH})_2$  dimer was the only difference between the two expansion conditions. Fig. 1 shows the Abel inverted VMI images obtained for H-atom detection using a  $2 + 1$  REMPI scheme at 243.12 nm, using the same laser pulse for photolysis and detection (single-laser, single-color, pump–probe experiment), for the two conditions mentioned above. Due to the high velocity of the H-atom photofragments, the laser bandwidth used to excite the  $2s \leftarrow 1s$  H-atom transition is narrower than the Doppler profile. In order to record all velocities with the same probability, the laser was scanned over the Doppler profile of the  $2s \leftarrow 1s$  transition during the experiments. The corresponding kinetic energy distributions (KEDs), obtained by angular integration<sup>24</sup> of the images, are shown in Fig. 2. The two components in the KED associated to the well described slow and fast channels in the H-atom elimination of pyrrole<sup>25,26</sup> are clearly apparent. Due to the limitations associated to the single-laser single-color experiments, the characteristic vibrational structure of the fast channel is not resolved. In the cluster mode, the slow component, barely visible at this wavelength for the monomer, grows at the expense of the fast component.

The photolysis laser is the output of a doubled tunable Nd:YAG (Quanta Ray Pro 230) pumped dye laser (Sirah) in the wavelength range 218–240 nm. To generate radiation below 240 nm, a sum-frequency mixing (SFM) unit (Sirah) is used to mix the fundamental radiation of the dye laser with the 355 nm pump coming from the Nd:YAG laser. The probe laser beam is the output of a doubled tunable Nd:YAG (Continuum Surelite SLII-10) pumped dye laser (Continuum ND 60), centered at 333.5 nm with an energy per pulse of 1.5 mJ. The relatively low values of the ionization potentials of the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  ( $m > 2$ ) radical clusters<sup>27</sup> allow efficient non-resonant ionization with one photon of the 333.5 nm radiation (3.72 eV), while their long lifetimes<sup>28</sup> (of the order of  $\mu\text{s}$ ) allow the fragments to be ionized using nanosecond pump–probe delays and nanosecond laser pulses. The  $\text{NH}_4$  and  $\text{NH}_3\text{NH}_4$  products are characterized by ionization potentials above 3.72 eV, and thus no single probe photon ionization of these species is produced. On the other hand, the lifetime of  $\text{NH}_4$  is so short (15 ps) that a pump–probe detection of this species is only possible if both the laser pulses overlap in time. We have used these two facts to check that multiphoton processes do not participate in our results.

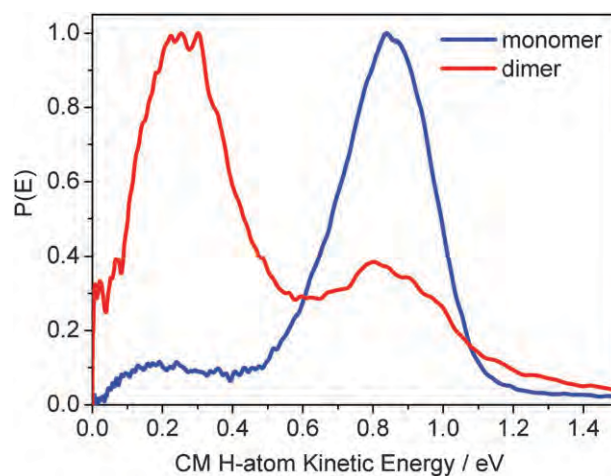
Since the first experiments on the photodissociation of  $\text{CH}_3\text{I}$ ,<sup>29</sup> the VMI technique has become an essential tool for the study of photodissociation dynamics of a great variety of molecular systems,<sup>30</sup> which strikingly do not include cluster decomposition by photoinduced H-atom and/or proton transfer reactions. As it concerns to dissociation of clusters of biological interest, the VMI technique has been applied only recently to measure the binding energies of benzene–water and difluorobenzene–water systems.<sup>31</sup> It has been used, as well, to study the effect of clustering with rare gases on the photodecomposition of bare chromophores.<sup>20</sup>

The imaging experiments presented here have been performed in a recently improved single field VMI set up. In the single field configuration, only two electrodes are used. Unlike previous velocity mapping and slicing methods, where the focusing condition is obtained by adjusting the voltage on



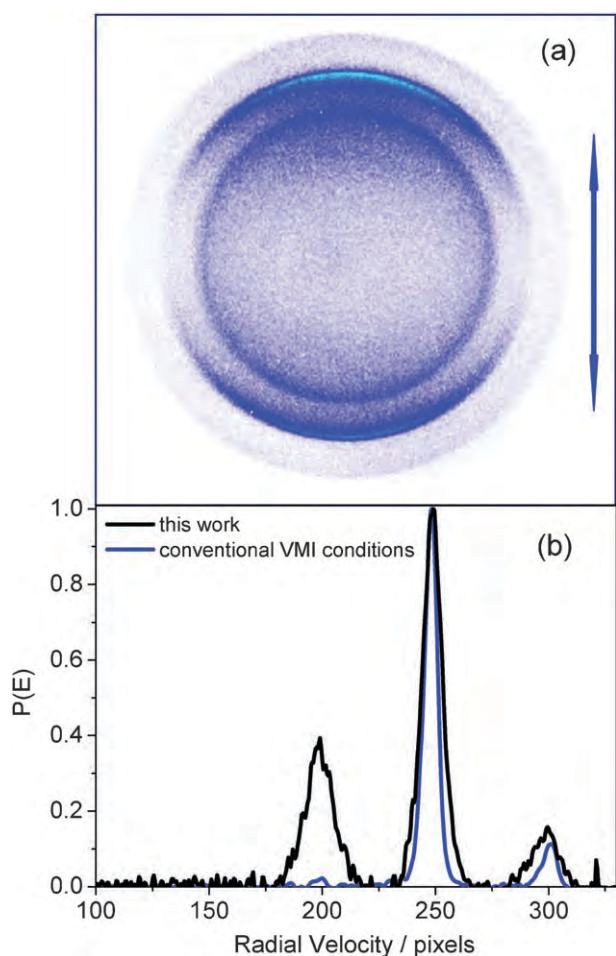
**Fig. 1** H-atom images obtained from the photodissociation of bare pyrrole (PyH) at 243.2 nm. (a) Abel-inverted image for the PyH monomer photodissociation. (b) Abel-inverted image for the (PyH)<sub>2</sub> dimer photodissociation. The experiment was carried out using a single laser/single color for photolysis and detection of H-atoms through a 2 + 1 REMPI scheme at 243.12 nm, corresponding to the 2s ← 1s transition of H. The double-headed arrow denotes the polarization direction of the laser pulses.

the second field ion lens, in the single field configuration the focusing condition is met when the starting position along the time-of-flight (TOF) axis is at a specific distance from either the repeller or the extractor.<sup>32</sup>



**Fig. 2** Center-of-mass (CM) H-atom kinetic energy distributions obtained by integration of the images shown in Fig. 1. The blue curve corresponds to the expansion conditions where only monomer species are detected. The red curve corresponds to the cluster (dimer) conditions. The distributions are normalized arbitrarily to have the same overall intensity.

The vast majority of cluster photodissociation experiments documented so far employ unfocused laser irradiation in order to minimize molecular fragmentation. In the traditional Wiley–McLaren TOF configuration, the velocity mapping conditions for the resultant large molecular beam–laser interaction region are attained adjusting the ion optics voltages for each particular experiment. In contraposition, the single field configuration, although proven to allow at least just as good product speed resolution as conventional VMI techniques, is more sensitive to the spread of the ion cloud in the TOF axis direction, which occurs when using unfocused laser beams. In the present work, different focusing conditions of the pump and probe lasers have been explored, having to fulfill the condition of minimum molecular fragmentation without a significant decrease in resolution. To check the latter, a pump–probe photodissociation experiment on CH<sub>3</sub>I, with the photolysis laser centered at 230 nm and the probe laser centered at 333.45 nm to detect CH<sub>3</sub>(ν = 0) products by 2 + 1 REMPI,<sup>33</sup> has been carried out for several focusing configurations. Fig. 3 shows a raw CH<sub>3</sub>(ν = 0) image and the corresponding radial velocity distribution (in pixels) obtained for the preferred configuration. For comparison purposes, the velocity distribution obtained in usual focusing conditions at the same photolysis and probe wavelengths is overlaid. Three main features are observed in the image, namely, pump–probe middle and outer rings corresponding to the CH<sub>3</sub>(ν = 0) + I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) and CH<sub>3</sub>(ν = 0) + I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) channels, respectively, for photolysis at 230 nm, and an inner ring corresponding to the CH<sub>3</sub>(ν = 0) + I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) channel for photolysis by the probe laser at 333.45 nm. This latter signal arising from the one-color probe-laser experiment was not completely minimized in order to check as well the influence of the focusing conditions of the probe laser beam. The focusing conditions employed were the following: the unfocused pump laser was strongly collimated and cleaned in order to have a spot size of about 1 mm<sup>2</sup> of homogeneous intensity (~15 mJ cm<sup>-2</sup>); the probe laser was loosely focused, setting a 60 cm focal length lens slightly out of



**Fig. 3** (a) Raw image of the  $\text{CH}_3(\nu = 0)$  ion fragment arising from the  $\text{CH}_3\text{I}$  photodissociation at 226 nm and probing  $\text{CH}_3(\nu = 0)$  fragments by  $2 + 1$  REMPI at 333.5 nm in the focusing conditions employed in the photodissociation of  $\text{PyH} \cdot (\text{NH}_3)_m$  clusters. (b) Radial velocity distribution (in pixels) obtained from the integration of the image (black line). The velocity distribution obtained in conventional focusing conditions for VMI is also included for comparison (blue line). The double-headed arrow denotes the polarization direction of both pump and probe laser pulses.

focus. It is clearly seen in Fig. 3 that the softening of the focusing conditions involves an increase of the width of the features in the velocity distribution. To estimate the decrease of resolution, a Gaussian fit of the  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$  peak has been carried out in both curves (not shown). The full-width-half-maximum (FWHM) of the Gaussian fit for the usual laser focusing conditions is  $\sim 7$  pixels, which means a relative velocity resolution of 2.8%. This value is increased to 4.4% for the focusing conditions employed in this work, and thus, there is a decrease of less than 2% in resolution. Furthermore, the VMI technique is ideal to study those systems in which the product translational energy is small, like the one studied in the present work, because the image absolute resolution is linear in velocity, and so the energy resolution is higher at low translational energies.

It is important to notice that even though our current experimental setup has the capability to work using the slice imaging technique,<sup>34</sup> in the present case we have operated the

mass spectrometer in the conventional VMI mode, which can be performed without alterations in our imaging machine. In the delayed pulse extraction slice imaging technique, a certain time delay between the arrival of the probe laser and the trigger, which sets on the repeller voltage, has to be applied for the ion cloud to expand before collection. The time delay applied to the extraction must be chosen to allow the ion cloud to expand several hundreds of nanoseconds, so as to be sliced by a narrow time gate at the detector. Usual extraction delays span the range of 200 to 600 ns. Due to the small velocity recoil of the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  product clusters, if total slicing had to be attained, the extraction delay should surpass these values significantly. At the maximum delay checked,  $\Delta\tau = 1 \mu\text{s}$ , the expansion of the ion cloud was not enough to perform a good quality slicing, but at the same time, the image was already distorted due to a mismatch of the autofocusing condition caused by the stretching of the ion spot along the TOF axis direction, as discussed before. The current experiment constitutes, therefore, a critical case in which slicing is not appropriate. VMI reconstructed images present a vertical centre-line noise artificially introduced by the reconstruction method. In order to certify that this noise does not distort the experimental results, additionally angular integrations of the recorded images excluding the poles have been carried out. The resulting kinetic distributions are indistinguishable from those presented here.

The accelerated ions pass through a field-free TOF region before hitting impedance matched MCPs (Chevron configuration, 40 mm diameter). The MCPs can be gated with a high voltage pulse to allow only the ions of interest to be detected. The resulting electron avalanche strikes a phosphor screen (P47), thereby creating the ion image, which is recorded by a CCD camera (SONY  $1024 \times 768$  pixel) controlled by National Instruments (NI) LABVIEW 7.1 and IMAQ VISION software. The final image is obtained as the sum of around 20 000–100 000 laser shots, depending on the quality of the signal.

Fig. 3 has been employed to calibrate the detector as well. The relation between the kinetic energy ( $E_k$ ) of any fragment and the distance to the center of the detector at which it appears (in pixels) depends on the electric voltage applied ( $V$ ), the length of the time-of-flight region ( $L$ ), and the charge of the particle ( $q$ ) through the following relation:

$$E_k(\text{fragment}) = \frac{L^2}{qV} \times \text{pixel}^2 = k \times \text{pixel}^2 \quad (1)$$

where  $k$  is a calibration constant, which does not depend on the mass of the fragment detected. This relation allows the transformation of the  $x$ -axis of the velocity distribution into center-of-mass (CM) kinetic energy, without any previous knowledge of the photodynamics of the process.<sup>35</sup>

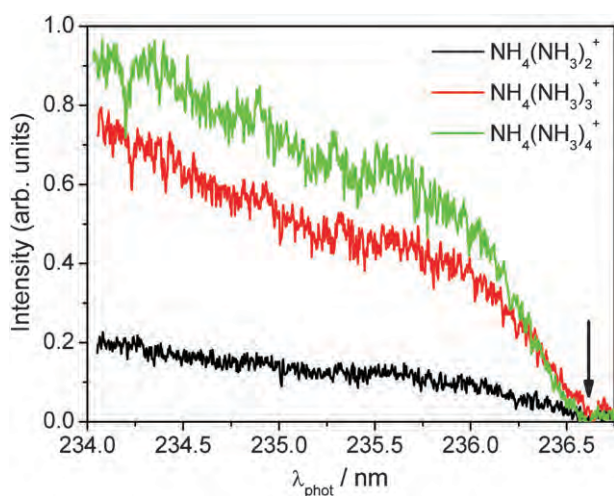
### III. Results

The energetic threshold for the ESHT process has been examined in the mass spectrum for three different product species, namely  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$ ,  $m = 2$  to 4, recorded at a fixed probe wavelength of 333.5 nm, while the photolysis laser was scanned between 234 nm and 237 nm (action spectrum).

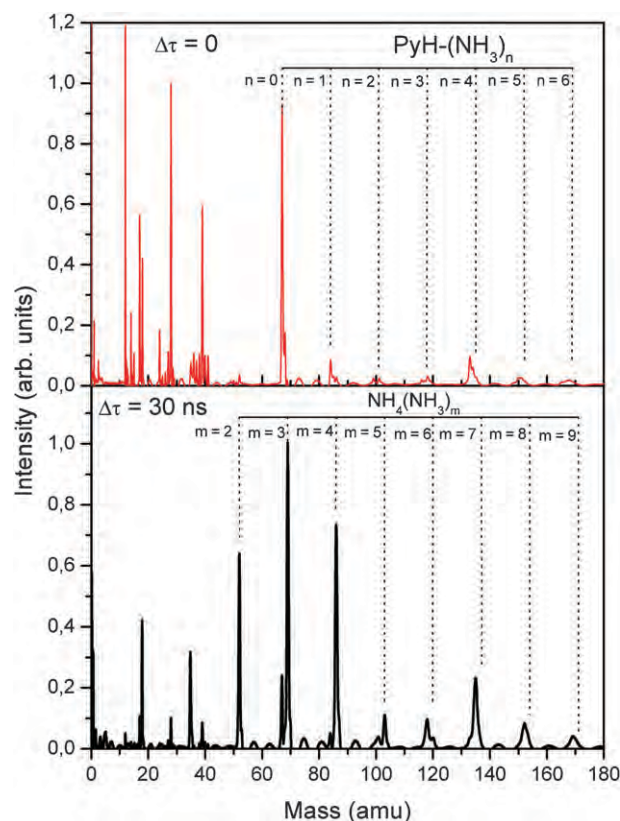
The results, depicted in Fig. 4, show a smooth transition at around 236.6 nm, in agreement with the experiments of David *et al.*<sup>22</sup> In the photodissociation of bare pyrrole, the adiabatic N–H bond rupture (fast channel) has been observed to occur between 254 nm and 225 nm.<sup>9</sup> The fact that the H-atom transfer process in the  $\text{PyH}\cdot(\text{NH}_3)_n$  clusters is observed at higher energies in comparison with bare pyrrole is related directly to the change in the photodynamics induced by solvation, and it will be discussed in more detail in the following section.

The mass spectra recorded at all photolysis wavelengths employed in the present study show a similar structure. Fig. 5 shows the mass spectra measured at the photolysis wavelength of 226 nm at two delay times between the photolysis and probe laser pulses. The conditions were set such that no signal could be detected from each laser individually. At zero delay time, there are two regions clearly distinguishable. For masses smaller than 45 amu, the mass spectrum is somehow congested due to a relatively large fragmentation of the species present in the molecular beam. In the higher-mass region, the mass spectrum is structured in a progression of the  $\text{PyH}\cdot(\text{NH}_3)_n$  ( $n = 1-5$ ) parent species. However, for a delay time of 30 ns, only the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$  products are visible, indicating that the signals associated to fragmentation and to the parent species are produced by simultaneous absorption of pump and probe photons. These results are in good agreement with those obtained by David *et al.*<sup>22</sup> and thus confirm that we are dealing with an ESHT process and not with ESPT, nor reactions in ionized clusters.

VMI images were taken by setting the detector gate in each mass of the different product species. A typical raw image, corresponding to  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$  at a photolysis wavelength of 226 nm, is shown in Fig. 6. The images recorded for all the fragments show a similar pattern: a small isotropic feature corresponding to fragments of very small velocity recoil.



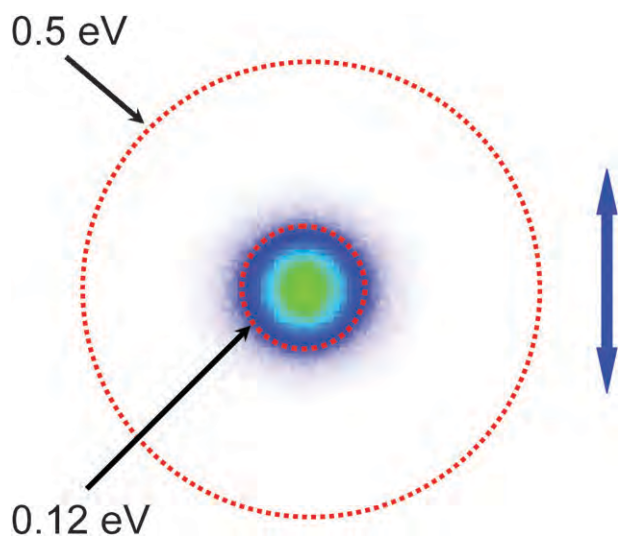
**Fig. 4** Action spectra recorded for the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  products with  $m = 2, 3$  and  $4$  while scanning the photolysis laser. The detection wavelength was set to 333.5 nm, and the three products were recorded simultaneously from the mass spectrum. The vertical arrow indicates the threshold wavelength of 236.6 nm for the appearance of product ammonia clusters.



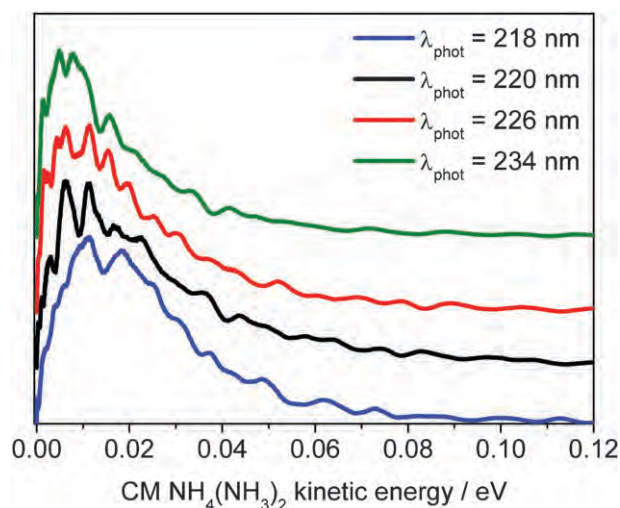
**Fig. 5** Pump-and-probe time-of-flight mass spectra obtained at the photolysis wavelength of 226 nm. The zero delay time spectrum (upper panel) shows the contribution of fragmentation and the parent  $\text{PyH}\cdot(\text{NH}_3)_{n=1-6}$  progression. When a delay photolysis wavelength of 30 ns is introduced, only the products  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$  signal is observed.

Images corresponding to the parent clusters were recorded as well (not shown) to compare the relative radius of non-recoiling signals with those of the fragments. As expected, the images of neutral species integrated in the molecular beam are round spots of a few (5 to 10) pixels of diameter. The dotted circles depicted in Fig. 6 denote the hypothetical hitting positions in the detector of fragments with CM kinetic energies of 0.5 eV (outer) and 0.12 eV (inner). The first value corresponds to the experimental energy for the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$  product reported by David *et al.*,<sup>22</sup> while the second limits the signal obtained in this work for the same species.

Fig. 7 shows the KEDs obtained by integration of the images corresponding to the fragment  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$  taken at the different photolysis wavelengths employed in the present study. As can be seen, all the distributions show a similar profile consisting of very slow Boltzmann-like envelope with a well resolved structure around the maximum (sited at  $\sim 0.01$  eV), and a tail lasting several tens of meV. A narrowing of the distributions is observed as the photolysis wavelength increases, in accord with a reduction of the total available energy. Fig. 8 shows the KEDs corresponding to the fragments  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  for  $m = 2, 3, 4$  at the fixed photolysis wavelength of 220 nm. The distributions present the same main features in all cases, but the vibrational structure appears significantly blurred due to the larger masses.



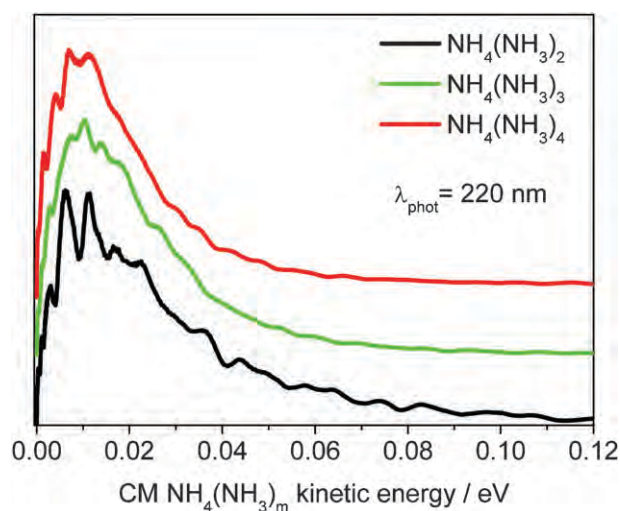
**Fig. 6** VMI raw image corresponding to  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$  products formed in the photodissociation of  $\text{PyH}\cdot(\text{NH}_3)_n$  at a photolysis wavelength of 226 nm. The outer dotted circle denotes the position of the detector where fragments with kinetic energy of 0.5 eV (according to ref. 22) should appear. The position of the inner circle coincides with the maximum value of the scale in Fig. 7 and 8 at 0.12 eV. The double-headed arrow denotes the polarization direction of both pump and probe laser pulses.



**Fig. 7** Kinetic energy distributions obtained by integration of the images corresponding to the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$  fragment taken at the different photolysis wavelengths employed in the present study. The distributions have been vertically shifted for a clear comparison. The maximum value in the energy axis corresponds to the inner dotted circle in Fig. 6.

#### IV. Discussion

It has been shown before in photodissociation studies of bare pyrrole that the H-atom elimination channel does not show any barrier in the photolysis wavelength ( $\lambda_{\text{phot}}$ ) range between 193 nm and 254 nm.<sup>26</sup> At wavelengths larger than 240 nm, the well resolved structure in the H-atom KED corresponding to the fast channel indicates that the absorption at these wavelengths is induced by vibrational coupling. At higher energies, the slow



**Fig. 8** Kinetic energy distributions obtained by integration of the images corresponding to the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  for  $m = 2, 3, 4$  fragments at a fixed photolysis wavelength of 220 nm. The distributions have been vertically shifted for a clear comparison. The maximum value in the energy axis corresponds to the inner dotted circle in Fig. 6.

channel gains in intensity, while the KED of the fast channel loses the sharp structure. Therefore, when  $\lambda_{\text{phot}}$  is reduced from 240 nm to 193 nm, the additional energy provided by the photon is largely retained as vibrational excitation of the pyrrolyl moiety. The fact that a clear barrier is measured for the  $\text{PyH}\cdot(\text{NH}_3)_n$  system indicates that the vibrationally-induced absorption mechanism is largely affected by the solvating ammonia.

The KEDs measured in the present work shown in Fig. 7 and 8 do not match with the mechanism proposed by David *et al.* for the H-atom transfer process, in which a long-lived intermediate state is invoked.<sup>22</sup> In their experiments, they used a conventional Wiley–McLaren time-of-flight mass spectrometer improved with pulsed extraction. In order to have kinetic energy resolution, the delay between the extraction pulse and the laser pulses were of the order of few microseconds. In the work of David *et al.*, the high kinetic energies measured for the reaction products break the parallelism between the photodissociation mechanism of the bare molecule, based on a direct H-atom elimination, and the corresponding mechanism for photodissociation of the pyrrole–ammonia clusters.<sup>22</sup> On the other hand, the product kinetic energies obtained in the present work (see Fig. 7) largely disagree with the values reported by David *et al.*, and moreover, they constitute a reinforcement of the impulsive model as the mechanism for pyrrole–ammonia clusters photodissociation.

The energy balance for the photodissociation of bare pyrrole is given by:

$$E_k(\text{H}) = \frac{m_{\text{Py}}}{m_{\text{PyH}}} [h\nu - D_0 - E_{\text{vib}}(\text{Py})] \quad (2)$$

where  $E_k$  is the center-of-mass (CM) kinetic energy of the H-atom,  $\nu$  is the frequency of the photolysis laser,  $D_0 = 4.073$  eV is the dissociation energy of the N–H bond,<sup>26</sup>  $m_{\text{Py}}$  and  $m_{\text{PyH}}$  are the masses of pyrrolyl radical and pyrrole,

respectively, and  $E_{\text{vib}}(\text{Py})$  is the vibrational energy of the pyrrolyl co-fragment. Since the experiment does not possess rotational resolution, the rotational energy of the pyrrolyl radical is introduced as a broadening of the vibrational bands. Following eqn (2), the H-atom KED is discretized due to the  $E_{\text{vib}}(\text{Py})$  term, where the maximum possible kinetic energy of the H-atom (the available energy) is given by:

$$E^{\text{av}}(\text{H}) = \frac{m_{\text{Py}}}{m_{\text{PyH}}} [h\nu - D_0] \quad (3)$$

In the impulsive model, the H-atom transfer is regarded as a reactive collision between the ejected H-atom and the ammonia cluster solvent. The kinetic energy of the ammonia cluster product will be obtained assuming the momentum conservation rule when no vibrational excitation is produced due in the collision process:

$$m_{\text{H}} \vec{v}_{\text{H}} + m_{(\text{NH}_3)_n} \vec{v}_{(\text{NH}_3)_n} = m_{\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}} \vec{v}_{\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}} \quad (4)$$

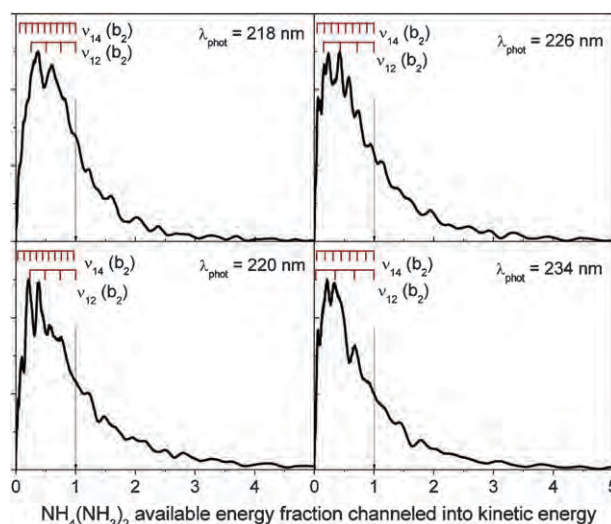
where the maximum speed of the H-atom is given by  $v_{\text{H}} = \sqrt{\frac{2E^{\text{av}}(\text{H})}{m_{\text{H}}}}$ . Assuming zero velocity for the ammonia clusters in the molecular beam, the available energy for the ammonia cluster products (*i.e.* their maximum kinetic energy) is straightforward derived from eqn (4) as:

$$E^{\text{av}}[\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m] = \frac{m_{\text{H}}}{m_{\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m}} E^{\text{av}}(\text{H}) \quad (5)$$

Note that the available energy for the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{m=n-1}$  cluster products produced by an electronic ESHT mechanism would be given by:

$$E^{\text{av}}[\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}] = \frac{m_{\text{Py}}}{m_{\text{PyH-NH}_4(\text{NH}_3)_n}} [h\nu - D_0] \quad (6)$$

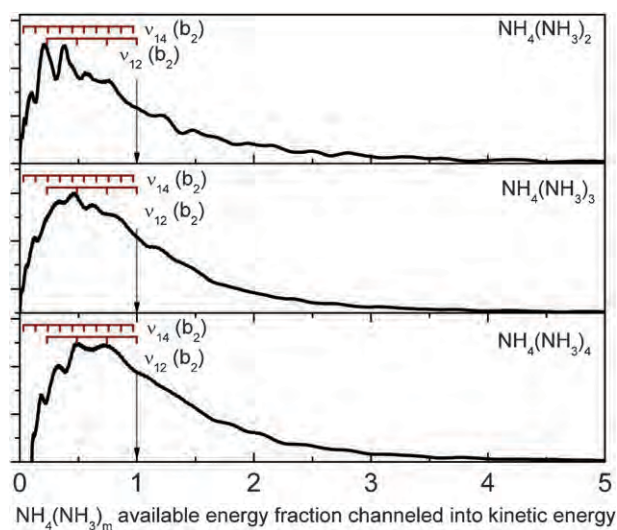
Using eqn (5), the available energy for the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  fragments is calculated for each photolysis wavelength. Fig. 9 shows the KEDs of nascent  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$  depicted in Fig. 7, but normalized to the available energy given by eqn (5). According to the impulsive mechanism, any structure in the normalized  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  fragment KEDs should reflect the vibrational activity of the pyrrolyl radical. Taking as input the position of the peaks in the measured normalized  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  fragment KEDs, the vibrational energies of the pyrrolyl radical can be calculated using backwards eqn (5) to (2). The spacing between the major features in the cluster products KEDs suggests that there are two main vibrational modes of the pyrrolyl radical involved, with energies around  $3000 \text{ cm}^{-1}$  and  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . There are several vibrational modes of  $a_1$  and  $b_2$  symmetry—in Herzberg's notation<sup>36</sup>—compatible with these values. The electric dipole selection rules ensure that the initial excitation can only populate levels of  $a_2$ ,  $b_1$  and  $b_2$  vibrational symmetry, which reduces the possibilities to  $\nu_{12} = 3226 \text{ cm}^{-1}$  and  $\nu_{13} = 3193.9 \text{ cm}^{-1}$  on one hand, and  $\nu_{14} = 1355.8 \text{ cm}^{-1}$  or even  $\nu_{15} = 1291.6 \text{ cm}^{-1}$  on the other. Combination modes of appropriate symmetry cannot be ruled out either.<sup>9</sup> In order to decipher the structure appearing in Fig. 7–9, and without the aim to perform any accurate assignment, the vibrational combs for the modes  $\nu_{12}$  and  $\nu_{14}$  of the pyrrolyl radical are represented in Fig. 9.



**Fig. 9** Detailed kinetic energy distributions for the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$  products at the different photolysis wavelengths employed in the present study. In the abscissas, the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$  product available energy fraction channelled into kinetic energy is represented. The arrow indicates the kinetic energy correlating to species with zero internal energy. The observed structure is related to the vibrational activity of the pyrrolyl radical. The combs in the top part of each panel correspond to the vibrational quantum states of the  $\nu_{12}$  and  $\nu_{14}$  modes of the pyrrolyl co-fragment moiety. The tail in the KED extending towards values larger than one is related to internal energy of the ammonia clusters.

Despite the observed similarities with the photodissociation of bare pyrrole, there is a remarkable difference related to the promoting modes involved in the absorption. In the work of Ashfold and co-workers on the photodissociation of pyrrole,<sup>9</sup> the vibrational modes observed had energies below  $1400 \text{ cm}^{-1}$ , taking values as low as  $700 \text{ cm}^{-1}$ . Moreover, only a single quantum of each mode was observed in the H-atom KEDs. The interpretation of our experimental results assumes an elevated amount of vibrational energy in the pyrrolyl radical, being considerably larger than in the case of the photodissociation of bare pyrrole.

For the following discussion, it is assumed that analogous energy shifts happen in the phenol–ammonia and the pyrrole–ammonia systems for the excited  ${}^1\pi\pi^*$  and  ${}^1\pi\sigma^*$  states. However, the key point stands on the differences between these two systems. While in the phenol–ammonia clusters the stabilization of the  ${}^1\pi\sigma^*$  state results in a lowering of the  ${}^1\pi\pi^* \rightarrow {}^1\pi\sigma^*$  barrier<sup>10</sup> (as it happens for the clusters between ammonia and most of the chromophores), in pyrrole the  ${}^1\pi\sigma^*$  state lies below in energy than the  ${}^1\pi\pi^*$  state and, hence, the stabilization of the  ${}^1\pi\sigma^*$  state would result in an increase of the  ${}^1\pi\pi^* \rightarrow {}^1\pi\sigma^*$  gap. As a consequence, the energy coupling necessary for the absorption to the  ${}^1\pi\sigma^*$  state would involve higher vibrational sub-levels in the case of pyrrole. Additionally, the absorption range would be reduced, or at least, shifted to lower wavelengths, which agrees with the observed barrier around  $236.6 \text{ nm}$ . Due to the remarkable degree of vibrational adiabaticity in the dissociation of pyrrole molecules through their  ${}^1\text{S}$  ( ${}^1\text{A}_2$ ,  ${}^1\pi\sigma^*$ ) state, the pyrrolyl radical should show a correlated high vibrational activity, in concordance with our experimental results.



**Fig. 10** Detailed kinetic energy distributions for the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  for  $m = 2, 3, 4$  fragments at a fixed photolysis wavelength of 220 nm. In the abscissas, the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  product available energy fraction channelled into kinetic energy is represented. The arrow indicates the kinetic energy correlating to species with zero internal energy. The observed structure is related to the vibrational activity of the pyrrolyl radical. The combs in the top part of each panel correspond to the vibrational quantum states of the  $\nu_{12}$  and  $\nu_{14}$  modes of the pyrrolyl co-fragment moiety. The tail in the KED extending towards values larger than one is related to internal energy of the ammonia clusters.

The tail extending towards values of the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$  available energy fraction channelled into kinetic energy larger than one in the KEDs shown in Fig. 9 corresponds to the vibrational energy of the  $(\text{NH}_3)_n$  “parent” clusters, which is responsible, as well, for the partial blurring of the vibrational structure. Accordingly, the blurring increases with the size of the  $(\text{NH}_3)_n$  cluster (see Fig. 7). The available energy for the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  products depends on the cluster mass, but once the kinetic energy is normalized to the available energy for a particular wavelength, the vibrational structure does not depend on it, and each vibrational feature (peak) should have a match in every ammonia cluster KED. The corresponding KEDs of the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  ( $m = 2, 3, 4$ ) normalized to the available energy at a photolysis wavelength of 220 nm (Fig. 10) clearly show that the well resolved peaks of the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$  KED have a correspondence in the other two species  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_3$  and  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_4$ .

## V. Conclusions

Velocity map imaging experiments have been carried out to study the photodynamics of the hydrogen transfer reaction in pyrrole–ammonia clusters of different sizes through non-resonant ionization detection of the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{m=2-4}$  radical products. The kinetic energy released into the products is explained in terms of an impulsive mechanism, in which the hydrogen transfer reaction starts as an adiabatic photodissociation of pyrrole (fast H-atom channel) followed by a collision of the H-atom with the  $(\text{NH}_3)_n$  solvent cluster. This interpretation is in disagreement with the work of David *et al.*,<sup>22</sup> but follows previous analysis on the phenol–ammonia and similar

chromophore–ammonia systems. The product kinetic energy distributions measured in the present work show a structure which is associated to a discrete velocity distribution of the colliding H-atom which, in turn, reflects the vibrational activity of the pyrrolyl radical, formed in the photodissociation step.

## Acknowledgements

We are grateful to Professor T. N. Kitsopoulos for his help to implement the single field velocity mapping technique in our laboratory. L.R.-L. thanks Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) for a JAE-DOC contract under the Unidad Asociada “Química-Física Molecular” between Departamento de Química Física I of Universidad Complutense and CSIC. This work has been supported by AECI, Spanish Ministry of Foreign Affairs, project A/7763/07, and by the Spanish Ministry of Science and Innovation through grants CTQ2008-02578/BQU and Consolider Program SAUUL CSD2007-00013. The facilities provided by the Centro de Asistencia a la Investigación de Espectroscopia Multifotónica y de Femtosegundo (UCM) are gratefully acknowledged.

## References

- I. V. Hertel and W. Radloff, *Rep. Prog. Phys.*, 2006, **69**, 1897.
- O. David, C. Dedonder-Lardeux and C. Juvet, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2002, **21**, 499, and references therein.
- R. Knochenmuss and I. Fischer, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2002, **220**, 343.
- G. Pino, C. Dedonder-Lardeux, G. Grégoire, C. Juvet, S. Martrenchard and D. Solgadi, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 10747.
- G. Pino, G. Grégoire, C. Dedonder-Lardeux, C. Juvet, S. Martrenchard and D. Solgadi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 893.
- G. Grégoire, C. Dedonder-Lardeux, C. Juvet, S. Martrenchard, A. Peremans and D. Solgadi, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 9087.
- M. N. R. Ashfold, B. Cronin, A. L. Devine, R. N. Dixon and M. G. D. Nix, *Science*, 2006, **312**, 1637.
- M. G. D. Nix, A. L. Devine, B. Cronin and M. N. R. Ashfold, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 133318.
- B. Cronin, M. G. D. Nix, R. H. Qadiri and M. N. R. Ashfold, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 5031.
- A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux and C. Juvet, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 1093.
- A. L. Sobolewski and W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **315**, 293.
- A. L. Sobolewski and W. Domcke, *Chem. Phys.*, 2000, **259**, 181.
- A. L. Sobolewski and W. Domcke, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 9275.
- A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux and C. Juvet, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 1093.
- P. A. Mullen and M. K. Orloff, *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**, 2276.
- M. Bavia, F. Bertinelli, C. Taliani and C. Zauli, *Mol. Phys.*, 1976, **31**, 419.
- M. H. Palmer, I. C. Walker and M. F. Guest, *Chem. Phys.*, 1998, **238**, 179.
- B. O. Roos, P. A. Malmqvist, V. Molina, L. Serrano-Andres and M. Merchán, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 7526.
- J. Wan, J. Meller, M. Hada, M. Ehara and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, 2002, **113**, 7853.
- L. Rubio-Lago, D. Zaouris, Y. Sakellariou, D. Sofikitis, T. N. Kitsopoulos, F. Wang, X. Yang, B. Cronin, A. L. Devine, G. A. King, M. G. D. Nix, M. N. R. Ashfold and S. S. Xantheas, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 064306.
- V. Poterya, V. Profant, M. Fárnik, P. Slavicek and U. Buck, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 064307.
- O. David, C. Dedonder-Lardeux, C. Juvet, H. Kang, S. Martrenchard, T. Ebata and A. L. Sobolewski, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 10101.

- 23 L. Rubio-Lago, A. García-Vela, A. Arregui, G. A. Amaral and L. Bañares, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 174309.
- 24 *Imaging in Molecular Dynamics*, ed. B. J. Whitaker, Cambridge University Press, 2003.
- 25 J. Wei, A. Kuczmann, J. Riedel, F. Renth and F. Temps, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 315.
- 26 B. Cronin, M. G. D. Nix, R. H. Qadiri and M. N. R. Ashfold, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 5031.
- 27 K. Fuke, R. Takasu and F. Misaizu, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **229**, 597.
- 28 K. Fuke and R. Takasu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1995, **68**, 3309.
- 29 D. W. Chandler and P. L. Houston, *J. Chem. Phys.*, 1987, **87**, 1445.
- 30 M. N. R. Ashfold, N. H. Nahler, A. J. Orr-Ewing, P. J. Vieuxmaire, R. L. Toomes, T. N. Kitsopoulos, I. A. Garcia, D. A. Chestakov, S. Wu and D. H. Parker, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 26.
- 31 S. M. Bellm, J. R. Gascooke and W. D. Lawrance, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **330**, 103; R. K. Sampson, S. M. Bellm, J. R. Gascooke and W. D. Lawrance, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **372**, 307.
- 32 V. Papadakis and T. N. Kitsopoulos, *Rev. Sci. Instrum.*, 2006, **77**, 083101.
- 33 A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 832.
- 34 C. R. Gebhardt, T. P. Rakitzis, P. C. Samartzis, V. Ladopoulos and T. N. Kitsopoulos, *Rev. Sci. Instrum.*, 2001, **72**, 3848.
- 35 A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.*, 1997, **68**, 3477.
- 36 G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. III Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, van Nostrand, New York, 1966.

## 4.3 Fotodisociación de *clusters* pirrol-amoniaco a longitudes de onda por debajo de 218 nm

El objetivo fundamental del presente trabajo es el estudio de la dinámica de fotodisociación de agregados  $\text{PyH}(\text{NH}_3)_n$ ,  $n=2-5$ , a longitudes de onda comprendidas en el intervalo 214 a 199 nm mediante la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones e ionización no resonante de los productos  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$ .

La principal cuestión que se quiere resolver en este estudio es si la formación de átomos de H estadísticos, predominante en el pirrol desnudo a longitudes de onda cortas, se encuentra o no inhibida por efecto de la agregación con moléculas de amoniaco.

En el caso del pirrol desnudo a longitudes de onda inferiores a 217 nm, un mecanismo de desactivación basado en la deformación fuera del plano del anillo aromático es predominante, aunque ocurre de forma simultánea al mecanismo dominado por la tensión de enlace N-H descrito en la Sección 4.2. Después de la excitación al estado  $^1\text{B}_2$ ,  $^1\pi\pi^*$  la deformación del anillo promueve el cruce entre dicho estado y el  $\text{S}_0$ , generando átomos de H lentos o estadísticos y otros cofragmentos tales como HCN y  $\text{CNH}_2$ .

Un aspecto importante que podría interferir en el estudio del proceso de interés es la evaporación de unidades de  $\text{NH}_3$  procedentes de los *clusters* excitados. El hecho de detectar fragmentos  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$  que realmente proviniesen de *clusters*  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n+1}$  y no de  $\text{PyH}(\text{NH}_3)_{n+1}$  conllevaría la aparición de una cantidad adicional de energía traslacional en las distribuciones [10]. Además, en el proceso de relajación que conduce a la evaporación de  $\text{NH}_3$ , la

información referente a los modos vibracionales promotores se perdería, y el hidrógeno eyectado no presentaría estructura en su distribución de velocidad.

Con el propósito de minimizar estos procesos, se ha realizado un estudio de la fotodisociación de *clusters* únicamente de amoniaco ( $\text{NH}_3$ )<sub>n</sub>, controlando la intensidad de los láseres de excitación (210 nm) y de sonda (333.5 nm), y detectando los productos  $\text{NH}_3^+$  mediante un esquema 1+2'. Se han encontrado condiciones experimentales óptimas para que la evaporación sea despreciable.

Los resultados quedan recogidos en el siguiente artículo:

**Artículo 2.** *Photodissociation of pyrrole-ammonia clusters below 218 nm: Quenching of statistical decomposition pathways under clustering conditions.* J. D. Rodríguez, M. G. González, L. Rubio-Lago, L. Bañares, J. Chem. Phys. **137** (2012) 094305.

En la Figura 1 del artículo, se muestran imágenes de  $\text{NH}_3^+$  junto a sus correspondientes distribuciones de energía traslacional obtenidas utilizando diferentes intensidades del láser de bombeo. En la Figura 1a, donde la intensidad del láser de bombeo es baja, se observa una imagen concentrada en unos pocos píxeles sin casi energía traslacional. En la Figura 1b, donde la intensidad del láser de bombeo es alta, se observa una imagen cuya integración angular da lugar a una distribución de energía con un pico ancho y sin estructura, que evidencia la presencia de una dinámica de disociación (evaporación, en este caso) donde parte de la energía del fotón ha sido transferida a los productos. Las condiciones de baja intensidad del láser de bombeo se mantuvieron para el resto de los experimentos del artículo.

La estructura observada en las distribuciones de energía traslacional de las Figuras 5-7 se asemeja bastante a las observadas en la Sección 4.2, donde se utilizaban menores energías de excitación. Consecuentemente, en el rango de longitudes de onda objeto de estudio en este trabajo, se ha propuesto la misma dinámica de fotodisociación para los agregados pirrol-amoniaco. La agregación termina con la posibilidad de formación de átomos de H estadísticos.

# Photodissociation of pyrrole-ammonia clusters below 218 nm: Quenching of statistical decomposition pathways under clustering conditions

J. D. Rodríguez, M. G. González, L. Rubio-Lago,<sup>a)</sup> and L. Bañares<sup>b)</sup>

Departamento de Química Física I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain

(Received 22 June 2012; accepted 17 August 2012; published online 5 September 2012)

The excited state hydrogen transfer (ESHT) reaction in pyrrole-ammonia clusters ( $\text{PyH} \cdot (\text{NH}_3)_n$ ,  $n = 2-5$ ) at excitation wavelengths below 218 nm down to 199 nm, has been studied using a combination of velocity map imaging and non-resonant detection of the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$  products. Special care has been taken to avoid evaporation of solvent molecules from the excited clusters by controlling the intensity of both the excitation and probing lasers. The high resolution translational energy distributions obtained are analyzed on the base of an impulsive mechanism for the hydrogen transfer, which mimics the direct N–H bond dissociation of the bare pyrrole. In spite of the low dissociation wavelengths attained ( $\sim 200$  nm) no evidence of hydrogen-loss statistical dynamics has been observed. The effects of clustering of pyrrole with ammonia molecules on the possible statistical decomposition channels of the bare pyrrole are discussed. © 2012 American Institute of Physics. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4749384>]

## I. INTRODUCTION

Photodecomposition of pyrrole upon UV radiation absorption is governed by the competition between direct bond cleavage and statistical dissociation producing, in both cases, hydrogen atoms and pyrrolyl radicals.<sup>1</sup> The measurement of the produced hydrogen atom translational energy distribution constitutes a suitable tool to follow the dynamics of both type of dissociation mechanisms. Two well-resolved features can be distinguished in the H-atom translational energy distributions:<sup>2-4</sup> A sharp and structured translational energy distribution, corresponding to *fast* hydrogen atoms produced through direct N–H bond cleavage -direct channel- and a broad and unstructured translational energy distribution corresponding to *slow* hydrogen atoms. The nomenclature *fast* and *slow* refers to the relative position of the peaks –  $\sim 0.85$  and  $\sim 0.13$  eV, respectively – although the tail of the *slow* Boltzmann-like distribution, that extends beyond the *fast* distribution can be significant in particular conditions.<sup>2</sup> The formation of such *slow* H-atoms has attracted considerable attention in the related literature and several mechanisms have been proposed:<sup>2,5-9</sup> (i) direct excitation to the bound  $S_2$  ( $^1B_2$   $^1\pi\pi^*$ ) state, followed by internal conversion to the ground  $\tilde{X}^1A_1$  electronic state,  $S_0$ , and statistical dissociation of the hot parent molecules;<sup>2,6</sup> (ii) frustrated dissociation in the repulsive  $S_1$  ( $^1A_2$   $^1\pi\sigma^*$ ) state;<sup>2,6</sup> (iii) resonance-enhanced multiphoton ionization of the parent molecules *via* the  $^1\pi\pi^*$  state, followed by dissociation of the ion (dissociative ionization);<sup>7</sup> (iv) ring-opening fragmentation involving C–H bond breaking;<sup>5</sup> (v) adiabatic dissociation in the  $S_1$  ( $^1A_2$   $^1\pi\sigma^*$ ) state.<sup>7,8</sup> Generally speaking, the dissociation dynamics and branching ratio between *fast* and *slow* hydrogen

atoms will be governed by the interaction between the three involved states,  $S_0$ ,  $S_1$ , and  $S_2$  at the different excitation energies considered.

Three dynamical regions have been characterized depending on the excitation wavelength. Between 254 nm and 222 nm,<sup>2</sup> the  $^1A_2$   $^1\pi\sigma^*$  state – which, unlike for most chromophores, lies at lower energies than the  $^1B_2$  state – is directly populated by vibrational coupling with the  $^1\pi\pi^*$  state.<sup>2</sup> After absorption, the excited pyrrole molecules evolve on the  $^1\pi\sigma^*$  state, towards the curve crossing with the ground state – in the N–H coordinate – from where most molecules proceed non-adiabatically and dissociate asymptotically, producing hydrogen atoms with high translational energy (*fast* hydrogen atoms) and relatively cold pyrrolyl radicals. The structured translational energy distributions reported by Ashfold *et al.*<sup>2</sup> using hydrogen Rydberg atom photofragment translational spectroscopy, indicates that the velocity distribution of those *fast* hydrogen atoms produced at long wavelengths, reflects the vibrational activity of the pyrrolyl co-fragment. Unexpectedly for a molecule with 24 vibrational modes, the analysis of the translational or kinetic energy distributions (KEDs) proved how the pyrrolyl is formed in a limited subset of vibrational states.<sup>4</sup> On the other hand, a fraction of the excited molecules, which are “bounced” in the conical intersection between the  $^1\pi\sigma^*$  state and the ground state, should explore the deep well of the ground state potential and undergo substantial intramolecular vibrational energy redistribution (IVR) before unimolecular (statistical) decay occurs (mechanism ii). The randomization of energy would produce in this case *slow* hydrogen atoms and vibrationally hot pyrrolyl radicals.<sup>2</sup>

At higher excitation energies ( $217 \text{ nm} \leq \lambda_{\text{phot}} \leq 222 \text{ nm}$ ), the absorption cross section of pyrrole increases considerably due to the onset of the dipole allowed  $^1B_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$  transition. The excited molecules can decay through fast  $S_2 \rightsquigarrow S_1$  radiationless transfer and dissociate in a similar

<sup>a)</sup>E-mail: rubio@quim.ucm.es.

<sup>b)</sup>E-mail: banares@quim.ucm.es.

way than in the longer wavelength region. The *fast* hydrogen atom KEDs formed through this route would lack of any structure, since the vibrational information related to the promoting modes is lost in the relaxation process.<sup>2</sup> Decay to the ground state by successive  $S_2 \rightsquigarrow S_1 \rightsquigarrow S_0$  radiationless transfer steps, and consequent dissociation would result in *slow* hydrogen atoms (mechanism i).<sup>2</sup> Direct excitation to the  $^1\pi\pi^*$  state followed by multiphoton ionization enables the possibility of dissociative ionization (mechanism iii) and therefore, the formation of  $H^+$  ions. However, the dependence on the detection wavelength of the hydrogen atoms produced by multiphoton ionization of pyrrole at 243 nm indicates that the majority of hydrogen atoms are released as neutrals.<sup>10</sup>

In the high energy regime ( $\lambda_{\text{phot}} \leq 217$  nm), excitation of the ring deformation modes opens up an additional dissociation pathway, enabled by conical intersections between the  $^1\pi\sigma^*$  and  $^1\pi\pi^*$  states, and between the  $^1\pi\pi^*$  and the ground electronic states (mechanism iv).<sup>5</sup> The fracture of the aromatic ring produces *slow* hydrogen atoms through direct  $S_2 \rightsquigarrow S_0$  transfer followed by C–H bond rupture. The production of hydrogen atoms through mechanisms (i)–(iv) is statistical and hence, a slow dynamics – in the nanosecond regime – is expected. However, Stavros and co-workers,<sup>7,11–13</sup> in a series of time-resolved experiments on the photodissociation of several chromophores at 200 nm have reported the production of *slow* hydrogen atoms in a fast time scale (<200 fs), which in some cases constitute the majority of the *slow* contribution of the KED.<sup>7</sup> Such hydrogen atoms would correspond in the case of pyrrole to the direct N–H bond dissociation channel yielding electronically excited pyrrolyl ( $^2\pi$  state) fragments (mechanism v). The correlating hydrogen atoms would possess little available energy and then they would contribute to the *slow* component in the KEDs.<sup>8</sup>

In solvation conditions, the distortions suffered by the bare molecule potential energy surfaces (PESs) alter the balance between the different processes – ground state or excited state photodissociation – in a magnitude strongly dependent on the nature and the number of solvent molecules. Molecular clusters, located halfway between isolated and solvated systems, provide the ideal tool to study the solvation effect in a tailored solvent environment. The well-known photostability of the biological systems lies in the thermalizing effect of the surrounding bath on the vibrational excited electronic ground state, which in isolated conditions would lead to statistical decomposition.<sup>6,14</sup> In the same way, photodissociation through direct bond cleavage, closely related to biological damage, shows a strong dependence on the solvent nature.<sup>1,6</sup>

In a recent paper, we have applied the velocity map imaging (VMI) technique to study the photodissociation dynamics of pyrrole-ammonia clusters,  $\text{PyH} \cdot (\text{NH}_3)_n$ , in the wavelength interval ranging from 234 to 218 nm.<sup>15</sup> Non-resonant multiphoton ionization (MPI) coupled with the VMI technique provided high resolution translational energy and angular distributions of the cluster  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  ( $m = n - 1$ ) products. The photodynamics of the  $\text{PyH} \cdot (\text{NH}_3)_n$  clusters constitutes a prototypical example of intracluster excited state hydrogen atom transfer (ESHT) reaction,<sup>15,16</sup> where, after one UV photon absorption, the parent clusters decompose into pyrrolyl radicals and  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$ . The hydrogen transfer is viewed

as a bimolecular reaction, where the hydrogen atom ejected by the pyrrole moiety collides and bonds to the nearest  $\text{NH}_3$  molecule.<sup>15</sup> The extrapolation of the N–H bond dissociation to the ESHT is not straightforward due to the change of symmetry in the chromophore. In a recent paper, Slavíček and Fárník have analyzed three different hydrogen bond patterns in clusters of N-containing heteroaromatics.<sup>17</sup> In pyrrole clusters, the N–H bond of one molecule binds to the  $\pi$  electron cloud of the neighboring molecule, stabilizing the system due to inhibition of the direct N–H bond dissociation. The same effect has been found in pyrrole–Xe clusters.<sup>17,18</sup> The pyrrole-ammonia N–H bond is more similar to the  $\text{N–H} \cdots \text{N}$  hydrogen bond pattern shown by the imidazole and pyrazole clusters. In this two cases, in a similar way to that of the pyrrole–ammonia clusters, the hydrogen transfer reaction is not quenched by complexation, and results in stable product species. In our previous work,<sup>15</sup> the measured low translational energy distributions of the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  cluster products were consistent with an impulsive hydrogen atom transfer model, which resembles the bare molecule direct hydrogen atom ejection. These results contradict, however, the electronic mechanism proposed previously by Jouvet and co-workers<sup>16</sup> for the same system, where the high product translational energy measured suggested an electron-proton charge transfer for the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  species formation.

In the impulsive mechanism proposed in Ref. 15, the pyrrole moiety is excited to a vibrational superposition of  $S_2$  ( $^1B_2$   $^1\pi\pi^*$ ) –  $S_1$  ( $^1A_2$   $^1\pi\sigma^*$ ) states. The hydrogen atoms produced after the direct N–H bond rupture collide with the  $(\text{NH}_3)_n$  solvent structure forming the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  products. The velocity distribution of the ejected hydrogen atom correlates with the vibrational activity of the pyrrolyl co-product, which is reflected, in turn, in the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  KEDs.<sup>15</sup> The effect of microsolvation on the pyrrole PESs became apparent in three experimental facts when compared to the bare molecule case:<sup>15</sup> First, the spectroscopic range where the hydrogen atom transfer was observed is blue shifted by  $\sim 15$  nm; second, the coupling between the  $S_2$  and  $S_1$  surfaces involves considerably higher vibrational modes; and third, no evidences of statistical deactivation is found.<sup>15</sup>

The aim of the present work is to study the photodynamics of the  $\text{PyH} \cdot (\text{NH}_3)_n$  clusters, the possible contribution of impulsive or electronic mechanisms and of statistical decomposition pathways, when excitation is produced further to the blue down to  $\approx 200$  nm. The main question that must be addressed here is to what extent the statistical hydrogen atom formation observed for the bare pyrrole at high excitation energies (see above) is affected by the clustering conditions. The “low” energy region for the  $\text{PyH} \cdot (\text{NH}_3)_n$  system (from 234 to 218 nm, equivalent to the bare pyrrole dissociation region ranging from 250 to 232 nm) has been the subject of our previous work.<sup>15</sup> Here, we move to higher excitation energies, which are equivalent to excitation energies for which dominant statistical decomposition pathways have been observed for bare pyrrole. An important issue that may interfere with the processes under study is the evaporation of ammonia units out of the excited clusters.<sup>19</sup> We have addressed this issue by carefully controlling the excitation and multiphoton ionization laser intensities to avoid as much as possible evaporation

after cluster excitation. For that purpose, we have used the photodynamics of ammonia clusters as a way to find experimental conditions where evaporation is negligible.

The paper is organized as follows: In Sec. II the experimental methodology is presented. Section III gathers the most relevant experimental results which are then discussed in the same section. Finally, Sec. IV is dedicated to present the most important conclusions of the work.

## II. EXPERIMENTAL

The adjustment of the standard VMI technique to the peculiarities of the photodissociation studies of large clusters generated between organic chromophores and solvent molecules has been thoroughly addressed in our previous paper<sup>15</sup> on the photodissociation of  $\text{PyH} \cdot (\text{NH}_3)_n$  clusters which, up to date, constitutes the single report on the application of the VMI technique to ESHT reactions. The whole experiment runs at a repetition rate of 10 Hz. A 3% mixture of  $\text{NH}_3$  and He with a stagnation pressure of 1–1.5 bar passes through a bubbler with pyrrole at room temperature and the mixture is expanded via a pulsed nozzle (General Valve Series 9, 0.5 mm diameter orifice) into vacuum. The gas pulse passes through a skimmer (beam dynamics, Standard Model 2, 0.5 mm diameter orifice) and reaches the ionization chamber, where the molecular beam is intersected, in the middle of the electrical plates of a time-of-flight (TOF) mass spectrometer, by the photolysis and probe laser pulses, which are counter propagated to each other. The expansion conditions are critical for the formation of H-bonded complexes. In order to attain the best clustering conditions, the pulsed valve was mounted so it was possible to adjust, from outside the reaction chamber without breaking the vacuum, the distance from the valve orifice to the skimmer and the aperture conditions of the valve, while the mass spectrum was monitored in situ. The configuration of the experimental set-up allows to monitor the mass spectra during the data acquisition. Once the desired conditions were achieved the system was stable few hours, until the sample had to be renewed.

To generate radiation below 218 nm down to 199 nm, a sum-frequency mixing nonlinear crystal is used to combine the fundamental and second harmonic radiation of a Nd:YAG pumped dye laser. The resulting unfocused pump laser was strongly collimated and cleaned in order to have a spot size of about 1 mm<sup>2</sup> of homogeneous intensity ( $\sim 10$  mJ cm<sup>-2</sup>). The produced  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  fragments are ionized 40 ns later with a loosely focused ( $f \sim 60$  cm) probe pulse generated by a Nd:YAG laser pumped frequency doubled dye laser. The probe wavelength was set at 333.5 nm. The relatively low values of the ionization potential of the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  ( $m > 2$ ) radical clusters<sup>20</sup> allow efficient non-resonant ionization with one photon of the 333.5 nm radiation (3.72 eV), while their long lifetimes<sup>21</sup> (of the order of ms) allow the fragments to be ionized using nanosecond pump-and-probe delays and nanosecond laser pulses. The  $\text{NH}_4$  and  $\text{NH}_3\text{NH}_4$  products are characterized by ionization potentials above 3.72 eV, and thus no single probe photon ionization of these species is produced. On the other hand, the lifetime of  $\text{NH}_4$  is so short (15 ps) that a pump-and-probe detection of this species is only pos-

sible if both laser pulses overlap in time. We have used these two facts to check that multiphoton processes induced by the pump pulse do not contribute to our results.

The ionized products are accelerated by an electric potential of 3.5 kV applied to the repeller plate through a field-free TOF region before hitting impedance matched microchannel plates (MCP) (Chevron configuration, 40 mm diameter). The MCPs can be gated with a high voltage pulse to allow only the ions of interest to be detected. The resulting electron avalanche strikes a phosphor screen (P47), thereby creating the ion image, which is recorded by a CCD camera (SONY 1024 × 768 pixel) controlled by National Instruments (NI) LabView 7.1 and IMAQ VISION software. The final image is obtained as the sum of around 20 000–100 000 laser shots, depending on the quality of the signal. The calibration of the VMI apparatus was carried out as described in detail in Ref. 15.

## III. RESULTS AND DISCUSSION

In this work, we have combined the VMI and MPI techniques to investigate the photodecomposition of  $\text{PyH} \cdot (\text{NH}_3)_n$  clusters in the excitation wavelength interval ranging from 214 to 199 nm for different cluster sizes ( $n = 2-5$ ). The evaporation of ammonia solvent molecules out of the excited cluster is a probable process which may compete and interfere with the processes of interest and, thus, it must be avoided as much as possible. The evaporation of solvent units after UV irradiation in molecular clusters has been investigated to some extent for 1-naphthol- $(\text{NH}_3)_n$  by Jouvét and co-workers<sup>19</sup> and the main conclusions extracted there are applicable to other chromophore-ammonia clusters. Two main facts were found in that study. First, ammonia evaporation, as a dissociating event, adds an extra amount of translational energy to the cluster products. If evaporation occurs, the translational energy released in the process should appear as an extra contribution in those clusters which undergo evaporation, and the experimental quantification of the evaporation process would require a detailed analysis of the translational energy distribution of the evaporating species. In TOF techniques, the extra translational energy is observed as a broadening of the TOF profiles or, when evaporation from a large number of cluster is summed, a broad and low-intensity background. The conversion of the peak broadening to translational energy requires a non-evaporating reference peak, or a detailed calibration of the TOF apparatus.<sup>19</sup> Second, ammonia evaporation might happen in the first excited state,  $S_1$ , in the ionic state, or in both. According to the proposed model in Ref. 19, evaporation in the ion would happen provided that the excess of energy exceeds the binding energy of the ammonia moiety to the parent cluster ion. In this case, the parent transient will show no dynamics (step function). Evaporation might happen in  $S_1$ , if the excess of energy provided by the excitation photon is distributed before the ionization step by fast IVR leading to hot clusters. The parent transient will show in this case the evaporation decay dynamics.

In order to quantify the degree of evaporation in the present case and to find the best experimental conditions with minimum evaporation, we have carried out a preliminary

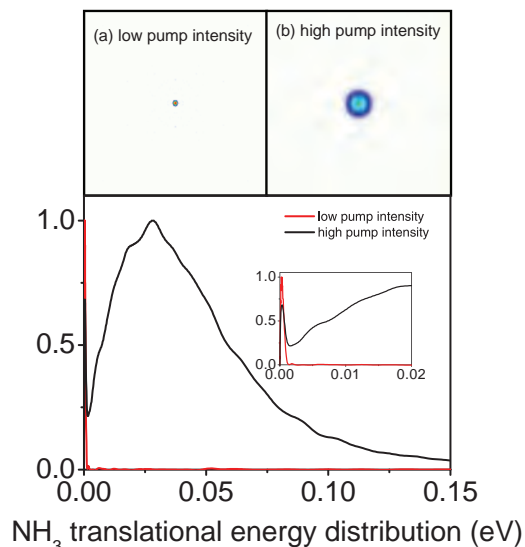


FIG. 1.  $\text{NH}_3^+$  images and the corresponding translational energy distributions obtained after two-color irradiation of a pure ammonia cluster beam at (a) low and (b) high intensities of the pump (excitation) laser. See text for details.

study using the same pump and probe lasers but in an molecular beam of ammonia clusters. The excitation and detection wavelengths were set to 210 nm and 333.5 nm, respectively, and the delay between both lasers was set to zero. Two conditions for the pump laser intensity were chosen. A low intensity condition,<sup>22</sup> where no single ammonia or ammonia cluster signals were observed when either one of the pump or probe lasers were blocked, and a high intensity condition, where the pump laser generates a distribution of ammonia and ammonia cluster ions which is significantly enhanced when the probe laser is on. Since the ammonia ionization potential is 10.17 eV,<sup>23</sup> a photon from the pump laser and two photons from the probe laser are needed to produce the ionization (by a 1+2' MPI process), while the absence of single laser contribution ensures that no more photons are involved.<sup>24</sup>

Figure 1 shows  $\text{NH}_3^+$  images and the corresponding translational energy distributions obtained at the two intensity conditions of the pump laser mentioned above. At low pump laser intensity, the image consists in a spot in the center indicating no recoil. At high pump laser intensity, the  $\text{NH}_3^+$  spot is overcome by an unstructured feature with considerable recoil. A non-zero recoil feature is a signature of dissociating dynamics (ammonia evaporation in this case), where the photon energy is partially transferred to the products. Without a detailed energy balance,<sup>25</sup> it is not possible to determine from the images if the dissociation happens on the  $S_1$  or ionic states of the clusters. However, since the only effect of the probe laser pulse is to produce an enhancement of the  $\text{NH}_3$  signal under the high pump laser intensity conditions, and such enhancement disappears when a time delay is introduced between the pump and probe pulses – i.e., no dynamics is observed – we conclude that the image shown in Fig. 1(b) reflects the dissociation – evaporation – of one or more ammonia units in the parent ion. By choosing the laser intensity conditions corresponding to the ammonia image with no recoil, we guarantee that evaporation is diminished or completely avoided.

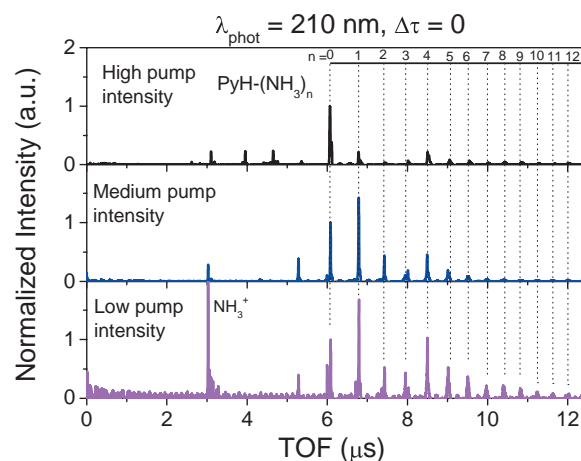


FIG. 2. Zero pump-probe time-of-flight mass spectra obtained at different pump laser intensities and the same expansion conditions. In the lowest pump laser intensity spectrum, the parent cluster distribution is apparent up to  $n = 12$ , while at the highest pump laser intensity spectrum (top panel), the parent cluster distribution is overcome by the monomer.

With this information in mind, we have proceeded to study the  $\text{PyH} \cdot (\text{NH}_3)_n$  parent cluster distribution at each photodissociation wavelength employed, i.e., 214, 210, 205, and 199 nm. Figure 2 shows the  $\text{PyH} \cdot (\text{NH}_3)_n$  mass spectra obtained at 210 nm and zero time delay with respect to the probe laser at 333.5 nm, for three different pump laser intensities (similar mass spectra were obtained at the other excitation wavelengths). The spectra have been normalized to the  $n = 0$  peak (pyrrole) for comparison. The mass spectrum obtained at the lower pump laser intensity (lower panel) presents a bimodal distribution peaking at  $n = 1$  and  $n = 4$ , although clusters up to  $n = 12$ –13 are distinguishable. When the pump laser intensity is increased (middle panel), the major difference observed – besides the monomer/cluster ratio – is the weakening of the high-masses part ( $n > 6$ ) of the spectrum. At the highest intensity employed (upper panel), the cluster distribution is barely visible when compared to the bare pyrrole signal. These results are in agreement with the previous discussion about 1-naphthol- $(\text{NH}_3)_n$  and with the work of Fárník and co-workers,<sup>17,26–29</sup> who have shown how the MPI mass spectra can lead to a wrong evaluation of the cluster size distribution due to the possible cluster fragmentation upon ionization. The  $\text{PyH} \cdot (\text{NH}_3)_n$  ionization thresholds are expected to lie at lower values than that of the bare molecule – to our knowledge they have not been experimentally determined – and show a stabilization trend above  $n \sim 10$ .<sup>30</sup> Considering the bare pyrrole IP (8.21 eV)<sup>10</sup> as an upper limit, at zero pump-probe delay the excitation provides enough energy to ionize any  $\text{PyH} \cdot (\text{NH}_3)_n$  cluster present in the molecular beam. To ensure minimal evaporation conditions, the pump laser intensity was regulated in such a way that no recoil was observed when monitoring  $\text{NH}_3^+$  images. In the rest of the paper, these experimental conditions were kept to guarantee that evaporation was negligible. When enough large time delay ( $\approx 40$  ns) is introduced between the pump and probe laser pulses, the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{m=2-4}$  products dominate the mass spectra, although some contribution from higher masses (up to  $m = 6$ ) is visible.

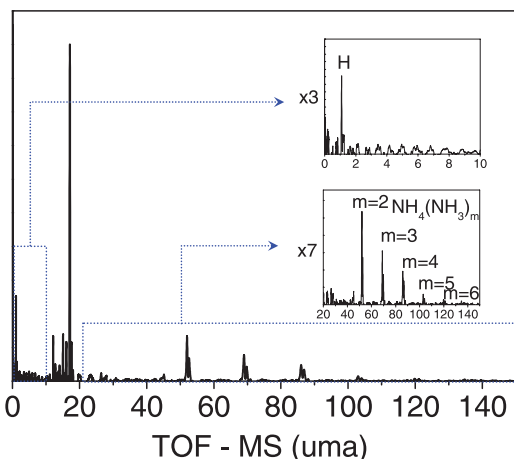


FIG. 3. Difference between the 40 ns and zero delay pump-and-probe time-of-flight mass spectra obtained at the photolysis wavelength of 199 nm. The difference spectrum is dominated by the  $\text{NH}_3$  contribution. The insets show the low mass (up) and high mass (down) regions, where the hydrogen atom and the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  cluster products up to  $m = 6$  can be observed, respectively.

Strikingly, no significant amounts of hydrogen atoms are observed in the mass spectra in any condition studied in this work. Since the IP of ammonia and atomic hydrogen are almost equal – 10.17 and 10.2 eV, respectively – a comparable ionization cross section for a  $(1+2')$  MPI process is expected for both species<sup>27</sup> and, hence, the ratio  $\text{H}/\text{NH}_3$  can be considered as a hydrogen atom production rate. To check that we were able to detect hydrogen atoms, a set of mass spectra was recorded using very high pump intensities. At zero time delay, the dominant peak corresponding to  $\text{NH}_3^+$  overwhelms the spectra, although a weak  $\text{PyH} \cdot (\text{NH}_3)_n^+$  progression with  $n = 2-6$  can be observed. When the delay is increased to 40 ns, the  $\text{NH}_3^+$  contribution is only slightly enhanced, indicating that the major  $\text{NH}_3^+$  source is non-resonant MPI induced by the pump pulse. In Figure 3, the difference between the 40 ns and the zero delay pump-and-probe mass spectra is plotted corresponding to a pump laser wavelength of 199 nm. As can be seen, together with the  $\text{NH}_3$  peak, the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  cluster products, up to  $m = 6$  are visible in the same vertical scale. Only a small amount of  $\text{H}^+$  appears in the delayed mass spectrum, indicating that the hydrogen atoms are produced as neutrals.<sup>10</sup>

Figure 4 shows the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$  raw VMI image obtained at the excitation wavelength of 214 nm, at low pump laser in-

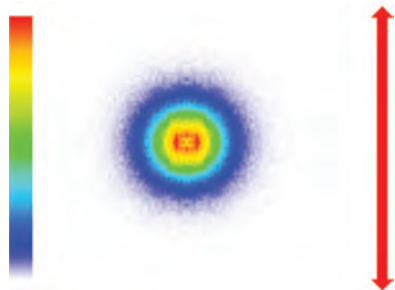


FIG. 4. VMI raw image corresponding to  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$  products formed in the photodissociation of  $\text{PyH} \cdot (\text{NH}_3)_3$  at a photolysis wavelength of 214 nm. The double headed arrow denotes the polarization direction of both pump and probe laser pulses.

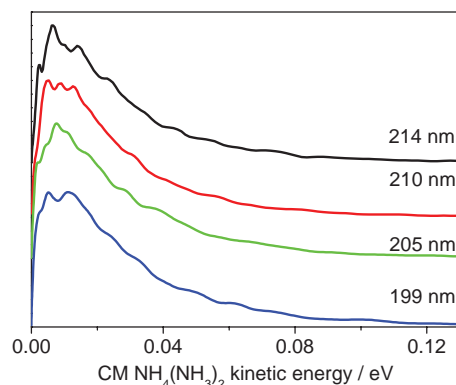


FIG. 5. Translational energy distributions obtained by integration of the Abel inverted images corresponding to the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$  fragment taken at the different photolysis wavelengths employed in the present study. The distributions have been vertically shifted for a clear comparison.

tensities (no evaporation conditions). Similar images, consisting of a single low-recoil isotropic feature, were obtained at each of the photolysis wavelength employed in this work. The translational energy distributions obtained by angular integration of the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$  product images at the different photolysis wavelengths studied are presented in Figure 5. All the distributions show a similar profile, consisting of a Boltzmann-like envelope with a resolved structure around the maximum (located at  $\sim 0.01$  eV), and a tail lasting several tens of meV. As the photolysis wavelength is decreased from 214 nm to 199 nm, the structure is compressed in the early part of the distribution. Figure 6 shows the KEDs corresponding to the fragments  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  for  $m = 2, 3, 4$  at the fixed photolysis wavelength of 214 nm. The distributions present the same main features in all cases, but the vibrational structure appears significantly blurred due to the larger masses. Although in the mass spectra  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  products up to  $m = 6$  are visible, the signal of the higher masses was too low to provide reliable translational energy distributions.

The image shown in Figure 4 and the translational energy distributions of Figures 5 and 6 closely resemble the results obtained in our previous work<sup>15</sup> at excitation wavelengths ranging from 234 to 218 nm. This fact suggests that a single dynamics is responsible for the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  product

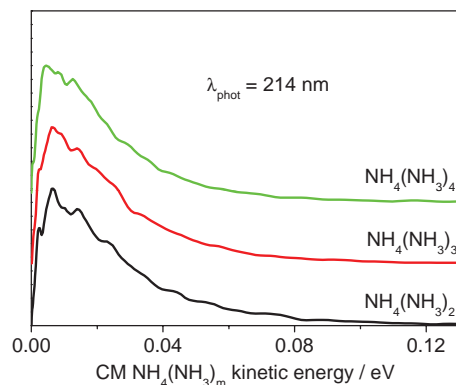


FIG. 6. Center-of-mass (CM) translational energy distributions obtained by integration of the Abel inverted images corresponding to the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  for  $m = 2, 3, 4$  fragments at a fixed photolysis wavelength of 214 nm. The distributions have been vertically shifted for a clear comparison.

formation from 234 nm to 199 nm. To check the consistency of this asset we have analyzed the present data in the same way as in Ref. 15.

The detailed analysis of the internal energy distribution of the particular  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$  product is carried out using a  $x$ -axis normalization: For each photolysis wavelength, the abscissa axis of the translational energy distributions depicted in Figure 5 is divided by the corresponding available energy, as shown in Figure 7. The available energy for each  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  cluster product has been calculated according to the impulsive model – which has been proved to be valid between 234 and 218 nm<sup>15</sup> – which considers the hydrogen atom transfer as a bimolecular reaction between the pyrrole and the  $(\text{NH}_3)_n$  chain. The translational energy of the ejected hydrogen atom – which carries out the information about the pyrrole vibrational modes involved in the photoexcitation step – is transformed into translational and internal energy of the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  product,

$$E^{av}[\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m] = \frac{m_{\text{H}}}{m_{\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m}} E^{av}(\text{H}), \quad (1)$$

where  $m_i$  denotes the mass of the corresponding  $i$  species, and  $E^{av}(\text{H})$  is the available energy for the ejected hydrogen atom given by

$$E^{av}(\text{H}) = \frac{m_{\text{Py}}}{m_{\text{PyH}}} [h\nu - D_0], \quad (2)$$

where  $h\nu$  is the energy of the excitation photon and  $D_0 = 4.073$  eV is the N–H bond dissociation energy.<sup>2</sup> In the bare pyrrole dissociation the translational energy of the exerted hydrogen atom is quantified and reflects the vibrational coupling between the  $^1\pi\pi^*$  and  $^1\pi\sigma^*$  states, which is restricted to one quanta in the so-called promoting modes.<sup>4</sup> As mentioned before, the photochemistry of chromophore-ammonia clusters, although closely follows the photochemistry of the bare chromophore, presents some important differences due to the action of the environment on the involved PESs.<sup>6</sup> In the case of the pyrrole-ammonia clusters, the major effect is an increase of the gap between the  $^1\pi\pi^*$  and  $^1\pi\sigma^*$  states, which modifies their coupling strength and alters the dependence of the parent  $\text{PyH} \cdot (\text{NH}_3)_n$  photodissociation on the excitation energy.<sup>16</sup> Due to this shift, the vibrational coupling between the  $^1\pi\pi^*$  and  $^1\pi\sigma^*$  states involves higher vibrational levels and hence, higher excitation energies.<sup>15</sup> Such conclusion is in agreement with the experimental threshold obtained for the ESHT reaction at 236.6 nm, around 15 nm lower than the threshold for the fast hydrogen atom formation in the bare molecule.<sup>15,31</sup> According to the impulsive model, the structure of the translational energy distributions of the products is ascribed to vibrational activity in the pyrrolyl radical.<sup>15</sup> The spacing between the major features in the cluster products translational energy distributions observed in Ref. 15 suggested that there are two main vibrational modes of the pyrrolyl radical involved,<sup>2,15</sup> with energies around  $3000\text{ cm}^{-1}$  and  $1500\text{ cm}^{-1}$ . According to the electric dipole selection rules, which ensure that the initial excitation can only populate levels of  $a_2$ ,  $b_1$ , and  $b_2$  vibrational symmetry – in Herzberg notation<sup>32</sup> –, four vibrational modes,  $\nu_{12}$  and  $\nu_{13}$  with values of  $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ , and  $\nu_{14}$  and  $\nu_{15}$  with values of  $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ , were considered.<sup>2,15</sup>

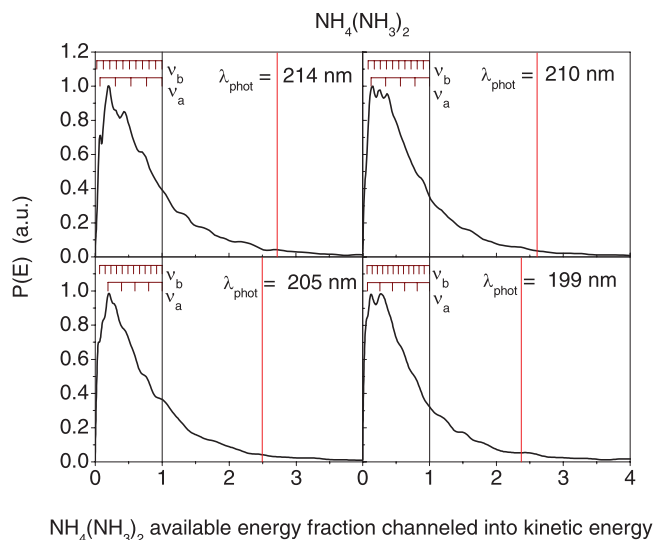


FIG. 7. Center-of-mass (CM) translational energy distributions of the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$  clusters as a function of the available energy fraction channeled into translational energy of the products. The black vertical line corresponds to the maximum fraction of available energy, and correlates with species with zero internal energy. The observed structure has been assigned to the vibrational activity of the pyrrolyl radical. As a visual guide, the combs corresponding to generic vibrational quantum states of  $3000\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_a$ ) and  $1500\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_b$ ) modes of the pyrrolyl co-fragment moiety have been included (top of each panel). The tail in the translational energy distribution extending towards values larger than one is related to internal energy of the ammonia chains. The vertical red lines correspond to the available energy if a quantum of the intermolecular bending mode of  $452\text{ cm}^{-1}$  is included (see text for details).

In order to compare the present results with our previous work, and without the aim of performing any rigorous vibrational assignment, vibrational combs of  $3000\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_a$ ) and  $1500\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_b$ ) are included in Figure 7.

As the photolysis wavelength decreases, the corresponding increase of the available energy should imply a broadening of the translational energy distribution.<sup>15</sup> However, when the photolysis wavelength is varied from 214 to 199 nm, the opposite behavior is observed. Furthermore, when compared the translational energy distributions of the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  clusters obtained in the present work (Fig. 7) with those obtained between 234 and 218 nm (Fig. 9 in Ref. 15) is clear that a loss in the structure resolution is produced at lower wavelengths. The lack of structure involving higher vibrational excitation suggests a weakening of the vibrational coupling between the  $^1\pi\pi^*$  and  $^1\pi\sigma^*$  states as expected,<sup>5,6</sup> and a probable contribution of ESHT triggered by “fast” hydrogen atoms produced after direct excitation to the  $^1\pi\pi^*$  state.<sup>2</sup> The portion of the curves at the right side of the available energy black bar in Figure 7 corresponds to internal energy of the ammonia chain (which is not taken into account in Eq. (1)). The  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{m-1} - \text{NH}_3$  binding energies lie above 0.2 eV for  $m \geq 3$  (Ref. 20). Considering that the translational energy distributions depicted in Figure 5 do not extend beyond  $\sim 0.12$  eV ( $970\text{ cm}^{-1}$ ), it is clear that while the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  clusters do not possess enough energy to decompose spontaneously, the excess energy can be used to populate intra-cluster vibrational and rotational modes (between 18 and  $452\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>33</sup> The red vertical lines in Figure 7 represent the

available energy if one quanta of the intermolecular bending mode ( $452\text{ cm}^{-1}$ ) is considered.

Interestingly, the present results also confirm that no evidence of the electronic mechanism proposed by Jouvét and co-workers.<sup>16</sup> is found at excitation wavelengths as short as 199 nm.

In the previous discussion the parallelism between the direct N–H bond dissociation in the bare molecule, and the ESHT reaction in the cluster has been established, i.e., the *fast* hydrogen atom production is translated to a hydrogen transfer reaction. The question that must be addressed now is how does the ammonia solvent affect the *slow* hydrogen atom dynamics. Since the increase of the gap between the  $^1\pi\pi^*$  and  $^1\pi\sigma^*$  states is mainly due to a stabilization of the  $^1\pi\sigma^*$  state, the coupling between the  $^1\pi\pi^*$  state and the ground state at high energies should not depend significantly on the solvent. In other words, independently of the effect of the ammonia molecules on the N–H bond dissociation, the internal conversion from the  $^1\pi\pi^*$  state to the ground state, one of the main sources of statistical hydrogen atom formation, should remain unaltered.<sup>6,26</sup> Furthermore, assuming that the 15 nm difference between the absorption onsets of pyrrole and pyrrole-ammonia measured previously,<sup>15,16</sup> stands at these wavelengths, at 199 nm the ring deformation channel should be open, adding an extra contribution to the slow hydrogen atom branching ratio through C–H bond rupture.<sup>5</sup> However, the fact that no abundant hydrogen atoms have been detected in the MPI mass spectra recorded in the present work are against these expectations. Our results indicate that interactions between the different PESs are affected by clustering with ammonia molecules in a greater extent than expected. The main effect is an apparent weakening of the non-radiative transfer processes ( $S_2 \rightsquigarrow S_0$  or  $S_1$  and  $S_2 \rightsquigarrow S_1 \rightsquigarrow S_0$ ) with respect to the  $^1\pi\pi^* - ^1\pi\sigma^*$  vibrational coupling. In other words, the mechanisms leading to the statistical production of hydrogen atoms are unbalanced – or *quenched* – with respect to direct dissociation dynamics, under clustering conditions. We would like to point out that these results are restricted to a low clustering degree, where pyrrole interacts with few ammonia molecules. Once the contribution from larger clusters has been minimized by avoiding ammonia evaporation, as explained in the text, no cluster contribution above  $n = 5$  is assumed. Since it is well known that in solvated conditions direct bond dissociation is strongly quenched so it cannot compete with the relaxation processes, our results suggest that either an intermediate clustering range – between  $n \sim 5$  and full solvation –, where ESHT and relaxation processes compete, or a sharp threshold for the ESHT quenching, must exist.

It must be stated that the lack of statistical hydrogen atoms in the photodecomposition of pyrrole-ammonia clusters is in partial disagreement with the observations of Fárník *et al.* related to clusters of imidazole<sup>17,27</sup> and pyrazole,<sup>17</sup> despite the similarity of the hydrogen bonding pointed out above. In the photodissociation of these systems, the slow component of the hydrogen atom kinetic energy distributions increases with complexation and dominates even at 193 nm, where direct excitation to the  $\pi\pi^*$  state occurs. However, the overall hydrogen atom signal decreases with both cluster size and excitation energy, what is in agreement with our work.

Moreover, these authors have found similar results for pyrrole and clusters of pyrrole, imidazole and pyrazole with Ar,<sup>26</sup> where the hydrogen atom of one unit is linked to the  $\pi$  ring of a neighbour.

The clarification of these issues requires additional theoretical calculations, involving parameters such as cluster size, excitation energy and hydrogen bond polarity.

## IV. CONCLUSIONS

The photodynamics of the hydrogen atom transfer reaction in pyrrole-ammonia clusters have been studied between 214 and 199 nm in velocity map imaging experiments in combination with nonresonant ionization detection of the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{m=2-4}$  radical products. The structured product translational energy distributions mimic the results obtained in our previous work at lower excitation energies<sup>15</sup> and, consistently, the same dynamics is proposed: N–H bond dissociation of the pyrrole moiety results in a fast hydrogen atom which collides with the ammonia chain. The observed structure is associated to a discrete velocity distribution of the colliding H-atom which, in turn, reflects the vibrational activity of the pyrrolyl radical, formed in the photodissociation step. No clear sign of hydrogen atom formation has been found. Our results open new questions which need additional experimental and theoretical work to be answered. The lack of statistical hydrogen atoms should be related to a quenching of the statistical decomposition pathways under clusterization. However, according to theoretical calculations, the only channel affected by complexation should be the frustrated  $^1\pi\sigma^* - S_0$  curve crossing. If so, this source of statistical hydrogen atoms might be much more relevant than the others, even at these dissociation wavelengths.

## ACKNOWLEDGMENTS

J.D.R. acknowledges financial support from MICINN (Spain) through a FPI fellowship. M.G.G. and L.R.-L. thank to MICINN for predoctoral and postdoctoral contracts, respectively, through the Consolider program “Science and Applications of Ultrafast Ultraintense Lasers,” Grant No. CSD2007-00013. This work has been financed by the Spanish MICINN through Grant Nos. CTQ2008-02578 and CSD2007-00013. The facilities provided by the Centro de Asistencia a la Investigación de Espectroscopia Multifotónica y de Femtosegundos (UCM) are gratefully acknowledged.

<sup>1</sup>M. N. R. Ashfold, G. A. King, D. Murdock, M. G. D. Nix, T. A. A. Oliver, and Alan G. Sage, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 1218 (2010).

<sup>2</sup>B. Cronin, M. G. D. Nix, R. H. Qadiry, and M. N. R. Ashfold, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 5031 (2004).

<sup>3</sup>J. Wei, A. Kuczmann, J. Riedel, F. Renth, and F. Temps, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 315 (2003).

<sup>4</sup>M. N. R. Ashfold, B. Cronin, A. L. Devine, R. N. Dixon, and M. G. D. Nix, *Science* **312**, 1637 (2006).

<sup>5</sup>M. Barbatti, M. Vazdar, A. J. A. Quino, M. Eckert-Maksić, and H. Lischka, *J. Chem. Phys.* **125**, 164323 (2006).

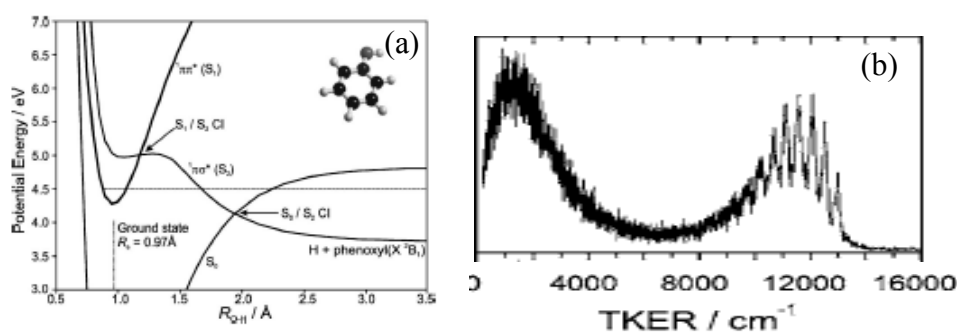
<sup>6</sup>A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux, and C. Jouvét, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 1093 (2002).

<sup>7</sup>C. A. Williams, G. M. Roberts, H. Yu, N. L. Evans, S. Ullrich, and V. G. Stavros, *J. Phys. Chem. A* **116**, 2600 (2012).

- <sup>8</sup>V. Vallet, Z. G. Lan, S. Mahapatra, A. L. Sobolewski, and W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **123**, 144307 (2005).
- <sup>9</sup>M. Barbatti, J. Pittner, M. Pederzoli, U. Werner, R. Mitrić, V. Bonačić-Koutecký, and H. Lischka, *Chem. Phys.* **375**, 26 (2010).
- <sup>10</sup>A. J. van den Brom, M. Kapelios, T. N. Kitsopoulos, N. H. Nahler, B. Cronin, and M. N. R. Ashfold, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 892 (2005).
- <sup>11</sup>A. Iqbal, L.-J. Pegg, and V. G. Stavros, *J. Phys. Chem. A* **112**, 9531 (2008).
- <sup>12</sup>A. Iqbal, M. S. Y. Cheung, M. G. D. Nix, and V. G. Stavros, *J. Phys. Chem. A* **113**, 8157 (2009).
- <sup>13</sup>A. Iqbal and V. G. Stavros, *J. Phys. Chem. A* **114**, 68 (2010).
- <sup>14</sup>Z. Lan and W. Domcke, *Chem. Phys.* **350**, 125 (2008).
- <sup>15</sup>L. Rubio-Lago, G. A. Amaral, A. N. Oldani, J. D. Rodríguez, M. G. González, G. A. Pino, and L. Bañares, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 1082 (2011).
- <sup>16</sup>O. David, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, H. Kang, S. Martrenchard, T. Ebata, and A. L. Sobolewski, *J. Chem. Phys.* **120**, 10101 (2004).
- <sup>17</sup>P. Slavíček and M. Fárník, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 12123 (2011).
- <sup>18</sup>L. Rubio-Lago, D. Zaouris, Y. Sakellariou, D. Sofikitis, T. N. Kitsopoulos, F. Wang, X. Yang, B. Cronin, A. L. Devine, G. A. King, M. G. D. Nix, M. N. R. Ashfold, and S. S. Xantheas, *J. Chem. Phys.* **127**, 064306 (2007).
- <sup>19</sup>C. Deonder-Lardeux, D. Grosswasser, C. Jouvét, S. Matrenchard, and A. Teahu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 4316 (2001).
- <sup>20</sup>K. Fuke, R. Takasu, and F. Misaizu, *Chem. Phys. Lett.* **229**, 597 (1994).
- <sup>21</sup>K. Fuke and R. Takasu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68**, 3309 (1995).
- <sup>22</sup>The high and low intensity conditions involved pulses of  $\sim 1$  mJ and  $< 100$   $\mu$ J, respectively. The 100  $\mu$ J represent the threshold for where no recoil in the  $\text{NH}_3$  where found.
- <sup>23</sup>S. T. Ceyer, P. W. Tiedmann, B. H. Mahan, and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **70**, 14 (1979).
- <sup>24</sup>F. Misaizu, P. L. Houston, N. Nishib, H. Shinohara, T. Kondow, and M. Kinoshita, *J. Chem. Phys.* **98**, 336 (1993).
- <sup>25</sup>To perform a detailed energy balance, additional information must be obtained, in particular the ionization potentials of the parent clusters, and an estimation of the number of ammonia moieties evaporated. However, in the present work we seek to obtain phenomenological conditions where no evaporation takes place and then, such characterization lies out of the scope of our work.
- <sup>26</sup>V. Poterya, V. Profant, M. Fárník, P. Slavíček, and U. Buck, *J. Chem. Phys.* **127**, 064307 (2007).
- <sup>27</sup>V. Poterya, V. Profant, M. Fárník, L. Šištík, P. Slavíček, and U. Buck, *J. Phys. Chem. A* **113**, 14583 (2009).
- <sup>28</sup>M. Fárník, V. Poterya, O. Votava, M. Ončák, P. Slavíček, I. Dauster, and U. Buck, *J. Phys. Chem. A* **113**, 7322 (2009).
- <sup>29</sup>V. Poterya, O. Tkac, J. Fedor, M. Fárník, P. Slavíček, and U. Buck, *Int. J. Mass. Spectrom.* **290**, 85 (2010).
- <sup>30</sup>A. Carrera, I. B. Nielsen, P. Carcabal, C. Dedonder, M. Broquier, C. Jouvét, W. Domcke, and A. L. Sobolewski, *J. Chem. Phys.* **130**, 024302 (2009).
- <sup>31</sup>O. David, C. Dedonder-Lardeux, and C. Jouvét, *Int. Rev. Phys. Chem.* **21**, 499 (2002), and references therein.
- <sup>32</sup>G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand, New York, 1966).
- <sup>33</sup>K. Nonose, T. Taguchi, F. Chen, S. Iwata, and K. Fuke, *J. Phys. Chem. A* **106**, 5242 (2002).

## 4.4 Estudio de la fotodisociación de *clusters* fenol-amoniaco mediante la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones

Como ya se ha mencionado anteriormente, en la molécula de fenol aislada el estado  $^1\pi\pi^*$  es más estable en energía que el estado  $^1\pi\sigma^*$ , y la fotodisociación se produce por efecto túnel, ya que la superposición de dichos estados genera una barrera energética de salida [5][6][12].



**Figura 4.5.** En la figura a se puede observar las curvas de energía potencial del fenol en la coordenada O-H, representando los tres estados,  $S_0$ ,  $S_1$  ( $^1\pi\pi^*$ ) y  $S_2$  ( $^1\pi\sigma^*$ ) involucrados en la disociación del fenol. En la figura b se puede observar la distribución de energía cinética del H producido a 232nm, figura tomada de la referencia [6].

La agregación con moléculas de amoniaco, reduce dicha barrera a distancias de enlace O-H cortas, ya que estabiliza más el estado electrónico  $^1\pi\sigma^*$ , favoreciendo la disociación directa a través de él. A distancias de enlace O-H largas, el estado  $S_0$  se estabiliza en detrimento de lo que le sucede al estado  $^1\pi\sigma^*$  [4] y, por consiguiente, el proceso de conversión interna al estado enlazante ( $S_0$ ) que producía hidrógeno estadístico desaparece.

La dinámica de disociación del estado excitado de los agregados fenol-amoniaco es considerada como un ejemplo prototipo de mecanismo ESTH, dónde el átomo de H hidroxílico de la molécula de fenol es transferido, tras la

absorción de un fotón de UV, a la molécula de amoniaco más cercana en el *cluster*. [9][10]

El objetivo de este trabajo es determinar si la reducción de la barrera energética es tal como para evitar que la fotodisociación tenga que producirse por efecto túnel. Para ello, se han llevado a cabo experimentos mediante la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones en los que se han medido imágenes de los productos  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{2-4}$  procedentes de la disociación de  $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_{3-5}$ , con longitudes de onda de excitación comprendidas entre 282 y 200 nm.

Los resultados obtenidos quedan recogidos en la siguiente publicación:

**Artículo 3.** *Direct evidence of hydrogen-atom tunneling dynamics in the excited state hydrogen transfer (ESHT) reaction of phenol–ammonia clusters.* **J. D. Rodríguez**, M. G. González, L. Rubio-Lago, L. Bañares, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 3757-3762.

En la Figura 4 del artículo, se presentan las distribuciones de energía traslacional normalizadas respecto a la energía disponible, que se indica con una línea vertical para los productos  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$ , a diferentes longitudes de excitación.

Si la disociación ocurriese por encima de la barrera, la mayor parte de la energía disponible se transformaría en energía traslacional, mientras que si la disociación se produjese por efecto túnel, la energía disponible se transferiría a grados de libertad internos (vibracionales o rotacionales) de los fotoproductos.

Dada la normalización que se ha empleado en las Figuras 4 y 5, las curvas que correspondan a procesos por encima de la barrera presentarán anchura pequeña e independiente de la longitud de onda de fotólisis. Los fotoproductos que provengan de disociaciones por efecto túnel, presentaran distribuciones con una anchura variable y un máximo cercano a la energía disponible. Además, serán fuertemente dependientes de la longitud de onda de excitación. En estos casos, la parte de la distribución localizada por encima de la energía disponible, se atribuyen a modos de energía interna del fenol.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo con estas observaciones, existen tres dinámicas de fotodisociación diferentes en función de la longitud de onda a la que se exciten los agregados. Las distribuciones medidas para los fragmentos  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{2-4}$  en la región comprendida entre 282 y 260 nm, reproducen el comportamiento esperado para un proceso de fotodisociación por efecto túnel. Este efecto ya se observó en la molécula desnuda, pero es la primera vez que el efecto túnel se aprecia en una reacción de transferencia de hidrógeno en el estado excitado. Entre 259 y 245 nm la fotodisociación ocurre de manera directa, ya que al utilizar un fotón tan energético en la excitación, nos encontramos por encima de la barrera para la disociación. A longitudes de onda por debajo de 208 nm interviene un segundo estado enlazante ( $2\ ^1\pi\pi^*$ ), abriendo un canal de fotodisociación diferente.

# Direct evidence of hydrogen-atom tunneling dynamics in the excited state hydrogen transfer (ESHT) reaction of phenol–ammonia clusters

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 3757

J. D. Rodríguez, M. G. González, L. Rubio-Lago and L. Bañares\*

The photodynamics of phenol–ammonia clusters,  $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_{3-5}$ , after one UV photon absorption, has been investigated using velocity map imaging of the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{2-4}$  cluster products. The dependence of the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$  translational energy distributions on the available energy reveals three dynamical regions in close correspondence with the photodissociation of bare phenol. At low excitation energies (between 282 and 260 nm), the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$  distribution mirrors the hydrogen-atom passage through the  $1^1\pi\pi^*-1^1\pi\sigma^*$  barrier, constituting the first evidence of hydrogen-atom tunneling dynamics in an excited state hydrogen transfer (ESHT) reaction. At excitation wavelengths below 260 nm, the product distributions are consistent with two separate barrierless dissociation processes associated, respectively, with excitation to the  $1^1\pi\pi^*$  and  $2^1\pi\pi^*$  excited electronic states. Similar conclusions can be derived from the velocity map imaging results on the larger  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{3,4}$  cluster products.

Received 15th October 2013,  
Accepted 12th December 2013

DOI: 10.1039/c3cp54362e

www.rsc.org/pccp

## 1 Introduction

The photodynamics of the phenol–ammonia system can be considered as a prototypical example of an excited state hydrogen transfer (ESHT) reaction, where the hydroxyl hydrogen of the phenol molecule is transferred, upon one UV photon absorption by the chromophore, to the nearest ammonia molecule in the cluster.<sup>1,2</sup> The interest in ESHT processes is due to their relevant role in the photodamage of biochromophores in the gas phase.<sup>3,4</sup> The photodynamics of the bare chromophore (gas phase) is highly dissociative in the UV region and statistical processes constitute minor contributions *versus* direct X–H bond dissociation for a broad range of excitation wavelengths. The transition from isolated to solvated conditions – where statistical processes are increasingly important – can be characterized in a tailored environment, where a controlled small number of basic (ammonia) solvent molecules are clustered with the chromophore under study. Under such *microsolvation conditions* the bare molecule potential energy surfaces (PESs) are affected in a fashion that ranges from minimal alteration – the PESs are slightly shifted and/or twisted – to a complete redesign of the electronic structure. The cluster photodynamics, in the former case, would reasonably resemble that of the bare chromophore; in the later case, the dissociation channels of the chromophore would be closed and new dynamics would emerge.

The UV photodissociation of most biological chromophores, including phenol, pyrrole and indole, is determined by the coupling between a few electronic states.<sup>3,5</sup> Vertical absorption of a UV photon leads the system to a bound  $1^1\pi\pi^*$  dark state, while direct absorption to the nearby, Rydberg-type  $\pi\sigma^*$  state is dipole-forbidden. The dissociation process takes place due to a highly efficient vibrational coupling between these two electronic states. The coupling requirements imply that only those modes with the appropriate symmetry participate in the absorption process – promoting modes – which reduces considerably the complexity of the system. Furthermore, the information relative to the promoting modes is maintained during the dissociation process, showing an extraordinary degree of vibrational adiabaticity.<sup>6</sup>

The photodynamics of the pyrrole–ammonia system,  $\text{PyH}(\text{NH}_3)_{3-5}$ , has been recently studied by our group between 234 and 199 nm using velocity map imaging (VMI) and one-photon ionization of the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{2-4}$  products.<sup>7,8</sup> The main conclusion extracted from these studies was the strikingly high resemblance between the cluster and the bare pyrrole dissociation processes, which can be summarized in the following assessments: (i) the ESHT process takes place through an impulsive mechanism, in which the intramolecular H-atom transfer can be viewed as a bimolecular reaction; (ii) the speed distribution of the ejected H-atom carries detailed information on the pyrrolyl radical vibrational activity, which is not lost in the collision with the  $(\text{NH}_3)_n$  structure; and (iii) the presence of the basic environment highly enhances the pyrrole N–H direct dissociation channel (through ESHT) against the statistical processes.

Departamento de Química Física I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain. E-mail: lbanares@ucm.es;  
Fax: +34 913944135; Tel: +34 913944228

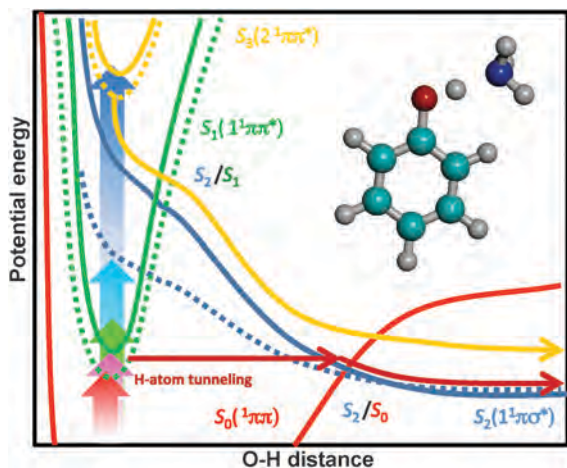


Fig. 1 Potential energy curves along the O–H coordinate for the phenol (solid lines) and phenol–ammonia system (dashed lines), including the relevant  $S_2/S_1$  and  $S_2/S_0$  conical intersections. The curves are based on the *ab initio* calculations by Ashfold and coworkers,<sup>10</sup> while the vertical shift between the bare phenol and the cluster curves is qualitative. The H-atom tunneling dynamics is indicated with the horizontal red arrow.

The complexity of the photodynamics of phenol and phenol–ammonia clusters is increased due to the presence of a barrier along the O–H coordinate. While in pyrrole the  $1^1\pi\sigma^*$  electronic state lies at lower energies than the  $1^1\pi\pi^*$  electronic state, the situation is reversed for phenol (see Fig. 1). For a long time, the photodissociation of phenol at excitation energies below the barrier was believed to occur through statistical redistribution of the energy towards the ground state. However, Pino and coworkers<sup>9</sup> proposed that in the case of substituted phenols and their complexes with ammonia, tunneling through the barrier in the O–H reaction coordinate was the main photodecomposition mechanism. A recent revisiting of the bare phenol experimental data led to the same conclusion.<sup>10</sup> However, in both cases, the H-atom tunneling dynamics was inferred from careful interpretation and discussion of indirect data. Stavros and coworkers provided the direct measurements which were needed to settle the issue for the bare molecule.<sup>11</sup> The reported H-atom kinetic energy distributions (KEDs), obtained by VMI, traced unequivocally the hydrogen passage through the barrier.<sup>11</sup>

Similar to the case of isolated molecules, characterization of photoproduct translational energy distributions provides an effective way of determining the dynamics underplayed in cluster-driven processes. In this work, the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{2-4}$  cluster products resulting from the UV photodissociation of  $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_{3-5}$  at wavelengths ranging between 282 and 200 nm have been studied by VMI detection. The  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{2-4}$  translational energy distributions provide direct evidence of the  $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_{3-5}$  dynamics, including tunneling under the  $1^1\pi\pi^* \rightarrow 1^1\pi\sigma^*$  barrier.

The paper is organized as follows: in Section 2 the experimental approach is presented. In Section 3 the most relevant experimental results are presented and discussed; finally, Section 4 is dedicated to present the most important conclusions of the work.

## 2 Experimental

For the experiments presented in this work, an autofocusing-based VMI apparatus adapted to chromophore–ammonia clusters have been employed. The details have been presented in ref. 7 and only a brief explanation will be given here. The whole experiment runs at a repetition rate of 10 Hz. A 0.5–3% mixture of  $\text{NH}_3$  and He with a stagnation pressure of 1–1.5 bar passes through a container with phenol, which is gently heated at 40 °C. The gas mixture is then expanded *via* a pulsed nozzle (General Valve Series 9, 0.5 mm diameter orifice) into vacuum. The gas pulse passes through a skimmer (Beam Dynamics, Standard Model 2, 0.5 mm diameter orifice) and reaches the ionization chamber, where the molecular beam is intersected, in the middle of the electrical plates of a time-of-flight (TOF) mass spectrometer, at right angles to the pump and probe laser pulses, which are counter propagated to each other. The expansion conditions are critical for the formation of H-bonded complexes. In order to attain the best clustering conditions, the pulsed valve is mounted in a way that it is possible to adjust (from outside the reaction chamber without breaking the vacuum) the distance from the valve orifice to the skimmer and the aperture conditions of the valve, while the mass spectrum is monitored *in situ*. Once the desired conditions are achieved, the system is stable for a few hours until the sample has to be renewed.

The pump laser is the output of a doubled tunable Nd:YAG (Quanta Ray Pro 230) pumped dye laser (Sirah) in the wavelength range 200–282 nm. To generate radiation below 240 nm, a sum-frequency mixing nonlinear crystal is used to combine the fundamental and second harmonic radiation of the Nd:YAG pumped dye laser. The resulting unfocused pump laser is strongly collimated and cleaned in order to have a spot size of about 1 mm<sup>2</sup> of homogeneous intensity ( $\approx 10 \text{ mJ cm}^{-2}$ ). The probe laser beam is the output of a second doubled tunable Nd:YAG (Quanta Ray) pumped dye laser (Sirah), centered at 333.5 nm with an energy per pulse of 1.5 mJ.

The  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{2-4}$  product fragments are ionized 100 ns after the pump laser using a loosely focused ( $f \approx 60 \text{ cm}$ ) probe laser. The relatively low values of the ionization potentials of the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  ( $m > 2$ ) radical clusters allow efficient ionization with one photon of the 333.5 nm radiation (3.72 eV), while their long lifetimes<sup>12</sup> (of the order of ms) allow the fragments to be ionized using nanosecond pump–probe delays and nanosecond laser pulses. The  $\text{NH}_4$  and  $\text{NH}_3\text{NH}_4$  products are characterized by ionization potentials above 3.72 eV, and thus no single probe photon ionization of these species is produced. On the other hand, the lifetime of  $\text{NH}_4$  is so short (15 ps) that a pump–probe detection of this species is only possible if both laser pulses overlap in time. We have used these two facts to check that multiphoton processes do not participate in our results.

An important issue that may interfere with the processes under study is the evaporation of ammonia units out of the excited clusters.<sup>13</sup> When a cluster undergoes evaporation, the translational energy released in the process appears to be an extra contribution which is experimentally measurable in the translational energy distribution of the evaporated species. To ensure that ammonia

evaporation was avoided,  $\text{NH}_3^+$  images were systematically recorded so that the laser intensities could be adjusted to produce zero-recoil  $\text{NH}_3^+$  patterns.<sup>8</sup>

The ionized products are accelerated by an electric potential of 3.5 kV applied to the repeller plate through a field-free TOF region before hitting impedance matched microchannel plates (MCPs) (Chevron configuration, 40 mm diameter). The MCPs can be gated with a high voltage pulse to allow only the ions of interest to be detected. The resulting electron avalanche strikes a phosphor screen (P47), thereby creating the ion image, which is recorded by a CCD camera (SONY 1024 × 768 pixels) controlled by National Instruments (NI) LabView 7.1 and IMAQ VISION software. The final image is obtained as the sum of around 20 000–100 000 laser shots, depending on the quality of the signal. The calibration of the VMI apparatus was carried out as described in detail in ref. 7. VMI images are quadrant-symmetrized and Abel inverted using the basis set expansion (BASEX)<sup>14</sup> method, prior to extracting the translational energy and angular distributions.

### 3 Results and discussion

The  $S_0 \rightarrow S_1(\pi\pi^*)$  absorption transition of  $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_{n=3-5}$  clusters has been scanned between 282 and 200 nm. The threshold excitation wavelength for the observation of  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{m=2-4}$  (where  $m = n - 1$ ) product ions was found to be  $\approx 285$  nm. As representative patterns, Fig. 2 shows the raw VMI images obtained for the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{m=2-4}$  photoproducts at the extreme excitation wavelengths 282 nm and 200 nm. For all the excitation

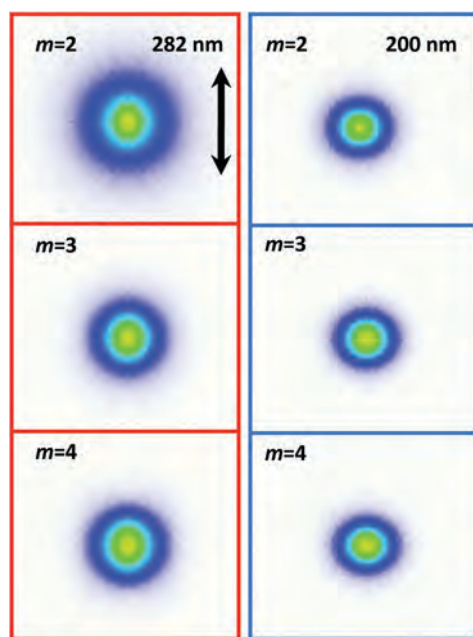


Fig. 2 Raw velocity map images of the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{m=2-4}$  fragment ions produced in the photodissociation of the corresponding  $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_{n=m+1}$  clusters at the excitation wavelengths 282 (left column) and 200 nm (right column). The vertical double arrow shown in the top left panel indicates the linear polarization direction of the excitation laser.

wavelengths employed, the images consist of a single isotropic feature whose radius depends on both the photolysis wavelength and the cluster size. The images are larger for the smaller clusters, although the difference between images of different  $m$  decreases as the excitation wavelength gets shorter. Actually, at the shortest wavelength employed (200 nm), images of similar size are obtained for the three cluster product masses studied (see Fig. 2). The image size dependence on the excitation wavelength for a certain cluster product is particularly relevant to the present study. As the excitation wavelength is decreased, the size of the images decreases as well, although no apparent linear relationship is observed.

The translational energy distributions of the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  photoproducts are obtained from the angular integration of the Abel inverted images. As shown in Fig. 3 for  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{2-4}$ , low-recoiled asymmetric distributions are obtained, characterized by a sharp rise at the low energetic side, a single maximum at around 5 meV, and a tail extending up to 60 meV. The low translational energy values obtained for the products imply considerably small recoil velocities, a fact that, before further analysis, provides valuable information regarding the photodecomposition process. The similarity between these results and those obtained for the pyrrole–ammonia system<sup>7,8</sup> encourages us to infer some conclusions for the present case. In particular, the photodynamics of the phenol–ammonia clusters seems to reproduce the photodissociation of bare phenol. According to the scheme proposed for the photodissociation of pyrrole–ammonia,<sup>7,8</sup> the hydrogen-atom intracuster reaction can be viewed as a bimolecular process: after absorption of a UV photon, the chromophore ejects the hydrogen atom from the hydroxyl group, which collides with the ammonia cluster, forming the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  products.

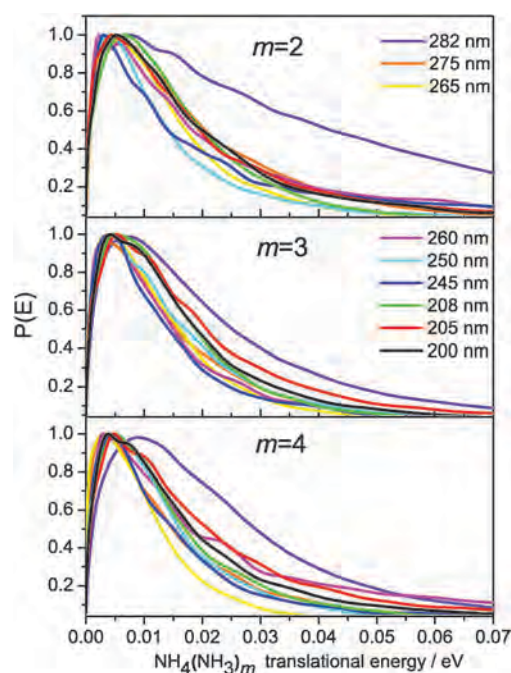


Fig. 3 Translational energy distributions for the three  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{m=2-4}$  products studied in this work at different excitation wavelengths.

Such parallelism between the pyrrole–ammonia and phenol–ammonia systems is not exceptional since the photodissociation of bare phenol and pyrrole – and others like indole – constitutes paradigmatic cases of the same dissociation mechanism, namely vibrational selective adiabatic dissociation.<sup>6</sup>

After the UV photon excitation and subsequent hydrogen-atom ejection from the hydroxyl group of bare phenol, the phenoxy radical,  $\text{PhO}^\bullet$ , retains the vibrational information relative to the absorption process, which is accurately reflected by the phenoxy co-product, the hydrogen atom. According to the energy balance, the available energy for the H-atom,  $E^{\text{av}}(\text{H})$ , can be casted as:

$$E^{\text{av}}(\text{H}) = \frac{m_{\text{PhO}^\bullet}}{m_{\text{PhOH}}} [h\nu - D_0 - E_v(\text{PhO}^\bullet)] \quad (1)$$

where  $h\nu$  is the energy of the excitation photon,  $D_0 = 3.72$  eV is the phenol O–H bond dissociation energy,<sup>15</sup> and  $E_v(\text{PhO}^\bullet)$  is the vibrational energy of the phenoxy radical.

The available energy for the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$  products is calculated in the elastic collision limit, *i.e.* assuming that the translational energy of the H-atom is entirely transformed into translational energy of the cluster products, as:<sup>7</sup>

$$E^{\text{av}}[\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m] = \frac{m_{\text{H}}}{m_{\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m}} E^{\text{av}}(\text{H}) \quad (2)$$

For a given process, the relative position of the available energy value within the translational energy distribution constitutes a reference threshold for the terms included and excluded in the energy balance. In the following section, we will show that such reference provides, in addition, a screening of the H-atom tunneling process.

### 3.1 The $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$ product

The available energy is defined as the energy that is left after the bond rupture and, therefore, transferred to the different degrees-of-freedom of the products. For a given product, the available energy depends on the excitation wavelength and on the product mass. The abscissa  $x$ -axis normalization to the available energy constitutes a useful tool in order to perform an energy-based systematic study.<sup>7</sup> Fig. 4 shows the normalized translational energy distributions for the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$  product. In all cases, the distributions consist in structureless, Boltzmann-like profiles, with a tail extending beyond the available energy (shown as a vertical line at  $x = 1$ ) to a greater or lesser extent. Three different regimes can be distinguished in the figure. The distributions comprised in the low (excitation) energy regime (between 282 and 260 nm) evidence an irregular but continuous contraction as the excitation energy is increased. As a consequence, the distribution tail is shortened as much as 20 units (the tail of the 282 nm distribution reaches  $\sim 23$  units in the  $x$  axis, not shown in the figure), while the distribution maximum becomes sharp and shifts towards lower  $x$  values. The gap between the distributions at 260 and 259 nm precedes the middle energy regime, ranging between 259 and 245 nm. The almost total overlap of the distributions comprised in this interval suggests no dependence on the available energy. A second gap separates the middle and high energy regimes. The distributions recorded in the third

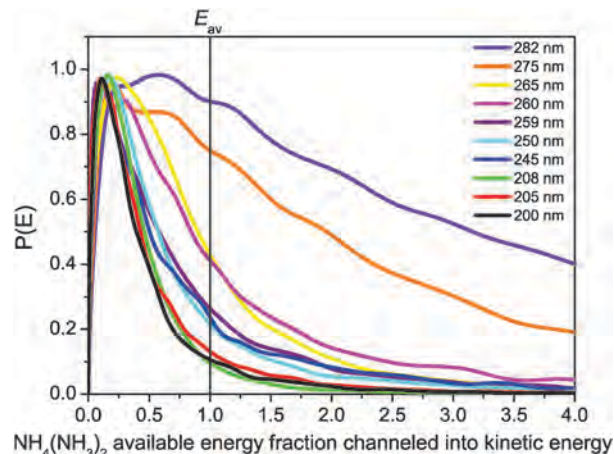


Fig. 4 Normalized energy distributions for the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$  product as a function of the excitation wavelength. The abscissa axis has been normalized to the available energy,  $E^{\text{av}}$ , indicated by the vertical line. With this normalization, variations of excitation energy corresponds to differences in the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$  internal energies. The observed gaps between 260 and 259 nm, and between 245 and 208 nm separate the three dynamical regions discussed in the text.

regime ( $\lambda < 208$  nm) show again no apparent dependence on the available energy but are narrower than those of the middle region.

The differences between the distributions due to the different available energies are straightforwardly connected with the internal energy partitioning of the products. With the normalization employed, the dependence of the distribution profile on the translational energy vanishes and, therefore, any change related to variations in the available energy ( $E^{\text{av}}$ ) must be interpreted in terms of differences in the energy partitioning among the internal degrees-of-freedom (DOFs) of the products. Furthermore, since the photodissociation of phenol constitutes a case of vibrationally adiabatic dissociation, the information comprised in Fig. 4 can be ultimately related to the vibrational requirements of the excitation process and the following dynamics.

The position of the distribution peak in relation to the available energy provides information on the fraction of the available energy transferred to the internal DOFs (rotation and vibration) of the photoproducts. In a dissociation process over an exit barrier, the majority of the available energy is transformed into translational energy, while in a tunneling process the energy is preferentially transformed into internal energy. Due to the normalization employed in Fig. 4, any curve corresponding to a process above a barrier would show a relatively small width (little internal energy), and no dependence on  $E^{\text{av}}$ . The amount of internal energy of a given curve would be quantified by the shift from the normalization mark (which implies zero internal energy). In contrast, the tunneling process would produce irregular wide distributions with a maximum close to  $E^{\text{av}}$ , and show a strong dependence on  $E^{\text{av}}$ . The portion of the distributions located above the available energy originates from the phenol internal energy contribution to the process.

According to this observation, the distributions between 282 and 260 nm (lowRub12 energy range) reproduce quite accurately the behavior described for a tunneling process; the  $1^1\pi\pi^* - 1^1\pi\sigma^*$

barrier would be located somewhere in the gap, between 260 and 259 nm, in excellent agreement with the work of Pino and coworkers;<sup>9</sup> the middle energy region would correspond to a dissociation process over the barrier. In the low energy region, after the absorption of one UV photon, the system is left in a vibrational level above the dissociation threshold but below the  $S_1$  barrier and, therefore, dissociation in the  $1^1\pi\sigma^*$  state occurs by H-atom tunneling through the barrier.<sup>10</sup> The tunneling probability would depend on the barrier width, which decreases as the excitation energy increases, and on the coupling between the  $1^1\pi\pi^*$  and  $1^1\pi\sigma^*$  states, which is symmetry restricted, providing the phenol known adiabatic vibrational dissociation.<sup>10</sup> In this region, the contribution of the internal energy (hot bands) to the process is significant, as it is shown by the large portion of the distributions above  $E^{av}$ . Dissociation below a barrier is an extremely threshold process, which is gratefully enhanced by any additional source of energy (as the hot bands), that can decide the dissociation dynamics entirely, as has been seen for instance in the  $\text{CH}_3\text{CHO}$ <sup>16</sup> and  $\text{CH}_3\text{I}$  systems.<sup>17</sup>

Once the barrier is overcome, the excess energy is transformed into (mostly) H-atom kinetic energy and hence, due to the normalization employed, the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$  distributions within this range show no dependence on  $E^{av}$ . The distributions comprised in the high energy region correspond, as in the previous case, to a barrier-free dissociation process, in which the  $E^{av}$  is primarily transferred into translation (no dependence on the available energy within the regime). The differences between the widths of the normalized distributions of the middle and high energy regions must be related to different couplings in the absorption step. According to Ashfold and coworkers, the photodissociation of bare phenol below 248 nm involves vibrational coupling between the  $S_2$   $1^1\pi\sigma^*$  and  $S_3$   $2^1\pi\pi^*$  states, in a similar fashion to that of the pyrrole–ammonia system, for which the  $1^1\pi\pi^*$  state lies at significant higher energies than the  $1^1\pi\sigma^*$  state. Although the  $S_3 \leftarrow S_0$  threshold for the  $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_n$  system is expected to lie several nm above that of the bare phenol (a 15 nm shift is found for pyrrole–ammonia),<sup>7</sup> the value of 208 nm is significantly high to guarantee that the differences between the middle and high energy regions are due to the participation of the  $S_3$  state in the later case. In addition, due to the differences in vertical excitation energies, coupling with the  $2^1\pi\pi^*$  state must involve higher vibrational levels than with the  $1^1\pi\pi^*$  state. The direct evidence of that conclusion is the narrowing of the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$  normalized distributions towards the low values of the abscissa  $x$ -axis in Fig. 4.

### 3.2 The $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{3,4}$ products

Fig. 5 shows the translational energy distributions of the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{m=3,4}$  products normalized to the corresponding  $E^{av}$  values. The  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_3$  distributions show a similar behaviour to that observed for the  $m = 2$  product, but with definitively less defined boundaries. The gap separating the low and middle energy regions – which has been assigned to the  $S_2/S_1$  barrier in Fig. 4 – is not clearly observed for  $m = 3$  as seen in Fig. 5. As the available energy decreases the distributions become narrower until any significant difference between consecutive

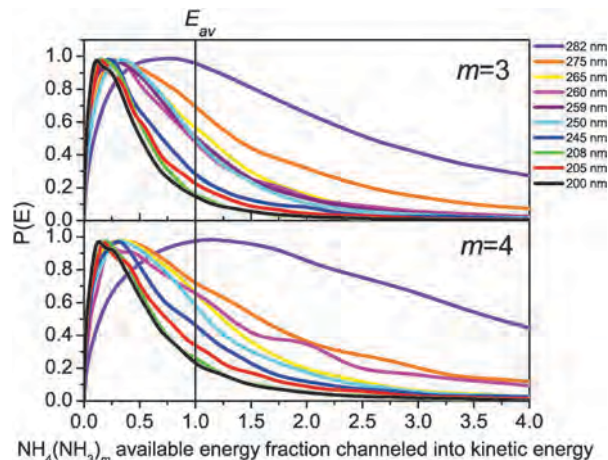


Fig. 5 Normalized energy distributions for the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_3$  (upper panel) and  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_4$  (lower panel) products as a function of the excitation wavelength. The abscissa axis has been normalized to the available energy,  $E^{av}$ , indicated by the vertical line in each panel. The three clear dynamical regions observed for the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$  product, depicted in Fig. 3, tend to overlap as the amount of ammonia molecules increases in the cluster.

curves vanishes, indicating that the barrier has been overcome between 260 and 259 nm. The coincidence of the  $S_2/S_1$  barrier for the  $m = 2$  and 3 products is consistent with previous  $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_{n=1-4}$  excitation measurements, which expect little variations in the cluster energetics above  $n = 3$ .<sup>18</sup> The gap between the middle and high energy regions appears more clearly, but at considerable lower excitation energy values than that of the  $m = 2$  product. In addition, there is not a perfect overlap between the curves above 245 nm. The latter behaviour is observed for the  $m = 4$  product throughout the energy range. Although the overall tendency is kept – a distribution shrink as the available energy is increased – the behaviour is monotonous, with no gaps or regions with different tendencies.

The observed dependence of the  $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_n$  photo-dynamics on the amount of ammonia units reflects stabilization of the excited states involved in clusterization with ammonia. The vertical energies of the  $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_n$  clusters for the  $1^1\pi\pi^*$  and  $1^1\pi\sigma^*$  states are reduced with respect to those of bare phenol,<sup>9,18</sup> an effect that increases with the number of ammonia units in the parent cluster; besides, the  $1^1\pi\sigma^*$  state is more strongly stabilized by clusterization,<sup>3,9</sup> which reduces the  $1^1\pi\pi^* \rightarrow 1^1\pi\sigma^*$  vertical gap and the associated barrier. Assuming a similar behaviour for the  $2^1\pi\pi^*$  state, the overall effect of an increasing number of ammonia molecules is a congestion of the electronic structure, where the frontiers between the different dynamical regions are washed out, as shown in Fig. 5.

## 4 Conclusions

In this work, the first direct observation of a H-atom tunneling process in an ESHT reaction is reported. The photodynamics of the  $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_{n=3-5}$  clusters between 282 and 200 nm has been investigated through velocity map imaging of the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{m=n-1}$  products. For the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$  product, three different dynamical

regions have been identified. Between 282 and 260 nm (low energy region), the broad translational energy distributions reflect a vibrationally induced H-atom tunneling process, where the available energy is transferred to the internal modes (rotation and vibration) of the photoproducts. The distributions comprised between 259 and 245 nm (middle energy region) show no dependence on the available energy, indicating a process above the barrier, where the excess of energy is channeled into translational energy of the products. Below 208 nm, the  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$  distributions correspond, as in the previous case, to a barrierless dissociation process. The difference in the profile width and separation from the  $E^{\text{av}}$  value indicate that a higher excited state, presumably the  $2^1\pi\pi^*$  state is responsible for the photodynamics in this excitation region, through vibrational coupling with the  $^1\pi\sigma^*$  state. As the number of ammonia units increases in the cluster, the frontiers between the three energetic regions are progressively diluted, due to the stabilization of the electronic states involved.

## Acknowledgements

J.D.R. and M.G.G. acknowledge financial support from MICINN (Spain) through FPI and “Programa de Técnicos de Apoyo a Infraestructuras” fellowships, respectively. L.R.-L. thanks MICINN for a postdoctoral contract through the Consolider program “Science and Applications of Ultrafast Ultraintense Lasers”, Grant No. CSD2007-00013. This work has been financed by the Spanish MICINN and MINECO through Grant no. CTQ2008-02578, CTQ2012-37404-C02-01 and CSD2007-00013. The facilities provided by the Centro de Asistencia a la Investigación de Láseres Ultrarrápidos (UCM) are gratefully acknowledged.

## References

- 1 G. A. Pino, C. Dedonder-Lardeux, G. Gregoire, C. Juvet, S. Martrenchard and D. Solgadi, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 10747.
- 2 G. Pino, G. Gregoire, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouve, S. Martrenchard and D. Solgadi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 893.
- 3 A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux and C. Juvet, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 1093.
- 4 Z. Lan and W. Domcke, *Chem. Phys.*, 2008, **350**, 125.
- 5 M. N. R. Ashfold, G. A. King, D. Murdock, M. G. D. Nix, T. A. A. Oliver and A. G. Sage, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 1218.
- 6 M. N. R. Ashfold, B. Cronin, A. L. Devine, R. N. Dixon and M. G. D. Nix, *Science*, 2006, **312**, 1637.
- 7 L. Rubio-Lago, G. A. Amaral, A. N. Oldani, J. D. Rodríguez, G. A. Pino, M. G. González and L. Bañares, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 1082.
- 8 J. D. Rodríguez, M. G. González, L. Rubio-Lago and L. Bañares, *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 094305.
- 9 G. A. Pino, A. N. Oldani, E. Marceca, M. Fujii, S.-I. Ishiuchi, M. Miyazaki, M. Broquier, C. Dedonder and C. Juvet, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 124313.
- 10 R. N. Dixon, T. A. A. Oliver and M. N. R. Ashfold, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 194303.
- 11 G. M. Roberts, A. S. Chatterley, J. D. Young and V. G. Stavros, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, **3**, 348.
- 12 K. Fuke and R. Takasu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1995, **68**, 3309.
- 13 C. Deonder-Lardeux, D. Grosswasser, C. Juvet, S. Martrenchard and A. Teahu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 4316.
- 14 V. Dribinski, A. Ossadtchi, V. A. Mandelstam and H. Reisler, *Rev. Sci. Instrum.*, 2004, **73**, 2634.
- 15 M. G. D. Nix, A. L. Devine, B. Cronin, R. N. Dixon and M. N. R. Ashfold, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 133318.
- 16 G. A. Amaral, A. Arregui, L. Rubio-Lago, J. D. Rodríguez and L. Bañares, *J. Chem. Phys.*, 2009, **133**, 064303.
- 17 L. Rubio-Lago, A. García-Vela, A. Arregui, G. A. Amaral and L. Bañares, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 174309.
- 18 M. Schmitt, C. Jacoby, M. Gerhards, C. Unterberg, W. Rothand and K. Kleinermanns, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 2995.

## 4.5 Estudio de la fotodisociación del amoniaco en el primer estado electrónico excitado mediante la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones

Con el fin de completar el estudio de la dinámica de fotodisociación de agregados de van de Waals de cromóforos (pirrol y fenol) con moléculas de amoniaco de las secciones anteriores, y tener una visión de conjunto, se ha realizado un estudio sobre la fotodisociación en el UV del solvatante, es decir, de la molécula de amoniaco, tanto de la molécula desnuda como de sus *clusters*.

Para la molécula de amoniaco aislada se ha realizado un estudio exhaustivo de la fotodisociación en su primera banda de absorción ( $\tilde{A}^1A_2'' \leftarrow X^1A_1'$ ), detectando los átomos de hidrógeno resultantes de la fotodisociación por REMPI 3+1, en cada una de las transiciones vibrónicas del amoniaco ( $0^0_0$ ,  $2^1_0$ ,  $2^2_0$ ,  $2^3_0$  y  $2^4_0$ ) [13] [14]. El amoniaco posee dos canales disociativos a partir de estados vibrónicos del primer estado electrónico excitado, uno que correlaciona con el estado fundamental del fragmento  $NH_2$  ( $X\tilde{2}B_1$ ) y por el cual disocian en exclusiva los tres primeros estados vibracionales del estado excitado del  $NH_3$ , y el estado excitado del fragmento  $NH_2$  ( $\tilde{A}^2A_1$ ), por el que disocian, en parte, los estados vibrónicos  $2^3_0$  y  $2^4_0$ . Se obtuvieron imágenes de los iones hidrógeno para cada transición vibrónica a partir de las cuales se extrajeron las distribuciones de energía cinética del átomo de hidrógeno y obteniéndose de esta forma las poblaciones vibro-rotacionales de cada estado electrónico del fragmento  $NH_2$ . También se extrajo la anisotropía en función de la velocidad de los fragmentos, cuyo análisis ha permitido proponer un mecanismo de radical

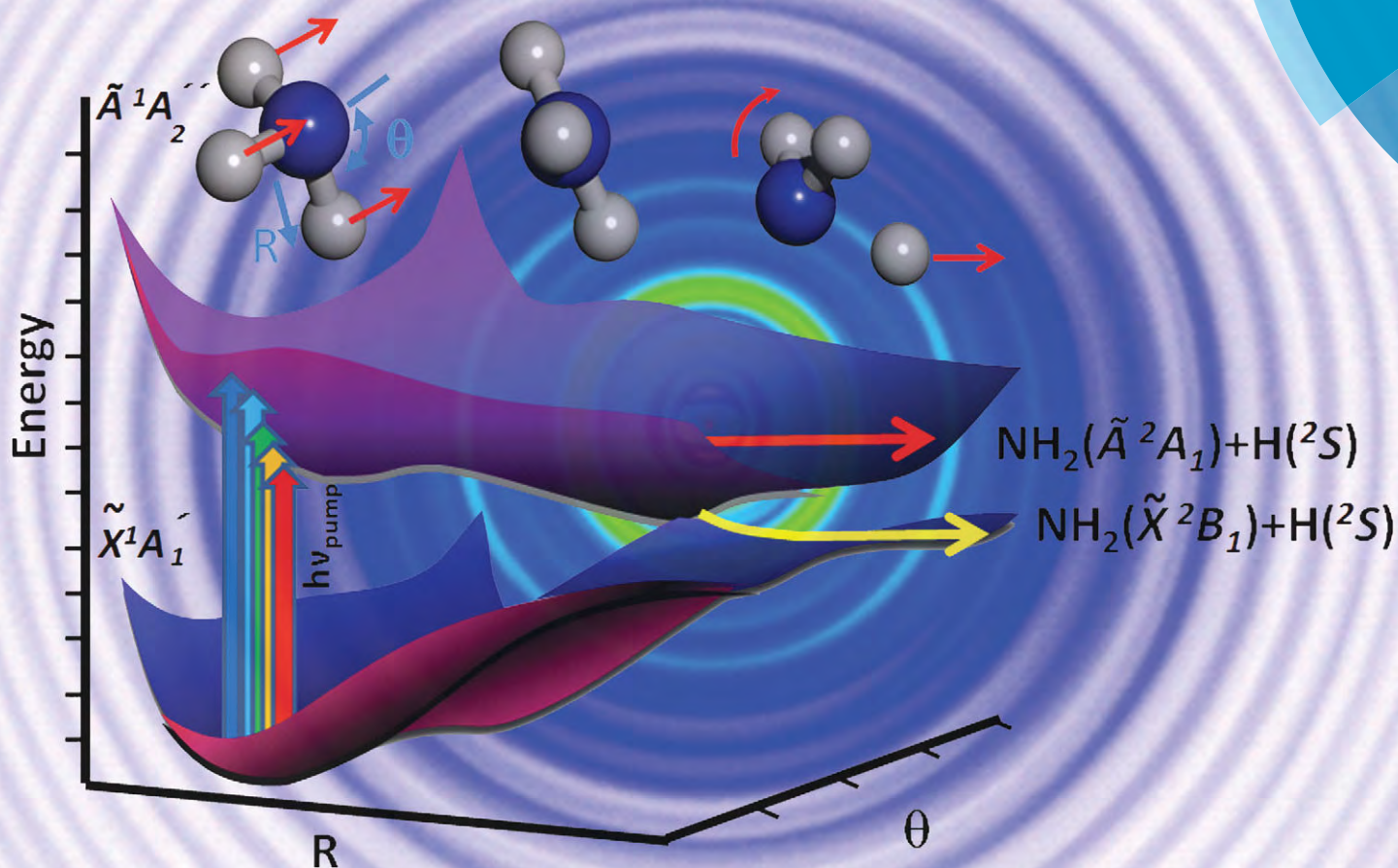
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

frustrado o “roaming” no reportado hasta la fecha en la literatura. Los resultados de este estudio quedan recogidos en la publicación:

**Artículo 4.** *A velocity map imaging study of the photodissociation of the A(tilde) state of ammonia.* **J. D. Rodríguez**, M. G. González, L. Rubio-Lago, L. Bañares, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, **16**, 406-413. [Portada del Volumen 16 Número 2, 14 de Junio de 2014]

# PCCP

Physical Chemistry Chemical Physics  
www.rsc.org/pccp



Contains a collection of articles on the theme of imaging molecular dynamics

ISSN 1463-9076



PAPER

Bañares *et al.*

A velocity map imaging study of the photodissociation of the  $\tilde{A}$  state of ammonia

# A velocity map imaging study of the photodissociation of the $\tilde{A}$ state of ammonia

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 406

Javier D. Rodríguez, Marta G. González, Luis Rubio-Lago and Luis Bañares\*

$\text{NH}_3(\tilde{A})$  photodissociation dynamics has been studied using a combination of velocity map imaging (VMI) and resonance-enhanced multiphoton ionization (REMPI) of the H-atom product.  $\text{H}^+$  ion images have been recorded after excitation to the first five  $\text{NH}_3(\tilde{A}, \nu_2' = n) \leftarrow (\tilde{X}, \nu = 0)$  vibronic transitions (denoted as  $0_0^0$  and  $2_0^0$  with  $n = 1-4$ ). The measured high-resolution H-atom kinetic energy distributions (KED) show a dense set of sharp structures related to rovibrational states of the  $\text{NH}_2$  co-fragment. A careful simulation of the KEDs in terms of the known internal energies of the  $\text{NH}_2$  fragment has allowed the extraction of the non-adiabatic  $\text{NH}_2(\tilde{X})$  rovibrational populations for the  $0_0^0$ ,  $2_0^0$  and  $2_0^0$  transitions, which are in good agreement with previous measurements. For the  $2_0^0$  and  $2_0^0$  transitions, some features of the KED have been assigned to rovibrational states of  $\text{NH}_2(\tilde{A})$  fragments produced adiabatically. In particular, the sharp feature distinctively observed at very low kinetic energies in the H-atom KED for the  $2_0^0$  transition has been undoubtedly assigned to H atoms produced in correlation with rotationally excited  $\text{NH}_2$  fragments in the  $\tilde{A}$  electronic state. For these two transitions, the analysis of the KEDs has allowed the determination of the  $\text{NH}_2(\tilde{X}, \tilde{A})$  rovibrational populations and precise electronic branching ratios,  $\Phi^* = [\text{NH}_2(\tilde{A})]/([\text{NH}_2(\tilde{X})] + [\text{NH}_2(\tilde{A})])$ . A speed-dependent anisotropy analysis of the H-atom images has been made for all transitions, which provides a picture of the partitioning of the available energy among the  $\text{NH}_2$  co-product internal modes – including the electronic branching ratios – in terms of a roaming-like mechanism.

Received 19th August 2013,  
Accepted 17th October 2013

DOI: 10.1039/c3cp53523a

www.rsc.org/pccp

## 1 Introduction

The first electronic absorption band ( $\tilde{A}^1A_2'' \leftarrow \tilde{X}^1A_1'$ ) of the ammonia system involves only two electronic states (schematized in Fig. 1) and yet it possesses a rather intricate non-adiabatic dissociative dynamics. The absorption spectrum of  $\text{NH}_3$  between 216 and 165 nm is explained on the basis of the molecular geometry change implicit in the absorption. Excitation from the pyramidal ( $C_{3v}$ ) ground state ( $\tilde{X}$ ) to the planar ( $D_{3h}$ ) first electronic state ( $\tilde{A}$ ) constrains the absorption pattern almost exclusively to a  $\text{NH}_3(\tilde{A}, \nu_2' \leftarrow \tilde{X} \nu = 0)$  vibrational progression (denoted as  $2_0^0$ ). Experimentally, a distribution up to  $n = 13$  has been observed, with a maximum intensity at  $n = 4$ .<sup>1</sup> The  $\tilde{A}$  state possesses  $\sigma^*$  character, with a shallow well at equilibrium H– $\text{NH}_2$  distances, becoming asymptotically dissociative. The total energy deposited into the  $\tilde{A}$  state (if appropriately distributed) would be sufficient to surmount the exit channel barrier once  $n \geq 3$ , although a particularly efficient Coriolis coupling reduces the threshold to  $n = 2$ . Dissociation after the two lower excitations is forced to happen by tunneling through the  $\tilde{A}$  barrier.<sup>2-4</sup>

Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias Químicas,  
Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain.  
E-mail: lbanares@ucm.es; Fax: +34 913944135; Tel: +34 913944228

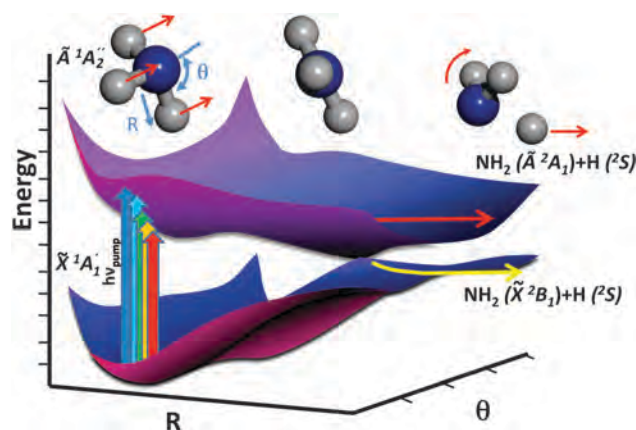


Fig. 1 Schematic potential energy surfaces of the ground  $\tilde{X}$  and first electronically excited  $\tilde{A}$  states of ammonia as a function of the H– $\text{NH}_2$  distance ( $R$ ) and out-of-plane bending angle ( $\theta$ ). Vertical arrows represent excitation to the different vibronic transitions,  $0_0^0$  and  $2_0^0$ ,  $n = 1-4$ . The yellow and red arrows indicate the two dissociation channels yielding  $\text{NH}_2(\tilde{X}) + \text{H}(^2S)$  (non adiabatic) and  $\text{NH}_2(\tilde{A}) + \text{H}(^2S)$  (adiabatic), respectively.

In their pioneering work, Ashfold and coworkers<sup>2-7</sup> have studied the energy partitioning among the different degrees-of-freedom (DOF) for  $n = 0$  to 6 using H atom photoproduct translational spectroscopic techniques. In a first set of experiments

carried out in the late 1980's, the grounds were established: (i) the  $\text{NH}_2$  fragments are preferentially produced in rotationally excited  $N \sim K_a$  states; (ii) the amount of  $\text{NH}_2$  vibrational excitation increases with the available energy at the expense of the translational energy; (iii) the branching ratio between the adiabatic and non-adiabatic channels,  $\text{NH}_2 \tilde{\text{A}}/\tilde{\text{X}}$ , increases as the excitation energy increases, reaching values as large as  $\sim 30\%$  following dissociation from the  $\nu_2 = 6$  level; (iv) for the first  $2_0^n$  transitions, the degree of  $\text{NH}_2$  rotational excitation shows an alternation: those fragments produced after an  $n = \text{even}$  excitation show a propensity for low rotational states, while those related to odd excitations show rotationally inverted distributions. As the excitation energy increases, the low  $N$  propensity vanishes and inverted distributions are obtained for even and odd transitions. From the fit of a simple model to the experimental H-atom time-of-flight (TOF) spectra it was concluded that the observed progression in the  $0_0^0$  H-atom kinetic energy distribution is associated with  $\text{NH}_2(\tilde{\text{X}})$  fragments with  $\nu_1 = \nu_2 = \nu_3 = 0$  and  $N \sim K_a$ , although a more detailed analysis of the intensity distribution suggested that there was minor contribution from the  $\nu_2 = 1$  level. As the excitation wavelength decreases, an increase of the available energy fraction transferred to the internal DOF is expected. From the analysis of the H-atom kinetic energy distributions corresponding to the  $2_0^4$  and  $2_0^6$  transitions, a maximum vibrational level of  $\nu_2 = 4$  was proposed.

In a second set of experiments, the high resolution attainable with the H Rydberg atom photofragment translational spectroscopy allowed the estimation of rovibrational populations for the two lower excitation transitions.<sup>3,4</sup> The assignment of the DOF involved in the  $0_0^0$  H-atom TOF spectra was refined to the ( $\nu_2 = 0, N = K_a$ ), ( $\nu_2 = 0, N = K_a + 1$ ), ( $\nu_2 = 1, N = K_a$ ) and ( $\nu_2 = 1, N = K_a + 1$ ) progressions in decreasing importance. The  $2_0^1$  transition was analyzed in a similar fashion and populations for the  $N = K_a$ ,  $\nu_2 = 0$ ,  $\nu_2 = 1$  and  $\nu_2 = 2$  levels were obtained. In the same work, the anisotropy of the dissociation was extracted from the rovibrational populations. For all the  $2_0^n$  transitions, the anisotropy showed negative values for the low and medium rotational states ( $K_a \leq 10-15$ ), and positive for highest states. The anisotropy behavior change from perpendicular to parallel as a function of the increasing  $\text{NH}_2$  rotational state was modeled in terms of energy and angular momentum conservation arguments.<sup>4</sup>

Two independent groups have studied previously the photodissociation of ammonia using velocity map imaging (VMI). The work of Crim and coworkers<sup>8</sup> focused on the influence of the parent initial vibrational excitation on the  $\text{NH}_2 \tilde{\text{A}}/\tilde{\text{X}}$  quantum yield. The VMI results were compared with previous studies of the same group in which the vibrationally mediated photodissociation action spectroscopy technique was used.<sup>9</sup> More recently, in the group of Stavros,<sup>10-12</sup> the VMI technique has been employed to study the timescales of the process. In a recent publication, this group reports unambiguous evidence of the production of  $\text{NH}_2(\tilde{\text{A}})$  products, which had only been hinted in the literature so far.<sup>3</sup> The new feature showed an isotropic distribution and longer formation times than the  $\text{NH}_2(\tilde{\text{X}})$  products, which was explained by means of a phenomenological model, similar to that proposed by Ashfold and coworkers for the high energetic

$\text{NH}_2$  fragments.<sup>3,4</sup> No rovibrational populations or electronic branching ratios were extracted due to the broadband character of the femtosecond lasers employed.

In this work we report a high resolution VMI study of the photodissociation of ammonia in the first electronic state after excitation to the vibronic transitions  $0_0^0$  and  $2_0^n$ ,  $n = 1-4$ . The sharp kinetic energy distributions of the H atoms allow us to extract rovibrational  $\text{NH}_2(\tilde{\text{X}}, N \approx K_a \nu_2 = 0-4)$  and  $\text{NH}_2(\tilde{\text{A}}, N \approx K_a \nu_2 = 0-1)$  populations and  $\text{NH}_2 \tilde{\text{A}}/\tilde{\text{X}}$  branching ratios depending on the excitation energy. Direct measurement of the dissociation anisotropy provides the key to draw a picture of the process in terms of a roaming-like mechanism. The paper is organized as follows: in Section 2 the experimental approach is presented. In Sections 3 and 4 the most relevant experimental results are presented and discussed, respectively, and, finally, Section 5 is dedicated to present the most important conclusions of the work.

## 2 Experimental

The main characteristics of the experimental setup have been described in detail previously and thus a brief account of the standard procedure employed in this work will be given here.<sup>13</sup> The  $\text{H}^+$  images have been obtained in the single-field configuration of our VMI apparatus.<sup>14,15</sup> The whole experiment runs at a repetition rate of 10 Hz. A 0.5% mixture of  $\text{NH}_3$  and He with a stagnation pressure of 2 bar is expanded *via* a pulsed nozzle (General Valve Series 9, 0.5 mm diameter orifice) into a vacuum. The pulsed valve was mounted so that it was possible to adjust, from outside the reaction chamber without breaking the vacuum, the distance from the valve orifice to the skimmer and the aperture conditions of the valve, while the mass spectrum was monitored *in situ*, to avoid cluster formation. The gas pulse passes through a skimmer (Beam Dynamics, Standard Model 2, 0.5 mm diameter orifice) and reaches the ionization chamber, where the molecular beam is intersected, in the middle of the electrical plates of a time-of-flight mass spectrometer, at right angles by the photolysis (1 mJ per pulse) and probe (12 mJ per pulse) laser pulses, which are focused ( $f = 25$  cm) and counter propagated to each other. To generate radiation between 216 and 199 nm, a sum-frequency mixing nonlinear crystal is used to combine the fundamental and second harmonic radiation of a Nd:YAG pumped dye laser. The excitation wavelengths generated were 216.42, 212.78, 208.49, 204.60 and 200.75 nm, respectively, for the vibronic transitions  $0_0^0$ ,  $2_0^1$ ,  $2_0^2$ ,  $2_0^3$  and  $2_0^4$ , as measured using a wavelength meter (Wavemaster Coherent). The produced H atoms are ionized 10 ns later using the  $2p(^2P_{1/2}) \leftarrow 1s(^2S_{1/2}) (3 + 1)$  REMPI scheme at 364.8 nm with a second Nd:YAG pumped dye laser. Although the efficiency of the three-photon transition is substantially smaller than that of the two-photon of the commonly used  $(2 + 1)$  scheme at 243.2 nm, the linewidth of the former is sufficiently broad to cover the Doppler-broadened speed distribution of the H-atom products without the need for scanning the probe wavelength.<sup>16</sup>

The generated  $\text{H}^+$  ions are accelerated by an electric potential of 3.5–5 kV applied to the repeller plate through a

field-free TOF region before hitting impedance matched micro-channel plates (MCP) (Chevron configuration, 40 mm diameter). The MCPs can be gated with a high voltage pulse to allow only the ions of interest to be detected. The resulting electron avalanche strikes a phosphor screen (P47), thereby creating the ion image, which is recorded using a CCD camera (SONY 1024 × 768 pixel) controlled by National Instruments (NI) LabView 7.1 and IMAQ VISION software. The final image is obtained as the sum of around 20 000–100 000 laser shots, depending on the quality of the signal. The  $H^+$  VMI images are quadrant-symmetrized prior to extracting the kinetic energy and angular distributions.  $H^+$  ion images are Abel inverted using the polar basis set expansion (pBASEX) method.<sup>17</sup>

Independent velocity-radius calibration of the apparatus is done by measuring resonantly ionized  $CH_3(\nu = 0)$  fragments produced after the photodissociation of  $CH_3I$  at 333.45 nm (one color pump-probe experiment) at different repeller potentials, taking advantage of the well known kinetic energy release of the  $I(^2P_{3/2})$  yielding channel at this photolysis wavelength. In some cases, self-calibration using the well known  $NH_2(\tilde{X})$  rovibrational energy levels is also carried out.

### 3 Results

Fig. 2 shows a series of Abel inverted velocity map images corresponding to  $H(^2S)$  atoms produced in the photodissociation of ammonia molecules after excitation to the first five lines of the  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$  transition,  $0_0^0$  and  $2_n^2$ ,  $n = 1-4$ . The series of rings which constitute the images shows, as a single qualitative pattern, a considerable intensity bias towards the centre of the image. The maximum radius (image size) is similar in all the cases. The apparent bigger size of the  $0_0^0$  and  $2_0^2$  images is due to a partial recovering of the intensity drop towards the outer region. The anisotropy of the rings is, in general, slightly perpendicular, *i.e.* the intensity is depleted at the poles of the images. A significant exception to this trend is the inner ring of the  $2_0^4$  image, which clearly shows a parallel character.

Angular integration of the images depicted in Fig. 2 yields the kinetic energy distributions (KEDs) shown in Fig. 3–5. The

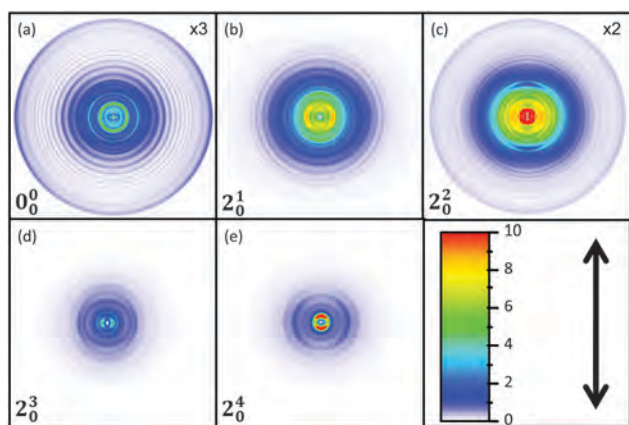


Fig. 2 Abel inverted (pBasex) velocity map images of the  $H(^2S)$  atoms produced in the photodissociation of ammonia after excitation to the  $0_0^0$  (a),  $2_1^0$  (b),  $2_2^0$  (c),  $2_3^0$  (d) and  $2_4^0$  (e) transitions.

rings appearing in the images transform into well-defined peaks in the corresponding KED (black curves). The observed intensity propensity is accurately reproduced in the kinetic energy profile. The central part of the images corresponds to the low kinetic energy region and shows in all cases the highest probability. For the  $0_0^0$  and  $2_0^2$  transitions, an additional unstructured maximum

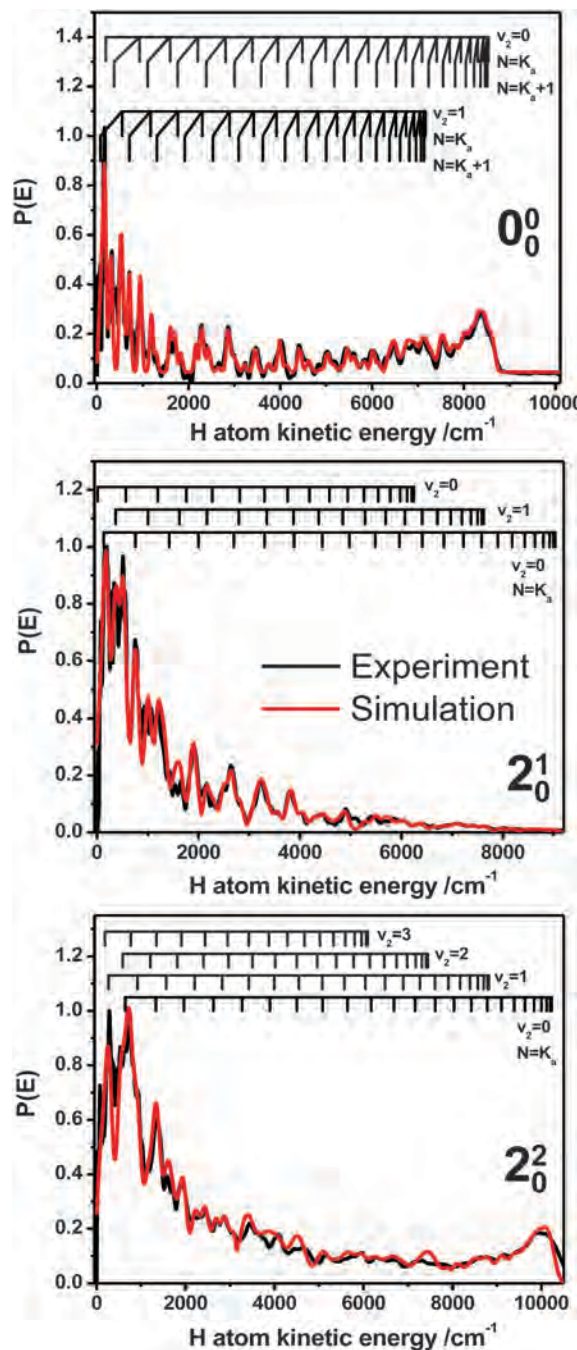


Fig. 3 Kinetic energy distributions of the H-atom produced in the dissociation of  $NH_3$  after the  $0_0^0$  (top),  $2_1^0$  (middle) and  $2_2^0$  (bottom) excitations (black curve). The overlapped red curve represents the simulation employed to extract the rovibrational populations. The combs point to the H-atom kinetic energy at which a given  $H + NH_2(\nu_2, N, K_a)$  product pair should appear.

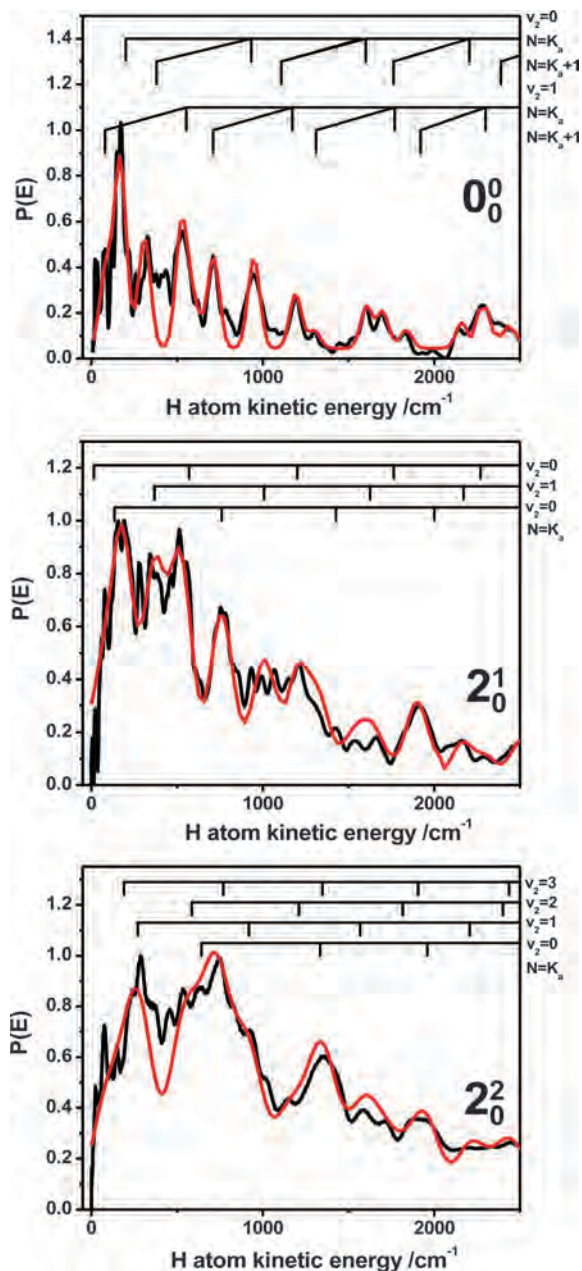


Fig. 4 Same as Fig. 3 but with the kinetic energy axis expanded to the region between 0 and 2500  $\text{cm}^{-1}$ .

at the high energy edge mirrors the intense external rings of the corresponding images. The  $2_0^4$  distribution is strikingly dominated by an intense feature, which corresponds to the low-recoiled parallel ring of Fig. 2(e). In a recent femtosecond time-resolved experiment of ammonia restricted to the  $2_0^4$  transition, Stavros and coworkers showed a remarkably similar H-atom distribution which includes a low-recoiled peak that was exclusively assigned to the formation of  $\text{NH}_2(\tilde{A})$  products.<sup>12</sup> The peak intensity of the  $\text{NH}_2(\tilde{A})$  feature reported in that work is, however, similar to that of the nearby  $\text{NH}_2(\tilde{X})$  distribution, in strong contrast with the present case, where the intensity of the sharp peak is much larger than the intensity of the rest of the KED, clearly dominating the

distribution. This fact can be explained by the broadband character of the femtosecond laser pulses employed in the work by Stavros and coworkers.

The internal energy content of the  $\text{NH}_2$  co-fragment in the form of population distributions between the different rotational and vibrational degrees of freedom has been extracted from the H-atom KEDs depicted in Fig. 3–5 from a fit of the experimental data to a phenomenological model. In a similar way to that described by Biesner and coworkers,<sup>3</sup> each  $\text{NH}_2$  rovibrational eigenvalue has been represented by a Gaussian function in the H-atom KED considering energy conservation. During the least-squares fitting procedure, the areas of the Gaussian functions have been optimized using two adjustable parameters, the individual heights, which were left to evolve freely, and the full-width-half-maximum (FWHM) of the Gaussian function. The inverse energy dependence of the experimental resolution on the translational energy distribution has been simulated using three different Gaussian function widths, each of them for a different energetic region – high, medium and low – of the KEDs. The rovibrational eigenvalues have been obtained from the high resolution work of Ashfold and coworkers.<sup>3,4</sup> For the simulation of the  $0_0^0$  distribution, four sets of  $\text{NH}_2(\tilde{X})$  rovibrational states have been used:  $\nu_2 = 0, N = K_a$ ;  $\nu_2 = 0, N = K_a + 1$ ;  $\nu_2 = 1, N = K_a$  and  $\nu_2 = 1, N = K_a + 1$ . For the  $2_0^1$  distribution, the rotational states are reduced to  $N = K_a$  but the  $\nu_2 = 0, \nu_2 = 1$  and  $\nu_2 = 2$  vibrational levels have been used. The vibrational states employed, including the corresponding  $N = K_a$  series, have been increased for the following transitions in one quanta for each step up to a maximum of  $\nu_2 = 4$ .<sup>3,12</sup> One of the most important results of the present work refers to Fig. 5, which shows the KEDs corresponding to the  $2_0^3$  and  $2_0^4$  transitions. In both cases, rovibrational eigenstates of the  $\text{NH}_2(\tilde{A})$  electronic state have been needed to reproduce accurately the kinetic energy distributions. The obtained simulations are compared in Fig. 3–5 (red curves) to the experimental distributions.

The population analysis presented here is an extension of the original work of Ashfold and coworkers to the  $2_0^n$  transitions for  $n = 2$  to 4.<sup>3</sup> With the agreement found for the  $0_0^0$  and  $2_0^1$  transitions we build confidence to extract qualitative and quantitative conclusions – such as the  $\text{NH}_2(\tilde{A}/\tilde{X})$  electronic branching ratios – from the new set of data. The original analysis bore, however, a structural drawback which must be taken into consideration. As the authors of ref. 3 state, the 1:1 correlation between the  $\text{H}^+$  ion signal measured at any given kinetic energy and the population of the  $\text{NH}_2$  fragments formed with the corresponding internal energy is satisfied for all but the very slowest H atoms, resulting in an overestimation of the energy appearing in product translation. In other words, vibrational levels with  $\nu_2 \geq 4$  might be considered for the higher transitions, which would affect the population ratios of the low energy part of the distributions.

Bearing this in mind, the  $\text{NH}_2$  rovibrational populations derived from the fits are depicted in Fig. 6 and 7. The results for the  $0_0^0$  and  $2_0^1$  transitions are in good agreement with those published in ref. 4. To our knowledge, no estimation of the  $\text{NH}_2$  fragment rovibrational populations has been published for  $2_0^n$  transitions with  $n > 1$ . The plotted values correspond to partial

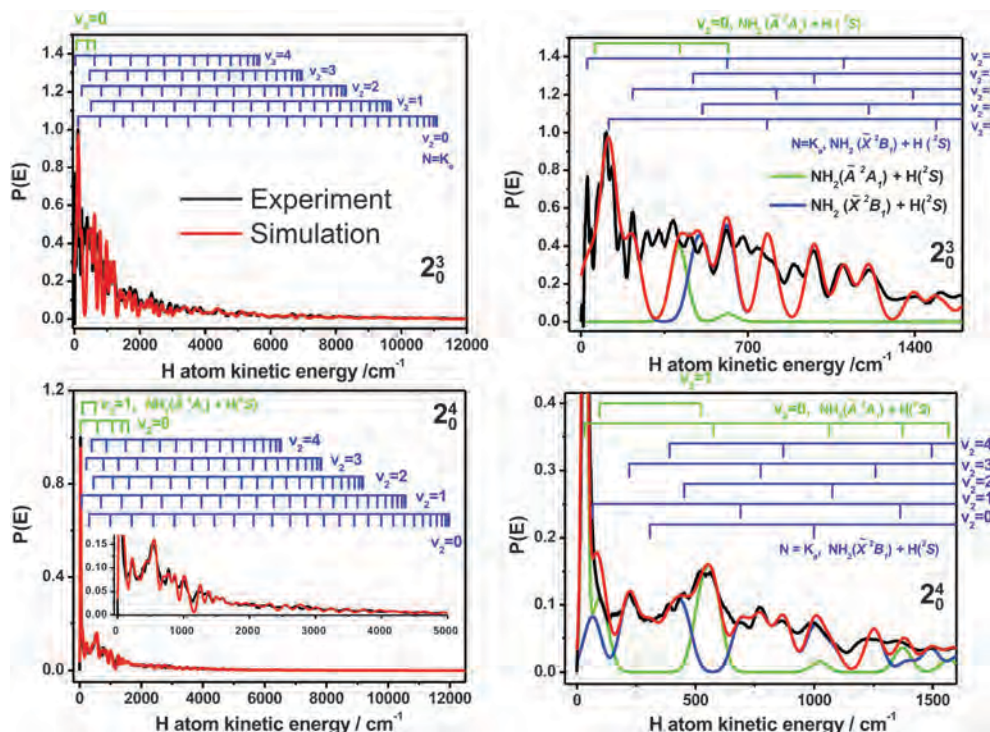


Fig. 5 Kinetic energy distributions of the H-atom produced in the photodissociation of  $\text{NH}_3$  after the  $2_0^3$  (top) and  $2_0^4$  (bottom) excitations (black curves). The KED corresponding to the  $2_0^4$  excitation is dominated by a low-recoil, intense feature, assigned to  $\text{NH}_2(\tilde{A})$  fragments. For comparison purposes, in the inset the vertical scale has been increased to reproduce the  $\text{NH}_2(\tilde{X})$  distribution profile. The overlapped red curve represents the simulation employed to extract the rovibrational populations and electronic branching ratios, and the blue and green curves the simulated independent contributions of the  $\text{NH}_2(\tilde{X})$  and  $\text{NH}_2(\tilde{A})$  states. The combs point to the H-atom kinetic energy at which a given  $\text{H} + \text{NH}_2(\nu_2, N, K_a)$  product pair should appear. The right panels zoom in on the low kinetic energy part of the distributions.

populations normalized to the total electronic and rovibrational population. The  $\text{NH}_2 \tilde{A}/\tilde{X}$  electronic branching ratio is defined as:

$$\Phi^* = \frac{[\text{NH}_2(\tilde{A})]}{[\text{NH}_2(\tilde{X})] + [\text{NH}_2(\tilde{A})]} \quad (1)$$

As shown in Fig. 7, electronic branching ratios of  $0.06 \pm 0.02$  and  $0.35 \pm 0.02$  are obtained for the  $2_0^3$  and  $2_0^4$  transitions, respectively. While in the  $2_0^4$  distribution the  $\text{NH}_2(\tilde{A})$  peak appears isolated at the low energetic region, for the  $2_0^3$  transition the features attributed to  $\text{NH}_2(\tilde{A})$  overlap with high rovibrational states of the  $\text{NH}_2(\tilde{X})$  distribution. As a consequence, the corresponding relative propensity of  $\text{NH}_2(\tilde{A})$  of  $\sim 6\%$  must be considered as a lower limit for the  $2_0^3$  excitation. The branching ratio found for the  $2_0^4$  transition is somewhat larger than that estimated by Ashfold and co-workers<sup>18</sup> and recent theoretical calculations by Ma *et al.*<sup>19</sup>

Despite the amount of literature related to the photodissociation dynamics of the  $\text{NH}_3 \tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$  system, little work has been devoted to the study of the dissociation anisotropy. Ashfold and coworkers have published the single detailed analysis up to date, in which the anisotropy parameter  $\beta$  was extracted from the  $\text{NH}_2(\nu_2, N, K_a)$  populations for the  $0_0^0$  and  $2_0^0$  transitions.<sup>4</sup> As mentioned above, unambiguous estimation of the  $\text{NH}_2$  rovibrational populations is only possible for the two lower transitions. Only averaged  $\beta$  values have been published for  $\nu_2 = 4$ .<sup>10,12</sup>

The VMI approach for the extraction of the dissociation anisotropy – and the photofragment polarization parameters, in general – does not involve any previous knowledge on the energy partitioning, as it was the case in the work reported by Ashfold and coworkers using H Rydberg atom photofragment translational spectroscopy.<sup>4</sup> In the present case, the images shown in Fig. 2 were radially integrated pixel-by-pixel using homemade software, and the resulting angular distributions were fitted to the commonly used equation:<sup>20</sup>

$$I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta P_2 \cos \theta] \quad (2)$$

where  $\theta$  is the angle between the photofragment recoil direction and the photolysis polarization direction,  $\sigma$  is the absorption cross section (since the experimental setup has not been calibrated for total intensities, the  $\sigma/4\pi$  quotient has been treated as a normalization fitting parameter), and  $P_2$  is the 2nd-order Legendre polynomial. The fit produces a set of speed-dependent  $\beta$  parameters, with small error considering the high signal-to-noise ratio of the images, which are plotted in Fig. 8 and 9 together with the corresponding H-atom speed distribution obtained by angular integration of the images.

The measured  $\beta$  parameters average to negative values in all cases, and show a mildly increasing tendency towards the low-velocity part of the distributions, the range of values spanned depending on every particular transition. For the  $0_0^0$

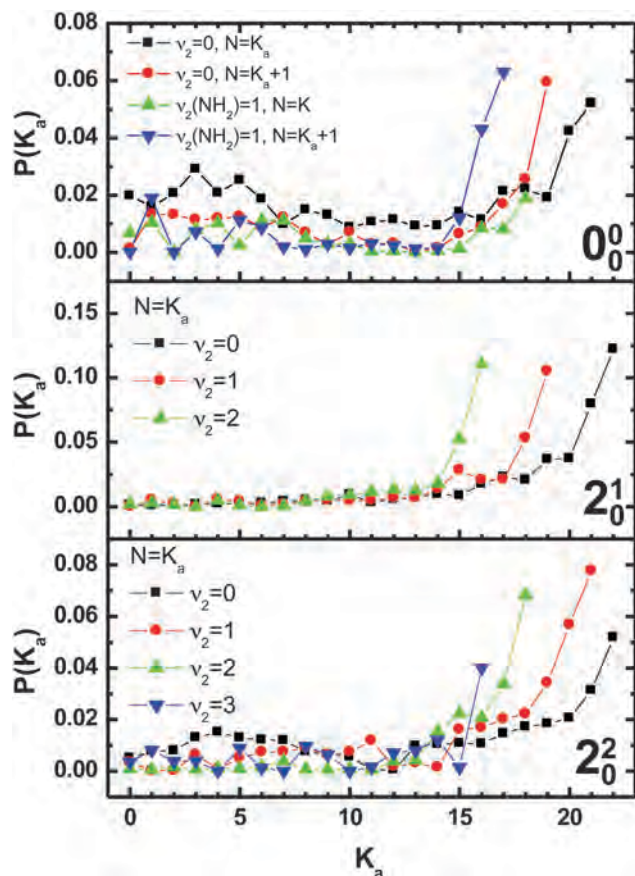


Fig. 6  $\text{NH}_2(\tilde{X})$  rovibrational populations extracted from the simulation shown in Fig. 3 and 4 (see the text for details). Upper panel,  $0_0^0$  transition; middle panel,  $2_1^0$  transition; lower panel,  $2_2^0$  transition.

transition (Fig. 8, top panel), the  $\beta$  values decrease monotonously from  $\beta = 0$  to  $\approx -0.5$  as the H-atom velocity increases. The more oscillating  $2_1^0$   $\beta$  distribution (Fig. 8, middle panel) presents a smaller overall slope and averages to  $\beta \approx 0$  below  $1/3$  of the maximum atom speed. The  $2_2^0$  transition (Fig. 8, bottom panel) displays a nearly constant anisotropy of  $\beta \approx -0.3$  through all the H-atom speed range. The situation changes again for the  $2_3^0$  transition (Fig. 9, top panel), which shows an oscillating, rather isotropic distribution. The  $2_4^0$   $\beta$  distribution (Fig. 9, bottom panel) resembles considerably that of the  $2_2^0$  transition, with a significant difference at the low-speed part, where the anisotropy parameter increases abruptly up to  $+0.5$ . As shown in the figure, the anisotropy change coincides with the intense feature associated solely with the  $\text{NH}_2(\tilde{A}) + \text{H}(\text{S})$  adiabatic dissociation channel.

## 4 Discussion

The H-atom kinetic energy distributions shown in Fig. 3–5 reflect the geometry evolution of  $\text{NH}_3$  during the excitation–dissociation process. In summary, a high content of internal excitation – predominantly rotational – is observed in all cases, while for the  $0_0^0$  and  $2_2^0$  transitions an additional significant propensity for low rotational states is found. The  $\text{NH}_3(\tilde{A}, \nu=0)$  wavefunction possesses a maximum at planar ( $\theta = 0^\circ$ ,  $D_{3h}$ )

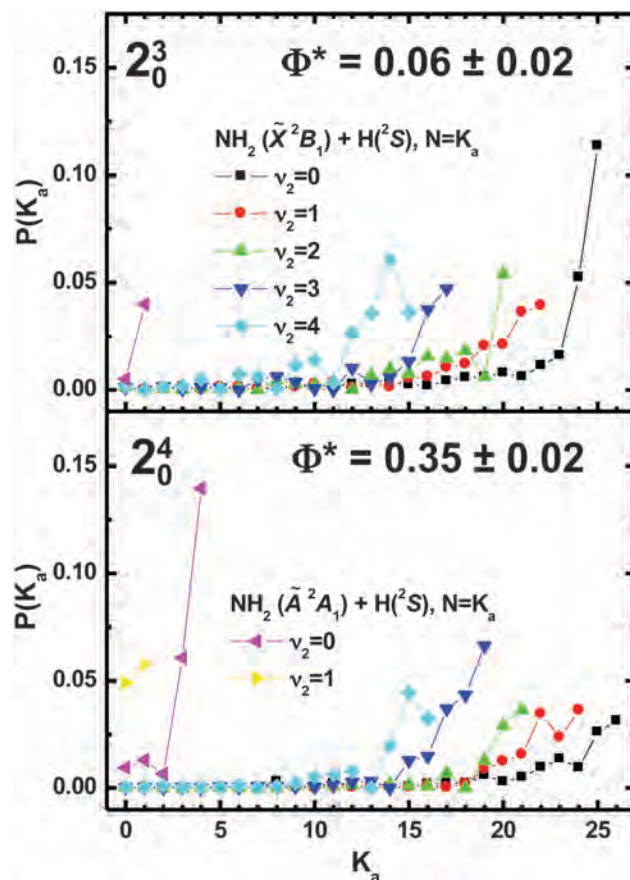


Fig. 7  $\text{NH}_2(\tilde{X}, \tilde{A})$  rovibrational populations extracted from the simulation shown in Fig. 5 (see text for details). Upper panel,  $2_3^0$  transition; lower panel,  $2_4^0$  transition. The  $\Phi^* = [\text{NH}_2(\tilde{A})]/([\text{NH}_2(\tilde{X})] + [\text{NH}_2(\tilde{A})])$  electronic branching ratios, extracted as well from the simulations, are indicated in the figure.

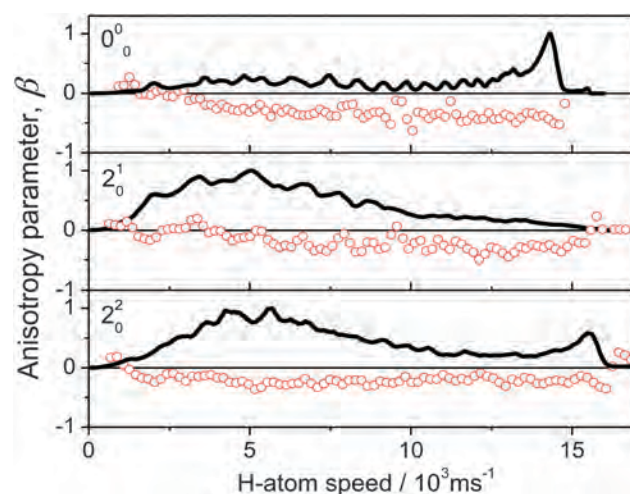


Fig. 8 Speed-dependent anisotropy parameters for the the  $0_0^0$ ,  $2_1^0$  and  $2_2^0$  transitions. The black line represents the corresponding H-atom speed distribution. Given the high signal-to-noise ratio of the images, the extracted speed-dependent anisotropy parameters have error bars about the size of the symbols in the figure.

configurations. Dissociation through the  $C_{2v}$  conical intersection (CI) after  $0_0^0$  excitation involves, therefore, negligible geometry

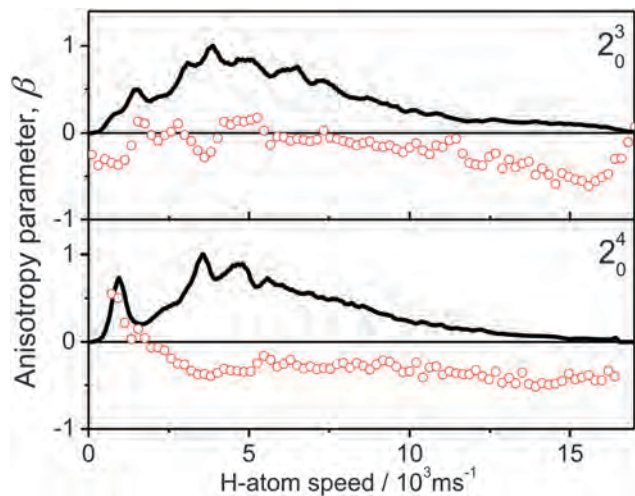


Fig. 9 Speed-dependent anisotropy parameters for the the  $2_0^3$  and  $2_0^4$  transitions. The black line represents the corresponding H-atom speed distribution. Given the high signal-to-noise ratio of the images, the extracted speed-dependent anisotropy parameters have error bars about the size of the symbols in the figure. The change in the anisotropy value for  $\sim -0.3$  to  $\sim 0.5$  coincides with the intense feature associated with  $\text{NH}_2(\tilde{\text{A}})$  fragments.

change and the resulting  $\text{NH}_2$  fragment will possess little internal energy (high-kinetic energy region of the H-atom KEDs). Furthermore, since at planar configurations the  $\text{NH}_3(\tilde{\text{A}})$  state correlates with the  $\text{NH}_2(\tilde{\text{X}})$  ground state, the CI acts as a dissociation funnel where the angular coordinates are “frozen” in a quasi-pure radial H– $\text{NH}_2$  coordinate potential energy surface (PES).<sup>4</sup> The same behavior is expected for those transitions with an even number of quanta in the  $\nu_2$  mode, although intramolecular vibrational redistribution (IVR) enabled by the increasing number of modes reduces the probability of a pure radial adiabatic dissociation.<sup>3,11</sup>

Several sources have been proposed for the high internal energy content of the  $\text{NH}_2(\tilde{\text{X}})$  fragment. The odd  $2_0^1$  and  $2_0^3$  wavefunctions show a node at planar configurations ( $\theta = 0^\circ$ ), preventing direct dissociation. Rotational excitation (low-kinetic energy region of the H-atom KEDs) originates from the rotational torque applied to the recoiling fragments imposed by the symmetry change at the CI. In addition, at non-planar geometries, the CI becomes an avoiding crossing generating a potential well in the excited state. Those molecules trapped in the well would travel through regions of the  $\tilde{\text{A}}$  state far from the crossing before dissociating into ground state  $\text{NH}_2(\tilde{\text{X}})$ , in a fashion highly reminiscent to that of a roaming mechanism. The  $\text{NH}_2$  fragments resulting from such dissociation would possess a high degree of vibrational excitation.<sup>21</sup>

Due to the increase of IVR, the alternation between the even and odd transitions should vanish as the vibrational excitation of the  $\text{NH}_3(\tilde{\text{A}})$  is increased. However, the present anisotropy measurements suggest otherwise, and the even–odd alternation is still observed for  $\nu_2 \geq 3$ . Looking at H-atom kinetic energies in the KEDs correlating with highly rotationally excited  $\text{NH}_2(\tilde{\text{X}})$  products, the dissociation anisotropy is clearly perpendicular for the even transitions and nearly isotropic for the odd transitions.

The perpendicular nature of the dissociation process becomes apparent in the high energy region of the  $0_0^0$  KEDs, where a value of  $\beta \simeq -0.5$  is obtained. As discussed above, the mechanism responsible for the formation of those products resembles that of a direct adiabatic dissociation through a repulsive surface. On the other hand, the anisotropy of the isolated  $\text{NH}_2(\tilde{\text{A}})$  feature observed for the  $2_0^4$  transition is clearly parallel with an anisotropy parameter  $\beta \sim 0.5$  (see Fig. 9). Finally, the  $\text{NH}_2$  fragments produced after the  $2_0^1$  and  $2_0^3$  transitions present nearly isotropic distributions. Putting all these facts together, we can picture a global mechanism, which resembles that of the roaming atom.<sup>21</sup>

The roaming mechanism, as first reported by Suits and coworkers, constituted a rarity in the field of molecular photodissociation.<sup>21</sup> In their work, the dissociation of formaldehyde was characterized by three different dynamics. In addition to the known radical and molecular channels – the former yielding H atoms and HCO radicals, the later  $\text{H}_2$  and CO molecules – unusual CO and  $\text{H}_2$  rovibrational distributions indicated a pathway that did not involve a conventional transition state (TS) in the potential energy surface. In the roaming mechanism, after the H–COOH bond elongation, the departing H-atom would roam around the HCO co-product. Without the necessary energy to perform a full dissociation, the combined motions of rotation, vibration and roaming finally result in molecular products instead of the radical pair. Such a picture has been evolving during the last decade, as the number of systems to show roaming dynamics was increasing. The photodissociation of acetaldehyde ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) has been shown to happen, in a certain extent, through roaming, where the light hydrogen atom was substituted by a heavier methyl group,<sup>22,23</sup> the NO yield anomaly in the photodissociation of nitrobenzene ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_2$ ) was explained through a roaming-mediated isomerization step to phenyl nitrite, which subsequently decomposes to  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$  and NO.<sup>24</sup> Many more examples have been studied theoretically, although the experimental studies remain one step behind, because probe strategies that can isolate *roaming signatures* are much more difficult to achieve or show convincingly. As a general feature, the *roaming signature* consists of an abnormal energy partitioning of the available energy among the DOF of a fraction of fragments produced in the lower (energetic) channel.<sup>25</sup> These fragments were intended to be produced by the higher (energetic) channel, but the combination of threshold energetic conditions and a potential well (which plays the role of the TS in the original version of roaming dynamics) results in a transfer of population to the lower channel.<sup>25</sup> The parallelism with the photodissociation of the  $\tilde{\text{A}}$  state of ammonia described above is evident. The  $\text{NH}_2(\tilde{\text{X}}, \nu = 0, N) + \text{H}(^2\text{S})$  channel for low  $N$  values and the  $\text{NH}_2(\tilde{\text{A}}) + \text{H}(^2\text{S})$  channel observed for the  $0_0^0$  and  $2_0^4$  transitions, respectively, constitute the lower and higher energetic channels mentioned above; the  $\text{NH}_2(\tilde{\text{X}})$  internal energy distributions of the  $2_0^1$  and  $2_0^3$  transitions constitute the *roaming signature*. As discussed above, the node at planar geometry of the  $\text{NH}_3(\tilde{\text{A}}, \nu_2 = 1, 3)$  wavefunctions prevents direct dissociation through the CI, but the molecules do not possess enough energy to dissociate into the  $\text{NH}_2(\tilde{\text{A}})$  asymptote ( $2_0^2$  transition) or they are just at threshold ( $2_0^3$  transition). Therefore, these channels represent the frustrated higher energetic dissociation channel.<sup>25</sup>

Furthermore, the roaming products must possess a certain energy close to the upper dissociation asymptote, which is called the *roaming window*. The isotropic  $\beta$  distributions observed for the  $2_0^1$  and  $2_0^3$  transitions are a straightforward consequence of the mixture nature – parallel and perpendicular – of the photodissociation process. Due to the difference in the respective available energies, the fraction of molecules within the *roaming window* for the  $2_0^3$  excitation is larger than for the  $2_0^1$  case. As a result, the  $\beta$  distribution reaches a value  $\sim 0$  at smaller internal energies for the  $2_0^3$  transition.

The extension of the former conclusion to the high rotational states of  $\text{NH}_2(\tilde{X})$  arising from the even transitions is, however, not possible. Clearly, the  $2_0^2$  and  $2_0^4$   $\beta$  distributions are characterized by a perpendicular anisotropy of  $\sim -0.3$ , which does not vary with the degree of internal excitation of the  $\text{NH}_2(\tilde{X})$  fragment. The funneling through the CI is still effective in these cases – the excited molecules do not roam around the CI – in spite of the IVR.

## 5 Conclusions

The photodissociation dynamics of ammonia in the first electronic excited state has been investigated through VMI detection of the produced  $\text{H}(\tilde{S})$  atoms. The kinetic energy distributions reflect the energy partitioning of the available energy among the  $\text{NH}_2$  degrees-of-freedom. In agreement with previous literature, the H-atom KEDs are compatible with  $\text{NH}_2(\tilde{X})$  fragments preferentially produced with high rotational excitation although a certain propensity for  $\text{NH}_2(\tilde{X})$  in low rotational states is observed for the  $0_0^0$  and  $2_0^2$  transitions. An empirical simulation has been performed to extract rovibrational populations, assuming that the fragments are produced in  $N \approx K_a$  rotational states and with increasing vibrational excitation up to  $\nu_2 = 4$ . The agreement found with previous data for the  $0_0^0$  and  $2_0^1$  transitions provides a high degree of confidence for the  $2_0^2$ ,  $2_0^3$  and  $2_0^4$   $\text{NH}_2(\tilde{X}, \nu_2, N)$  populations, for which there were no reported values.

A very intense feature is observed for the  $2_0^4$  transition, which has been associated with the production of rotationally excited  $\text{NH}_2(\tilde{A})$  products. The population analysis reported a  $\text{NH}_2(\tilde{A})$  relative propensity of 8% and 35% for the  $2_0^3$  and  $2_0^4$  transitions, respectively.

The direct measurement of speed-dependent anisotropy parameters allows us to draw a picture of the dissociation dynamics in terms of a roaming-like mechanism.

## Acknowledgements

J.D.R. and M.G.G. acknowledge financial support from MICINN (Spain) through FPI and “Programa de Técnicos de Apoyo a Infraestructuras” fellowships, respectively. L.R.-L. thank MICINN for a postdoctoral contract through the Consolider program “Science and Applications of Ultrafast Ultraintense Lasers”, Grant No. CSD2007-00013. This work has been financed by the Spanish MICINN and MINECO through Grant Nos. CTQ2008-02578, CTQ2012-37404-C02-01 and CSD2007-00013. The facilities provided by the Centro de Asistencia a la Investigación de Láseres Ultrarrápidos (UCM) are gratefully acknowledged.

## References

- 1 M. I. McCarthy, P. Rosmus, H.-J. Werner, P. Botschwina and V. Vaida, *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**, 6693.
- 2 J. Biesner, L. Schnieder, G. Ahlers, X. Xie, K. H. Welge, M. N. R. Ashfold and R. N. Dixon, *J. Chem. Phys.*, 1988, **88**, 3607.
- 3 J. Biesner, L. Schnieder, G. Ahlers, X. Xie, K. H. Welge, M. N. R. Ashfold and R. N. Dixon, *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**, 2901.
- 4 D. H. Mordaunt, M. N. R. Ashfold and R. N. Dixon, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 6460.
- 5 H. J. Krautwald, L. Schnieder, K. H. Welge and M. N. R. Ashfold, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1986, **82**, 99.
- 6 S. H. S. Wilson, M. N. R. Ashfold and R. N. Dixon, *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**, 7538.
- 7 D. H. Mordaunt, R. N. Dixon and M. N. R. Ashfold, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 6472.
- 8 M. L. Hause, Y. H. Yoon and F. F. Crim, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 174309.
- 9 A. Bach, J. M. Hutchison, R. J. Holiday and F. F. Crim, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 9315.
- 10 K. L. Wells, G. Perriam and V. G. Stavros, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 074308.
- 11 N. L. Evans, H. Yu, G. M. Roberts, G. Stavros and S. Ullrich, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 10401.
- 12 A. S. Chatterly, G. M. Roberts and V. G. Stavros, *J. Chem. Phys.*, 2013, **139**, 034318.
- 13 L. Rubio-Lago, A. Garca-Vela, A. Arregui, G. A. Amaral and L. Bañares, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 174309.
- 14 V. Papadakis and T. Kitsopoulos, *Rev. Sci. Instrum.*, 2006, **77**, 083101.
- 15 L. Rubio-Lago, G. A. Amaral, A. N. Oldani, J. D. Rodriguez, M. G. González, G. A. Pino and L. Bañares, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 1082.
- 16 R. Toomes, P. Samartzis, T. Rakitzis and T. Kitsopoulos, *Chem. Phys.*, 2004, **301**, 209.
- 17 G. A. Garca, L. Nahon and I. Powis, *Rev. Sci. Instrum.*, 2004, **75**, 4989.
- 18 J. Biesner, L. Schnieder, G. Ahlers, X. Xie, K. H. Welge, M. N. R. Ashfold and R. N. Dixon, *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**, 2901.
- 19 J. Ma, X. Zhu, H. Guo and D. R. Yarkony, *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 22A541.
- 20 R. N. Zare, *Angular Momentum: Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*, Wiley, New York, 1998.
- 21 D. Townsend, S. A. Lahankar, S. K. Lee, S. D. Chambreau, A. G. Suits, X. Zhang, J. Rheinecker, L. B. Harding and J. M. Bowman, *Science*, 2004, **306**, 1158.
- 22 P. L. Houston and S. H. Kable, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2006, **103**, 16079.
- 23 L. Rubio-Lago, G. A. Amaral, A. Arregui, J. G. Izquierdo, F. Wang, D. Zaouris, T. N. Kitsopoulos and L. Bañares, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 6123.
- 24 M. L. Hause, N. Herath, R. Zhu, M. C. Lin and A. G. Suits, *Nat. Chem.*, 2011, **3**, 932.
- 25 J. M. Bowman and A. G. Suits, *Phys. Today*, 2011, **64**, 33.

## 4.6 Bibliografía

- [1] Y. Cheng, J.S. Baskin, A. H. Zewail, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **103**, 10570 (2006)
- [2] J. Cerny, P. Hobza, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **9**, 5291 (2007)
- [3] K. Muller-Dethlefs, P. Hobza, *Chemical Reviews* **100**, 143 (2000)
- [4] A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Deodonder-Lardeux, C. Jouvet, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **4**, 1093 (2002)
- [5] M.R.N. Ashfold, B. Cronin, A.L. Devine, R. N. Dixon, M. G. D. Dix, *Science* **312**, 1637 (2006)
- [6] M. G. D. Dix, A.L. Devine, B. Cronin, R. N. Dixon, M.R.N. Ashfold, *Journal of Chemical Physics*, **125**, 133318 (2006)
- [7] R. Knochenmus, I. Fischer, *Int. J. Mass Spectrom.* **220**, 343 (2002)
- [8] O. David, C. Deonder-Lardeux, C. Jouvet, *International Reviews in Physical Chemistry* **21**, 449 (2002)
- [9] G. Pino, C. Dedonder-Lardeux, G. Gregoire, C. Jouvet, S. Martrenchard and D. Solgadi, *J. Chem. Phys.* **111**, 10747 (1999)
- [10] G. Pino, G. Gregoire, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet, S. Martrenchard and D. Solgadi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 893 (2000)
- [11] O. David, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet, H. Kang, S. Martrenchard, T. Ebata and A. L. Sobolewski, *J. Chem. Phys* **120**, 0101 (2004)
- [12] Michael N. R. Ashfold, Graeme A. King, Daniel Murdock, Michael G. D. Nix, Thomas A. A. Olivera, Alan G. Sagea, *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 1218 (2010)
- [13] J. Biesner, L. Schnieder, G. Ahlers, X. Xie, K. H. Welge, M. N. R. Ashfold and R. N. Dixon, *J. Chem. Phys.*, **88**, 3607 (1988).
- [14] J. Biesner, L. Schnieder, G. Ahlers, X. Xie, K. H. Welge, M. N. R. Ashfold and R. N. Dixon, *J. Chem. Phys.*, **91**, 2901(1989).

# Capítulo 5

## CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES

En esta Tesis Doctoral se ha abordado el estudio la fotoquímica y fotofísica de agregados de van der Waals o *clusters* formados por cromóforos similares a los que forman las bases de ADN y moléculas de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ). Los sistemas estudiados han sido  $\text{PhH}(\text{NH}_3)_n$  y  $\text{PyH}(\text{NH}_3)_n$ , con  $n=2-6$ , donde PhH y PyH se refieren a las moléculas de fenol y pirrol, respectivamente. Para este estudio se ha empleado una metodología experimental consistente en la generación de haces moleculares y detección de imágenes de partículas cargadas (iones) en configuración de cartografía de velocidades. Se han empleado esquemas bombeo (fotodisociación) y sonda (ionización) con láseres de nanosegundos.

Las **conclusiones generales** más importantes son:

- En lo referente al desarrollo instrumental se ha puesto a punto un dispositivo para la generación de pulsos laser de nanosegundos con longitudes de onda comprendidas entre 214 y 199 nm (1mJ/pulso). Dicho dispositivo consta de un cristal no lineal a través del cual se produce suma de frecuencias combinando la radiación fundamental y el segundo armónico de un láser de colorantes (Sirah Cobra-Stretch) bombeado por un láser Nd:YAG (Quanta Ray Pro 230).
- Dado lo críticas que son las condiciones de expansión supersónica de la mezcla de gases cromóforo-disolvente para la formación de *clusters*, se ha diseñado una nueva disposición de la válvula pulsada (General Valve serie 9) en la cámara de expansión de la máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones. Con esta variación del sistema experimental se pueden ajustar condiciones de la válvula desde fuera de la cámara de expansión sin necesidad de romper el vacío. Pueden modificarse las condiciones de apertura de la misma y la distancia entre el orificio de salida de la válvula y el *skimmer* al mismo tiempo que se monitoriza la señal objeto de estudio, lo que permite encontrar las condiciones óptimas del haz molecular para que tenga lugar la microsolvatación.

- Se ha llevado a cabo el estudio de la dinámica de fotodisociación de los *clusters* de pirrol-amoniaco,  $\text{PyH}(\text{NH}_3)_n$  con  $n=2-5$ , a longitudes de onda en el intervalo de 236 a 199 nm, mediante la ionización no resonante de los productos  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$ . Dada la energía cinética que se observa en las imágenes de los fotoproductos se puede afirmar que el proceso de transferencia de hidrógeno en el estado excitado (ESHT) se lleva a cabo a través de un mecanismo impulsivo. El átomo de hidrógeno producido después de la disociación del enlace N-H colisiona con el solvatante  $(\text{NH}_3)_n$  dando lugar a la formación de los complejos  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$ . La estructura que presentan las distribuciones de energía cinética de los fotoproductos tiene su origen en la distribución de velocidades del átomo de hidrógeno eyectado, que contiene información acerca de la actividad vibracional del radical pirrolil, y esta no se pierde en la colisión con el *cluster*  $(\text{NH}_3)_n$ . Esta interpretación está en total desacuerdo con la defendida por David y colaboradores [1]. Además, se concluye que la agregación de moléculas de amoniaco al pirrol favorece la disociación directa del enlace N-H del pirrol en detrimento de la formación de átomos de hidrógeno estadístico, predominantes en el pirrol desnudo a longitudes de ondas cortas por debajo de 217 nm.
- Se ha llevado a cabo el estudio de la dinámica de fotodisociación de los agregados de van der Waals o *clusters* de  $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_n$ ,  $n=3-5$ , a longitudes de onda comprendidas entre 282 y 200 nm, midiendo imágenes de los fotoproductos  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{2-4}$  detectados por ionización no resonante. De dicho estudio se concluye que hay tres dinámicas de fotodisociación diferentes en función de la longitud de onda a la que se exciten los agregados. En la región comprendida entre 282 y 260 nm, el proceso de fotodisociación se produce por efecto túnel. Este efecto ya se observó en la molécula aislada, pero es la primera vez que se aprecia en una reacción de transferencia de hidrógeno en el estado excitado en agregados de van der Waals. Entre 259 y 245 nm, la fotodisociación ocurre de manera directa a través del estado  $S_2$ , ya que al utilizar un fotón tan energético en la excitación nos encontramos por encima de la barrera de disociación. A longitudes de onda por debajo de 208 nm interviene un

## CONCLUSIONES

segundo estado enlazante  $S_3$  ( $2^1\pi\pi^*$ ), abriendo un canal de fotodisociación diferente.

- Se concluye que la fotoestabilidad debida al acoplamiento no adiabático entre el nivel  $^1\pi\pi^*$  y el nivel fundamental a la que eludía Domcke y colaboradores [2] para los cromóforos aislados, se pierde cuando se encuentran en estado de microsolvatación con moléculas de  $\text{NH}_3$ .
- Se ha realizado un estudio exhaustivo de la fotodisociación del solvatante  $\text{NH}_3$  excitado a varias transiciones vibrónicas ( $0^0_0$ ,  $2^1_0$ ,  $2^2_0$ ,  $2^3_0$  y  $2^4_0$ ) de su primera banda de absorción ( $\tilde{A}^1A_2'' \leftarrow X\tilde{A}_1'$ ), detectando el átomo de hidrógeno resultante de la fotodisociación por REMPI 3+1. El  $\text{NH}_3$  posee dos canales disociativos, uno que correlaciona con el estado fundamental del fragmento  $\text{NH}_2$  ( $X\tilde{A}_1'$ ) y otro que correlaciona con su estado electrónico excitado ( $\tilde{A}^2A_1$ ). Se ha observado que los tres primeros estados vibracionales del estado excitado del  $\text{NH}_3$ , correspondientes a las transiciones vibrónicas  $0^0_0$ ,  $2^1_0$  y  $2^2_0$ , correlacionan con el fragmento  $\text{NH}_2$  ( $X\tilde{A}_1'$ ), mientras que los estados vibracionales correspondientes a las transiciones vibrónicas  $2^3_0$  y  $2^4_0$  disocian dando lugar a  $\text{NH}_2$  tanto en estado fundamental como electrónicamente excitado. Las distribuciones de energía cinética de los iones hidrógeno, para todas las transiciones vibrónicas del  $\text{NH}_3$  estudiadas muestran una clara estructura que da cuenta de la excitación vibro-rotacional del cofragmento  $\text{NH}_2$ , cuyos valores de energía interna son perfectamente conocidos. Esto ha permitido realizar simulaciones de las distribuciones del hidrógeno a partir de las cuales se han extraído las poblaciones vibro-rotacionales para cada uno de los estados electrónicos del fragmento  $\text{NH}_2$ .

## 5.1 Bibliografía

[1] O. David, C. Dedonder-Lardeux, C. Juvet, H. Kang, S. Martrenchard, T. Ebata and A. L. Sobolewski, *J. Chem. Phys* **120**, 10101 (2004)

[2] A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Deodonder-Lardeux, C. Juvet, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **4**, 1093 (2002)

## CONCLUSIONES

# RESUMEN

DINÁMICA Y ESPECTROCOPIA LÁSER DE  
AGREGADOS DE VAN DER WAALS DE  
MOLÉCULAS DE INTERÉS BIOLÓGICO Y  
AMONIACO EN CONDICIONES DE  
MICROSOLVATACIÓN

**Javier Rodríguez Díaz**  
**Departamento de Química Física**  
**Universidad Complutense de Madrid**

Directores

Dr. Luis Bañares Morcillo  
Dr. Luis Rubio Lago

## 1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos no covalentes o *clusters* son agregados moleculares o atómicos, con estructuras únicas, a medio camino entre moléculas aisladas y materiales masivos [1]. Son los responsables de la misma existencia de la fase líquida, y determinan la estructura de biomoléculas como el ADN, el ARN y las proteínas, dotándolas de flexibilidad para permitir la transcripción de la información genética [2][3]. La estabilidad de las bases nucleicas bajo la acción de radiación ultravioleta es extremadamente importante, así como los mecanismos de distribución de energía disparados por la radiación ultravioleta. Domcke *et al.* han propuesto un mecanismo de relajación no radiativo entre los niveles excitados mediante radiación ultravioleta y el nivel fundamental, que tendría lugar en la escala de los picosegundos y, por tanto, suficientemente rápido para evitar procesos fotoquímicos en estados excitados, lo que constituiría la base de la fotoestabilidad de estos sistemas [4]. Desde el trabajo de Domcke y colaboradores, este mecanismo se ha caracterizado para gran número de pequeños cromóforos y bases de ADN, fundamentalmente en fase gaseosa, o en disolución. En este proyecto de Tesis Doctoral se pretende dar un paso más en el estudio de la fotoestabilidad de estos sistemas, estudiando la fotoquímica y fotofísica de los *clusters* formados por moléculas similares a los cromóforos de bases de ADN y moléculas de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ).

## 2. SÍNTESIS

Los sistemas estudiados han sido  $\text{PhH}(\text{NH}_3)_n$  y  $\text{PyH}(\text{NH}_3)_n$ , con  $n=2-6$ , donde PhH y PyH se refieren a las moléculas de fenol y pirrol, respectivamente. Se ha corroborado que mecanismo de transferencia conjunta protón-electrón o **transferencia de hidrógeno, ESHT** (del inglés, *Excited State Hydrogen atom Transfer*), es el que impera en la dinámica de disociación del estado excitado de los agregados de van der Waals formados por pirrol-amoniaco y fenol-amoniaco, y se ha dilucidado qué mecanismo (impulsivo o electrónico) rige la transferencia del átomo de hidrógeno. Se ha hecho especial hincapié en la influencia de la agregación en el desplazamiento de los estados excitados y los correspondientes cruces no adiabáticos. Para dicho estudio se ha empleado una metodología experimental consistente en la generación de haces moleculares y

detección de imágenes de partículas cargadas (iones) en configuración de cartografía de velocidades. Se han empleado esquemas bombeo (fotodisociación) y sonda (ionización) con láseres de nanosegundos.

### 3. CONCLUSIONES

En el sistema pirrol-amoniaco se apreció que el efecto túnel que se observa en la molécula desnuda no sucede en el *clúster*, por lo que se puede deducir que las moléculas de amoniaco estabilizan el estado repulsivo y, por tanto, desaparece la barrera reportada por Stavros y colaboradores [5]. Del mismo modo, se dedujo que la dinámica de transferencia de hidrógeno en el estado excitado ocurre por medio de un mecanismo impulsivo.

Por el contrario, en los agregados de fenol-amoniaco ( $\text{PhH}(\text{NH}_3)_n$ ) la energía cinética de los productos ( $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$ ,  $m=2-4$ ) reveló la existencia de tres dinámicas diferentes. Se observó que por efecto de la solvatación, el inicio de absorción se encuentra a energías más bajas que en el caso de la molécula aislada. En la primera región de absorción (entre 282 nm y 260 nm), la fotodisociación ocurre por efecto túnel, ya que el paquete de ondas tiene que atravesar la barrera energética generada por la superposición de los estados  $^1\pi\pi^*$  y  $^1\pi\sigma^*$ . Este efecto ya se observó en la molécula desnuda, pero es la primera vez que el efecto túnel se aprecia en una reacción de transferencia de hidrógeno en el estado excitado en un agregado de van der Waals. También se pudo observar, que al igual que en el pirrol, la solvatación estabiliza los niveles energéticos, aunque en este caso, la estabilización del estado disociativo no ha de ser tan sumamente grande como para hacer desaparecer la barrera. Entre 259 nm y 245 nm se reportó que la fotodisociación ocurre de manera directa, ya que al utilizar un fotón tan energético en la excitación nos encontramos por encima de la barrera de disociación. Además, se ha constatado una nueva dinámica que aparece en torno a 208 nm. A esta longitud de onda interviene un segundo estado enlazante ( $2^1\pi\pi^*$ ), abriendo un canal de fotodisociación diferente.

Para completar el estudio de la dinámica de los agregados de van de Waals, y tener una visión de conjunto, se propuso realizar un estudio sobre el

## RESUMEN

solvatante, es decir, sobre el amoniaco. Se ha realizado un estudio exhaustivo de la fotodisociación del amoniaco en su primera banda de absorción ( $\tilde{A}^1A''_2 \leftarrow \tilde{X}^1A'_1$ ) detectando por ionización multifotónica resonante (REMPI) 3+1 el átomo de hidrógeno resultante de la fotodisociación en cada una de las transiciones vibrónicas del amoniaco ( $0^0_0$ ,  $2^1_0$ ,  $2^2_0$ ,  $2^3_0$  y  $2^4_0$ ). El amoniaco posee dos canales disociativos, uno que correlaciona con el estado fundamental del fragmento  $NH_2$  ( $\tilde{X}^2B_1$ ) y por el cual disocian los tres primeros estados vibracionales del estado excitado del  $NH_3$ , y el estado excitado ( $\tilde{A}^2A_1$ ) por el que disocian, en parte, los estados  $2^3_0$  y  $2^4_0$ . Se obtuvieron imágenes de los iones hidrógeno para cada transición vibrónica a partir de las cuales se extrajeron las distribuciones de energía cinética, obteniéndose de esta forma las poblaciones vibro-rotacionales para cada uno de los estados electrónicos del fragmento  $NH_2$ . También se extrajo la anisotropía en función de la velocidad de los fragmentos, cuyo análisis ha permitido proponer un mecanismo de radical frustrado o “roaming” no reportado hasta la fecha en la literatura.

## 4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] P-Y. Cheng, J.S. Baskin, A. H. Zewail, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **103** (2006) 10570
- [2] J. Cerny, P. Hobza, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **9** (2007) 5291
- [3] K. Muller-Dethlefs, P. Hobza, *Chemical Reviews* **100** (2000) 143
- [4] A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Deodonder-Lardeux, C. Jouvet, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **4** (2002) 1093
- [5] Gareth M. RobertsAdam S. ChatterleyJamie D. YoungVasilios G. Stavros, *J. Phys. Chem. Lett.* 2012, **3**, 348

# ABSTRACT

SPECTROSCOPY AND DYNAMICS OF VAN  
DER WAAL AGGREGATES OF BIOLOGICAL  
INTEREST AND AMMONIA UNDER  
MICROSOLVATION CONDITIONS

**Javier Rodríguez Díaz**  
**Dpto. Química Física**  
**Universidad Complutense de Madrid**

Directores

Dr. Luis Bañares Morcillo  
Dr. Luis Rubio Lago

## 1. INTRODUCTION

Clusters are molecular or atomic aggregates with unique structures, halfway between isolated molecules and bulk materials [1]. They are responsible for the very existence of the liquid phase and determine the structure of large biomolecules such as DNA, RNA and proteins, providing them with the necessary flexibility to allow the transcription of genetic information [2][3]. The stability of the nuclear bases under the action of ultraviolet radiation is extremely important, as they are the mechanisms of energy redistribution triggered by ultraviolet radiation. Domcke *et al.* have proposed a non-radiative relaxation mechanism between those states excited by ultraviolet radiation and the fundamental level to happen on the picosecond time scale, which is fast enough to avoid any kind of photochemical dynamics in the excited states, the proposed relaxation mechanism should constitute the basis of the photostability of most biological systems [4]. Since Domcke's work, the relaxation mechanism has been characterized for a large number of small chromophores and DNA bases, primarily in the gas phase, or in solution. This Thesis constitutes, therefore, another step in the study of the photostability of systems of biological interest, through the study of the photochemistry and photophysics of clusters formed by ammonia molecules ( $\text{NH}_3$ ) and model systems specifically chosen to represent, in small scale, larger chromophores and DNA bases.

## 2. RESULTS

The systems studied in this work have been phenol (PhH) and pyrrole (PyH) clusters with ammonia,  $\text{PhH}(\text{NH}_3)_n$  and  $\text{PyH}(\text{NH}_3)_n$ , with  $n=2-6$ . The proton-electron joint transfer mechanism or the hydrogen transfer (ESHT) has been corroborated as the main responsible of the excited state dissociation dynamics in pyrrole-ammonia and phenol-ammonia van der Waals aggregates; the mechanism (impulsive or electronic) that governs the transfer of the hydrogen atom has been elucidated as well. Special emphasis has been placed on the influence of the degree of aggregation on the energy shift suffered by excited states under solvation conditions and on the corresponding non-adiabatic crossings. To accomplish the goals aforementioned, nanosecond

laser pump-and-probe experiments have been carried out in this work coupled with velocity map imaging spectroscopy.

### 3. CONCLUSIONS

In the pyrrole-ammonia system, it was noted that the tunnel effect observed in the isolate molecule does not occur in the cluster, so it can be deduced that the ammonia molecules stabilize the repulsive state of the chromophore and, therefore, the barrier reported by Stavros *et al.* [5], disappears. Similarly, it was deduced that hydrogen transfer dynamics in the excited state occurs through an impulsive mechanism.

In contrast, in the phenol-ammonia aggregates ( $\text{PhH}(\text{NH}_3)_n$ ), the kinetic energy of the products ( $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$ ,  $m=2-4$ ) revealed the existence of three different dynamics. In the first absorption region (between 282 nm and 260 nm), photodissociation occurs by tunnel effect since the wave packet has to cross the energy barrier generated by the superposition of the  $^1\pi\pi^*$  and  $^1\pi\sigma^*$  states. This effect was already observed in the isolate molecule, but it is the first time that the tunnel effect is seen in a hydrogen transfer reaction in the excited state. It was also observed that, as in pyrrole, solvation stabilizes energy levels, although in this case, the stabilization of the dissociative state does not have to be so great as to make the barrier disappears. Between 259 nm and 245 nm, it was reported that photodissociation occurs directly, since when using such an energetic photon in excitation, we are above the dissociation barrier. In addition, there has been a new dynamics that appear around 208 nm. At this wavelength a second binding state ( $2^1\pi\pi^*$ ) intervenes, opening a different photodissociation channel.

To complete the study of the dynamics of van de Waals aggregates, and to have an overview, it was proposed a study on the solvating agent, that is, ammonia. An exhaustive study of the photodissociation of ammonia in its first absorption band ( $\tilde{A}^1A''_2 \leftarrow \tilde{X}^1A'_1$ ) has been carried out, detecting by resonance multifotonic ionization (REMPI) 3+1 the hydrogen atom resulting from photodissociation in each one of the vibronic transitions of ammonia ( $0^0_0$ ,  $2^1_0$ ,  $2^2_0$ ,  $2^3_0$  and  $2^4_0$ ). The ammonia has two dissociative channels, one that correlates with the fundamental state of the  $\text{NH}_2$  fragment ( $\tilde{X}^2B_1$ ) and by which the first

## ABSTRACT

three vibrational states of the excited state of  $\text{NH}_3$  dissociate, and the excited state ( $\tilde{A}^2A_1$ ) by which the  $2^3_0$  and  $2^4_0$  states dissociate in part. Images of the hydrogen ions were obtained for each vibronic transition from which the kinetic energy distributions were extracted, thus obtaining the ro-vibrational populations for each of the electronic states of the  $\text{NH}_2$  fragment.

## 4. BIBLIOGRAPHY

- [1] P-Y. Cheng, J.S. Baskin, A. H. Zewail, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **103** (2006) 10570
- [2] J. Cerny, P. Hobza, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **9** (2007) 5291
- [3] K. Muller-Dethlefs, P. Hobza, *Chemical Reviews* **100** (2000) 143
- [4] A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Deodonder-Lardeux, C. Jouvet, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **4** (2002) 1093
- [5] Gareth M. RobertsAdam S. ChatterleyJamie D. YoungVasilios G. Stavros, *J. Phys. Chem. Lett.* 2012, **3**, 348