

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Óptica



TESIS DOCTORAL

**Estudios de estados vibro-rotacionales del metileno
1B1 preparado por excitación bifotónica secuencial con
láseres**

TESIS DOCTORAL

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Hussein Ali Zeaiter

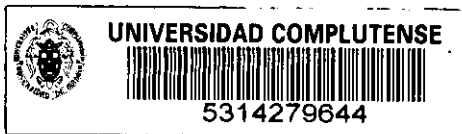
Directores:

Marta Castillejo Striano
Juan Manuel Figuera Acebal

Madrid, 2002

ISBN: 978-84-669-0866-5

TI-1994/2



Hussein Ali Zeaiter

**Estudios de estados vibro-rotacionales
del metileno 1B_1 preparado por excitación
bifotónica secuencial con láseres.**

TESIS DOCTORAL

Directores:

Juan Manuel Figuera

Marta Castillejo

Instituto de Química-Física "Rocasolano"

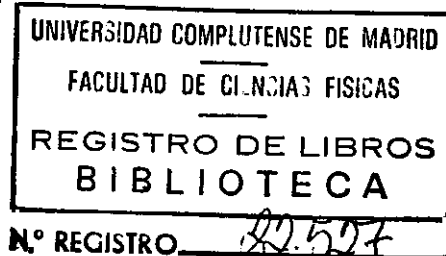
C.S.I.C.

Universidad de Complutense de Madrid

Facultad de Ciencias Físicas

Departamento de Optica

Madrid 1994



A mis padres

A Laura y Nasser

AGRADECIMIENTOS

Desearía expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas que de una u otra forma han contribuido a que este trabajo vea la luz.

En especial, a Juan Manuel Figuera, y a Marta Castillejo, directores de la tesis, por su constante orientación y dedicación a lo largo de todo el trabajo.

A todos mis compañeros del departamento de Química Láser del Instituto Rocasolano que en todo momento me han brindado su atención.

A los becarios, por los ratos que hemos compartido en el 216 y fuera de él, en especial, a Mohammed Oujja por las mañanas compartidas en la oscuridad del laboratorio de óptica, y a Javier Ruiz por mostrarse siempre dispuesto a echar una mano.

A los miembros de los distintos talleres del Instituto, y al personal de la biblioteca. Gracias a ellos este trabajo ha sido posible.

Por último, a Laura, a sus padres y a los miembros de nuestra familia, para los cuales las palabras de agradecimiento serían escasas.

INDICE

	<u>Pág.</u>
I. INTRODUCCION	1
1.1 Introducción	2
1.2 El CH ₂ , su geometría, separación energética entre los estados electrónicos ³ B ₁ , ¹ A ₁ , y ¹ B ₁	6
1.2.1 CH ₂ lineal	9
1.2.2 CH ₂ angular	9
1.3 Nomenclatura	12
1.4 Perturbaciones en el CH ₂ ¹ B ₁	14
1.4.1. Resonancia tipo "I"	15
1.4.2. Acoplamiento Renner-Teller	15
1.4.3. Acoplamiento spin-órbita	17
1.5 Objetivos del trabajo	18
1.6 Generación del metileno	19
II. SISTEMA EXPERIMENTAL	22
2.1 Dispositivo experimental	23
2.2 Láser de excímero	26
2.2.1 Sistema de bombeo	26
2.2.2 Célula del láser	29
2.2.3 Llenado y vaciado del láser	29
2.2.4 Resonador	29
2.2.5 Características de la emisión	29
2.3 Láser de colorante	31
2.3.1 Introducción	31
2.3.2 Oscilador	32
2.3.3 Medio activo	32
2.3.4 Espejo plano	33
2.3.5 Red de difracción	34
2.3.6 Espejo sintonizador	35
2.3.7 Filtro espacial	35

2.4	Sistema de amplificación	36
2.4.1	Introducción	36
2.4.2	Sistema de circulación del colorante	37
2.5	Alineamiento	39
2.6	Características de la emisión del láser de colorante	41
2.6.1	Energía del pulso láser	41
2.6.2	Determinación de la anchura de línea	41
2.6.3	Determinación del rango de sintonización del colorante	42
2.7	Calibración del láser de colorante (oscilador)	42
2.8	Colorantes utilizados	44
2.9	Detección y registro de la señal de fluorescencia	45
2.9.1	Célula de fotólisis	45
2.9.2	Detección de la fluorescencia	46
2.9.3	Medidas cinéticas	46
2.10	Automatización del sistema y toma de espectros	49
2.11	Línea de vacío	53
2.12	Sustancias utilizadas	53
III.	RESULTADOS EXPERIMENTALES	57
3.1	Introducción	58
3.2	Condiciones de trabajo para las medidas cinéticas	58
3.2.1	Influencia de la energía de los láseres (excímero y colorante) en la formación del $\text{CH}_2 \ ^1\text{A}_1$ y $\ ^1\text{B}_1$	59
3.2.2	Determinación de la presión base de cetena para las medidas cinéticas	62
3.3	Espectro de excitación de fluorescencia del $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1 (0, \nu_2, 0)$	66
3.3.1	Espectro de excitación de fluorescencia del $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1 (0, 13, 0)_{\text{JKaKc}}$	67
3.3.2	Espectro de excitación de fluorescencia del $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1 (0, 14, 0)_{\text{JKaKc}}$	71
3.3.3	Espectro de excitación de fluorescencia del $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1 (0, 15, 0)_{\text{JKaKc}}$	74

3.4	Medidas cinéticas del $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1 (0, v_2, 0)$	79
3.4.1	Constantes cinéticas del $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1$ con gases nobles en los sobretonos $(0, 13, 0)$, $(0, 14, 0)$ y $(0, 15, 0)$	85
3.4.1.1.	Sobretono $\Pi (0, 13, 0)$	85
3.4.1.2.	Sobretono $\Sigma (0, 14, 0)$	89
3.4.1.3.	Sobretono $\Pi (0, 15, 0)$	92
3.4.2	Tiempos de vida radiativos	95
3.4.3	Constantes de desactivación por cetena de distintos niveles rotacionales en los sobretonos $\Pi (0, 13, 0)$, $\Sigma (0, 14, 0)$ y $\Pi (0, 15, 0)$	99
3.4.3.1.	Sobretono $\Pi (0, 13, 0)$	99
3.4.3.2.	Sobretono $\Sigma (0, 14, 0)$	101
3.4.3.3.	Sobretono $\Pi (0, 15, 0)$	103
IV.	ANALISIS Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS	108
4.1	Modelo de Parmenter	112
4.1.1	Aplicación del modelo de Parmenter a los datos con gases nobles en el $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1 (0, v_2, 0)$, $v_2 = 13, 14$ y 15	113
4.2	Modelo del complejo colisional	119
4.2.1	Aplicación del modelo del complejo colisional a los datos con gases nobles en el $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1 (0, v_2, 0)$, $v_2 = 13, 14$ y 15	121
4.3	Los efectos de las perturbaciones en la cinética del $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1$	127
4.3.1	Aplicación de la teoría de cruce intersistema inducido por colisión (CIISC) a los datos cinéticos del $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1$	127
4.3.2	Cálculo del parámetro β_{ij} (efecto Renner-Teller)	130
4.3.3	Cálculo del parámetro β_{ij} (efecto spin-órbita)	133
4.4	Conclusiones	143
V.	BIBLIOGRAFIA	146
VI.	APENDICE	155

I. INTRODUCCION

1.1. INTRODUCCION

En los últimos años el estudio de los efectos que tienen las colisiones en la relajación de moléculas en fase gaseosa ha progresado notablemente. Hoy en día se dispone de una cantidad sustancial de resultados experimentales a los que se han aplicado varios tipos de tratamientos teóricos [*A.Trumer, 1981*]. En los primeros estudios de luminiscencia de compuestos gaseosos, se observaba que las colisiones daban lugar a un quenching muy eficiente de la fluorescencia de átomos y moléculas [*P.Pingsheim, 1949*]. En algunos casos las colisiones dan lugar a procesos de transferencia de energía entre los colisionantes o la formación de nuevas especies químicas. Cuando el colisionante es químicamente inerte hay que considerar una clase importante de procesos que corresponden a procesos de relajación intramolecular inducidos por las colisiones. En estos casos sólo una pequeña fracción de la energía del sistema excitado se transfiere al colisionante o se convierte en energía traslacional; el resto de esta energía permanece en la molécula inicialmente excitada aunque redistribuida de distinto modo entre los grados de libertad internos. Fundamentalmente se pueden distinguir dos tipos de procesos inducidos por colisión:

1- Colisiones en las que la molécula excitada no cambia de estado electrónico aunque su energía de excitación se redistribuye entre los grados de libertad de rotación y vibración.

2- Colisiones que conducen a relajación electrónica. Cuando el estado final tiene la misma multiplicidad de spin que el estado inicial, el proceso se denomina conversión interna (CI) y cuando la multiplicidad de spin varía, el proceso usualmente se denomina cruce intersistema (CIS).

Hoy en día existe un cuerpo de medidas cinéticas sobre sistemas moleculares, citamos de ellos: el metileno [*T.W.Eder, 1970*], el glyoxal [*L.G.Andersen, 1971*], [*L.G.Andersen, 1973*], [*R.A.Beyer, 1975*], [*J.T.Yardley*], el propynal [*C.A.Thayer, 1972*], la pirimidina [*K.G.Spears, 1977*], el monóxido de carbono [*M.Lavollée, 1977*], el dióxido de azufre [*R.N.Rudolph, 1977*], [*S.J.Strickler, 1978*], [*F.Su, 1977*], la

pyricina [**A.Frad, 1974**] etc... Paralelamente a estos estudios experimentales, se han desarrollado modelos teóricos que tratan de correlacionar las constantes de desactivación medidas experimentalmente con propiedades moleculares, e intentar averiguar los tipos de interacciones que gobiernan los distintos mecanismos de desactivación que tienen lugar como consecuencia de las colisiones. Algunos de estos modelos son los desarrollados por Slewyn y Steinfield [**J.E.Slewyn, 1969**], Thayer y Yardley [**C.A.Thayer, 1974**], Parmenter y colaboradores [**H.M.Lin, 1979**], Mott y Mossey [**N.F.Mott, 1965**] etc. En estos modelos la atención se ha dirigido a determinar la función de potencial que gobierna la interacción de dos especies químicas a partir de las secciones eficaces de desactivación experimentales. Sin embargo, en escasas ocasiones se ha logrado descubrir esta relación, ya que existe una dependencia compleja entre estas secciones eficaces y la función potencial. Estos modelos interpretaban los procesos de conversión interna o cruce intersistema inducidos por colisión en términos de perturbaciones debidas únicamente al colisionante. Basándose en estas teorías, es de esperar una fuerte dependencia entre la constante de desactivación (vía conversión interna o vía cruce intersistema) y la masa molecular del colisionante. Sin embargo los resultados experimentales contradicen esta predicción ya que se observa una pequeña dependencia entre estas magnitudes [**M.N.R.Ashfold, 1980**], [**M.N.R.Ashfold, 1981**], [**A.O.Langford**], [**M.Castillejo, 1989**], [**J.M.Figuera, 1991**], [**I.G.Moreno, 1993**] etc.. Estas observaciones, indican que el colisionante tiene una probabilidad pequeña de inducir acoplamiento significativo entre los estados moleculares. Estos resultados han supuesto un estímulo para el desarrollo de teorías que tienen en cuenta la presencia de acoplamientos intramoleculares en la molécula aislada.

Gelbart y Freed [**W.M.Gelbart, 1972**] desarrollaron su teoría intentando relacionar la cinética de las moléculas pequeñas como el CN, CH₂, NO₂ y el SO₂ en términos de acoplamientos intrínsecos significativos. Esta teoría se basa fundamentalmente en la existencia de una relación entre la constante de desactivación (cruce intersistema o conversión interna) con el coeficiente de mezcla total entre el nivel en estudio y los posibles niveles perturbadores.

En el caso del CH_2 la expresión matemática queda de la siguiente forma:

$$k_{CIISC} = (\beta_i)^2 k_{rot}$$

donde k_i es la constante de desactivación que corresponde a los procesos de cruce intersistema o conversión interna, $(\beta_i)^2$ es el coeficiente de mezcla total que tiene el nivel perturbado y k_{rot} es la constante de desactivación de rotación pura dentro del estado perturbador. Los aspectos físicos más salientes de este modelo se ilustran en la Fig.I. Por simplicidad se muestran los posibles procesos que tienen lugar entre los dos estados electrónicos más bajos del CH_2 : 3B_1 y 1A_1 .

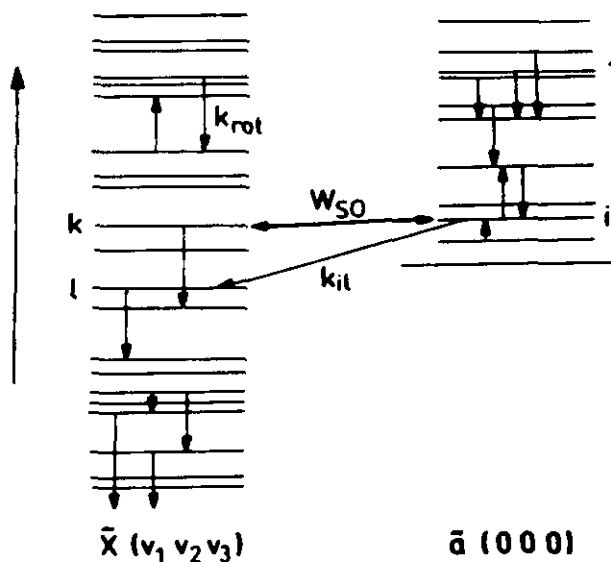


Fig.I. Diagrama de niveles de energía mostrando algunos niveles rotacionales del nivel vibracional $(0,0,0)$ del CH_2 1A_1 , junto con niveles rovibracionales excitados $(0, v', 0)$ del CH_2 3B_1 . En el diagrama se muestra también el acoplamiento por interacción spin-órbita W_{so} entre el nivel singlete i y el nivel triplete k . Las flechas que aparecen dentro de cada estado electrónico corresponden a relajaciones rotacionales. La flecha indicada por k_i corresponde a una emisión radiativa.

En la aproximación cero (en ausencia de acoplamientos), los estados electrónicos se describen mediante funciones base puras $|S_i\rangle$ y $|T_k\rangle$. Puesto que estos estados están acoplados intramolecularmente, las funciones de onda de un autoestado i del estado 1A_1 sería una combinación lineal y se expresa de la siguiente forma :

$$|\hat{a}_i\rangle = \alpha_i |S_i\rangle + \sum_k \beta_{ki} |T_k\rangle$$

y el coeficiente de mezcla correspondiente a la interacción spin-órbita está dado por la teoría de perturbación de primer orden de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\beta_{ki} = \frac{\langle W_{ST} \rangle}{\Delta E}$$

donde $\langle W_{ST} \rangle$ es el elemento de matriz de acoplamiento spin-órbita entre los autoestados perturbado y perturbador y ΔE es la diferencia de energía entre ellos en la aproximación cero.

Si la densidad de estados perturbadores es pequeña comparada con el elemento de matriz promedio de acoplamiento $\langle W_{ST} \rangle$, solamente una pequeña fracción de estados perturbados se verían fuertemente afectados por la perturbación. Por lo tanto estos acoplamientos se ven restringidos a interacciones nivel a nivel y localizados en pocos niveles.

Las perturbaciones afectan a las constantes de absorción y de emisión de radiación de una manera predecible y sus efectos se pueden calcular con cierta precisión. Sin embargo, no es obvia la manera de predecir como afectan las perturbaciones a las transiciones inducidas por colisión entre dos estados electrónicos **[H.Lefebvre-Brion, 1986]**.

La teoría de Gelbart y Freed se ha utilizado con el fin de interpretar datos cinéticos en algunos sistemas moleculares, de ellos citamos un sistema diatómico como el CO en el estado electrónico A ${}^1\Pi$ [*M.Castillejo, 1991*] y otro poliatómico simple, el CH₂ en el primer estado electrónico excitado 1A_1 [*U.Bley, 1989*]. En el primer caso se midieron directamente las constantes de desactivación de una serie de niveles rotacionales perturbados por la interacción spin-órbita. Se observó una dependencia entre las constantes medidas y el grado de acoplamiento de los niveles estudiados. En el segundo experimento se aplicó la teoría arriba mencionada al caso del metileno en el estado 1A_1 . Se determinaron las constantes de relajación rotacional k_{rot} en el estado fundamental 3B_1 por la técnica LMR (Laser Magnetic Resonance) a través de la medida del ensanchamiento de la transición entre dos niveles rotacionales. Así mismo estos autores calcularon los coeficientes de mezcla. Los valores de las constantes (k_{CIISC}) obtenidos por los autores del trabajo en cuestión son comparables con las constantes de desactivación medidas experimentales en el CH₂ 1A_1 por [*M.N.R.Ashfold, 1980*], [*M.N.R.Ashfold, 1981*], [*A.O.Langford, 1983*] y [*T.Böhland, 1985*].

1.2. EL CH₂, SU GEOMETRIA, SEPARACION ENERGETICA ENTRE LOS ESTADOS ELECTRONICOS 3B_1 , 1A_1 Y 1B_1 , CINETICA Y TIPOS DE PERTURBACIONES.

A continuación se presenta una descripción de los distintos estados electrónicos de esta molécula, la separación energética entre estos estados, los trabajos cinéticos realizados sobre este radical hasta el momento y los distintos tipos de perturbaciones que afectan a los niveles rotacionales estudiados en esta memoria.

Desde el año 1941, cuando el hoy día premio nobel G.Herzberg asignó las bandas en los espectros de la cola de un cometa registrados por el astrónomo belga Swing, como bandas del metileno (unos años más tarde se confirmó que esta identificación era errónea y que el espectro correspondía a la molécula C₃) hasta el año

El metileno posee seis electrones de valencia; la manera en la cual se distribuyen estos electrones depende de la geometría de la molécula. En la figura [2] se representan los orbitales moleculares y sus niveles de energía del metileno en la geometría angular y lineal.

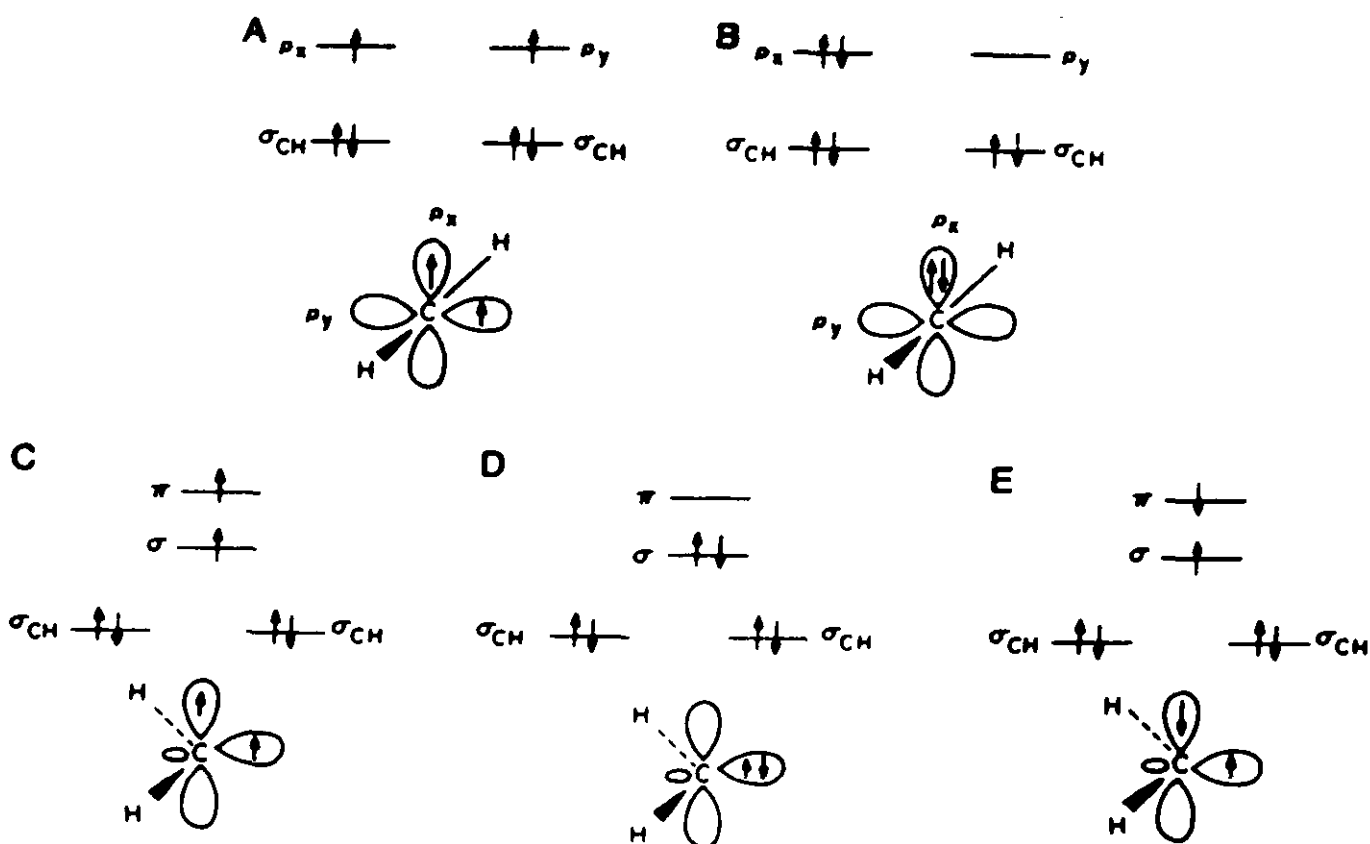


FIG.III. Representación de los orbitales moleculares y sus niveles de energía del metileno. A) Estado triplete, metileno lineal. B) Estado singlete, metileno lineal. C) Estado triplete, metileno angular. D) Estado singlete (σ^2), metileno angular. E) Estado singlete de más alta energía (σ' (π'), metileno angular. (figura adaptada de la referencia [K.B.Eiðenthal, 1984]).

1.2.1. CH₂ Lineal

En el CH₂ lineal (ver figura 2A), los orbitales enlazantes (σ_{CH}) poseen una energía considerablemente más baja que los orbitales (p_x) y (p_y) no enlazantes [B.E.Kenneth, 1984]. De acuerdo con los principios de Aufbau y de Pauli, los cuatro electrones de valencia (dos de ellos pertenecientes al átomo de carbono y los otros dos cada uno de un átomo de hidrógeno) ocuparán los orbitales (σ_{CH}) con una configuración antiparalela. Los dos electrones restantes ocuparán los dos orbitales (p_x) y (p_y); como las energías de los orbitales (p_x) y (p_y) para la configuración lineal son iguales por simetría, se podría predecir que uno de los electrones ocupa el orbital (p_x) y el otro ocupa el orbital (p_y) con sus spines paralelos. Esta configuración da lugar a un estado electrónico triplete. La mayor estabilidad que tiene esta configuración con respecto a la configuración del estado singlete (los electrones con spines antiparalelos y ocupan el mismo orbital), es debida a la separación mayor de los electrones en la configuración triplete (ver figura 2B), [N.J.Turro, 1978] y [S.P.Mcglynn, 1969].

1.2.2. CH₂ Angular

Ahora consideramos las consecuencias de doblar el metileno lineal en el plano Y-Z (ver Fig. 2C y 2D). El orbital atómico (p_y) adquirirá carácter (s) y su energía se reducirá, por lo tanto este orbital (p_y) se clasifica como un orbital (σ) en el CH₂ angular. El orbital atómico (p_x) no se ve significativamente perturbado como consecuencia de la flexión y por tanto se clasifica como un orbital (π) en la molécula angular. ¿ Cómo se distribuirán los electrones en este esquema de orbitales moleculares ?. Otra vez, cuatro electrones pueden ocupar apareados los dos orbitales σ_{CH} de más baja energía. La distribución de los dos electrones restantes viene determinada por la condición de hacer mínima la energía de los orbitales más la repulsión electrónica. Para conseguir la energía orbital más baja, los dos electrones ocuparían el orbital más bajo (σ)², mientras que para minimizar la energía electrónica de repulsión, los dos electrones ocuparían orbitales diferentes (σ)¹ (π)¹. Por lo tanto, si colocar un electrón en el orbital π de energía más alta da una suma más baja de energía orbital más repulsión

electrónica que cuando los dos electrones ocupan el orbital σ , la configuración de más baja energía será el triplete $(\sigma)^1 (\pi)^1$.

Dentro de esta configuración $(\sigma)^1 (\pi)^1$, es posible un estado singlete (ver Fig. 2E), su energía es mayor que cualquiera de los dos estados electrónicos considerados anteriormente. Adicionalmente, si la energía requerida para ocupar los orbitales (σ) y (π) es mayor que cuando los dos electrones ocupan el orbital σ , entonces la configuración electrónica será $(\sigma)^2$ y esto da lugar a un estado electrónico singlete (ver figura 2D).

Experimentalmente y confirmado por cálculos teóricos, se ha encontrado que el estado fundamental es el triplete y corresponde a la configuración $(\sigma)^1 (\pi)^1$. A una energía de 8.9 kcal/mol se encuentra el estado singlete correspondiente a la configuración $(\sigma)^2$. A una energía de 19.5 kcal/mol por encima de este último se encuentra el estado singlete correspondiente a la configuración $(\sigma)^1 (\pi)^1$. En la simetría C_{2v} que corresponde a la molécula angular, estos estados se denominan 3B_1 , 1A_1 y 1B_1 respectivamente.

Como en el caso de la geometría también ha existido una fuerte controversia respecto a la separación energética entre el estado triplete fundamental 3B_1 y el primer estado singlete excitado 1A_1 [*M.L.Halberstadt, 1967*], [*R.W.Carr, 1970*], [*W.L.Hase, 1971*], [*H.M.Frey, 1975*], [*J.W.Simons, 1976*], [*F.Lahfani, 1976*], [*D.G.Leopold, 1976*], [*L.B.Harding, 1978*], [*C.C.Hayden, 1982*] y [*A.R.W.McKellar, 1983*]. El valor de esta separación parece haber quedado establecido en $\Delta E_{ST} = 8.99 \pm 0.01$ Kcal/mol [*P.Jensen, 1988*].

Paralelamente a la investigación sobre la geometría del metileno se han venido realizando estudios sobre la cinética de este radical en sus distintos estados electrónicos. Este inicio se concentró en medidas indirectas de las constantes de desactivación originadas bien por procesos físicos o por procesos donde tiene lugar una reacción química. [*W.Braun, 1970*], [*T.W.Eder, 1970*], [*J.A.Bell, 1971*] y [*A.H.Laufer, 1974*]. Estos autores midieron las constantes de desactivación del CH₂ en los estados electrónicos más bajos ¹A₁ y ³B₁ por varios métodos. Los resultados obtenidos en estos experimentos oscilaban entre 1.9 10⁻¹² cm³ molec⁻¹ s⁻¹ para el CH₄ y 31 10⁻¹² cm³ molec⁻¹ s⁻¹ para el C₂H₄ en el caso del CH₂ ¹A₁. Las constantes de desactivación del CH₂ ³B₁ oscilaban entre 0.5 10⁻¹² cm³ molec⁻¹ s⁻¹ para el N₂ y 4.0 10⁻¹² cm³ molec⁻¹ s⁻¹ para el O₂.

Cuatro años más tarde, se realizaron por primera vez medidas cinéticas directas empleando la técnica de los láseres [*J.Danon, 1978*]. En estos experimentos se midió tanto el tiempo de vida radiativo como las constantes de desactivación del CH₂ ¹B₁ (0,14,0) por colisión con la molécula de cetena. Los resultados obtenidos por este autor son (4.2±0.2)μs para el tiempo de vida radiativo τ₀ y (7.4±0.3)*10⁻¹⁰ cm³ molec⁻¹ s⁻¹ para la constante de desactivación k₀. A partir de este estudio se realizaron medidas cinéticas directas en el CH₂ ¹A₁ [*M.N.R.Ashfold, 1980*], [*M.N.R.Ashfold, 1981*] y [*A.O.Langford*] así como en el CH₂ ¹B₁ [*M.Castillejo, 1989*], [*J.M.Figuera, 1991*] y [*I.G.Moreno, 1993*] así como en el CH₂ ³B₁ [*D.C.Darwin, 1989*]. En todos estos experimentos excepto el caso del CH₂ ³B₁, el CH₂ ¹A₁ ha sido generado bien por disociación IR multifotónica del anhídrido acético con un láser de CO₂, o por disociación de la cetena con un láser de excímero a 308 nm, detectando la fluorescencia por la técnica LIF (Laser Induced Fluorescence). Estos experimentos, tanto en el estado ¹A₁ como en el estado ¹B₁ se realizaron excitando un conjunto de niveles rotacionales dentro de un sobretono determinado de manera que las constantes medidas corresponden a la desactivación de todo el conjunto de niveles excitados suponiendo así una termalización rápida del sistema en la escala de tiempo del experimento. En el caso del CH₂ ³B₁ este estado ha sido generado directamente fotolizando la cetena con un láser de XeF a 351 nm, y con un láser de diodo se preparaban los niveles de interés. Las constantes de desactivación medidas directamente presentan una diferencia de un orden

de magnitud aproximadamente entre un estado electrónico y otro siendo estas constantes para los estados electrónicos 3B_1 , 1A_1 y 1B_1 por colisión con O_2 como ejemplo $(3.3 \pm 0.8) 10^{-12}$, $(3.0 \pm 0.4) 10^{-11}$ y $(1.7 \pm 0.3) 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ respectivamente.

A pesar de esta extensa investigación, siguen abiertos muchos caminos para profundizar en el entendimiento de la cinética del prototipo de las moléculas triatómicas más simples. De aquí surgió la idea del estudio cinético del CH_2 1B_1 en niveles rotacionales resueltos espectroscópicamente. Aquí, cabe mencionar que en el transcurso de los experimentos que se presentan en esta memoria Hartland et al. publicó un trabajo sobre la transferencia de energía rotacional de nivel a nivel en el CH_2 1B_1 (0,16,0) que incluye medidas cinéticas de los niveles rotacionales 0_{00} , 2_{02} y 4_{04} [G. V. Hartland, 1993].

1.3. NOMENCLATURA

El CH_2 es una molécula angular en el primer estado electrónico singlete excitado 1A_1 y se considera como un rotor asimétrico, ya que no tiene ningún eje de simetría de orden tres o mayor. Las funciones de onda del rotor rígido en general tienen la forma:

$$\psi = F(\theta, \chi) (2\pi)^{-1/2} e^{iM\phi}$$

donde θ , χ y ϕ son los ángulos eulerianos que definen la orientación de la molécula con respecto a los ejes fijos en el espacio XYZ. M es un número cuántico del trompo asimétrico que da la componente del momento angular rotacional total según un eje fijo en el espacio. En las moléculas trompo asimétricas la función de onda no es separable (es decir no se puede separar un factor en χ). Por tanto para obtener los valores propios del hamiltoniano, tendríamos que desarrollar las funciones propias desconocidas ψ_i en

función de algún conjunto conocido ortonormal completo ϕ_i y resolver la ecuación secular resultante. En general todas las raíces de la ecuación secular son distintas, por lo que para cada valor de J y M tenemos $2J+1$ energías diferentes. Para un valor dado de J y M ordenamos esas $2J+1$ energías en orden creciente y añadimos el subíndice τ a cada función de onda del trompo asimétrico para indicar con que energía se corresponde

$$\Psi_i = \Psi_{JM\tau}$$

donde τ varía desde $-J$ hasta $+J$ a medida que la energía aumenta, y τ no es un verdadero número cuántico sino es un número de ordenación. La degeneración del trompo asimétrico es $2J+1$ que corresponde a los $2J+1$ valores de M que no afecta a la energía. Cada función de onda del trompo asimétrico ψ_i es una combinación lineal de las $2J+1$ funciones de onda del trompo simétrico con el mismo valor de J y de M que ψ_i .

En lugar de usar el subíndice τ para indicar las energías y funciones de onda del trompo asimétrico, podemos dar los valores de $|K|$ para los niveles de los trompo simétricos achatado y alargado que se correlacionan con el nivel del trompo asimétrico, y estos valores se escriben como subíndices del valor de J : $J_{K_a K_c}$, donde K_a es el valor de K del nivel considerado si la molécula se deformara hasta convertirse en un rotor simétrico alargado ($I_c = I_b > I_a$); y K_c es el valor de K del nivel dado si la molécula se deformara en un rotor simétrico achatado ($I_c > I_a = I_b$) [*G.W.King, 1943*]. Las transiciones del trompo asimétrico con $\Delta J=0$ corresponden a líneas de frecuencia distinta de cero, en contraste con el trompo simétrico, además el nivel del trompo asimétrico de número cuántico $J-1$ puede estar por encima de un nivel con número cuántico J . Las transiciones con $\Delta J = -1, 0, +1$ se llaman líneas de las ramas P, Q, R respectivamente, aunque esas líneas están entremezcladas unas con otras y no forman

El momento dipolar de un trompo asimétrico se puede expresar en función de sus componentes según los tres ejes principales de inercia:

$$d = d_a e_a + d_b e_b + d_c e_c$$

Las transiciones debidas a una componente " d_a " del momento dipolar distintas de cero se llaman transiciones de tipo "a", y así las transiciones tipo "b" o tipo "c". En general un trompo asimétrico puede tener componentes de "d" distintas de cero según los tres ejes, y se puede dar los tres tipos de transiciones, sin embargo si existe un eje de simetría C_{2v} , el momento dipolar ha de tener la dirección de ese eje, que también es un eje principal, y sólo obtenemos un tipo de transiciones. La estructura rotacional de cada banda vibrónica del espectro de excitación del CH_2 1A_1 está determinada por transiciones de tipo "c" cuyas reglas de selección son:

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

$$\Delta k_a = \pm 1, \pm 3$$

$$\Delta k_c = 0, \pm 2$$

1.4. PERTURBACIONES EN EL CH_2 1B_1 .

Las perturbaciones en el CH_2 que afectan a los niveles rovibracionales del estados 1B_1 de interés en este trabajo son de tres tipos:

- i- Resonancia tipo "I"
- ii- Acoplamiento Renner-Teller
- iii- Interacción spin-órbita

1.4.1. Resonancia tipo "I"

La resonancia tipo "I" en las moléculas lineales es el acoplamiento entre niveles rotacionales pertenecientes a un nivel vibrónico Σ y niveles rotacionales pertenecientes a un nivel vibrónico Δ cumpliendo la regla de selección $\Delta K_a = 2$, todos ellos dentro del mismo estado electrónico. Estas interacciones pueden originar una dependencia de la constante rotacional efectiva B_{eff} con $J(J+1)$. [*H. Petek, 1987*]. Este acoplamiento ha sido anteriormente citado como causa principal de la anomalía en las constantes de distorsión centrífuga del CH_2 [*G. Herzberg, 1966*] y del NH_2 [*Ch. Jungen, 1980*]. Este tipo de perturbación ha sido observado también en la molécula H_2S^+ [*B.R. Johnson, 1977*] y causa perturbaciones grandes en los niveles Σ con $K_a = 0$.

En el caso del CH_2 $^1\text{B}_1$ (0,14,0) este acoplamiento afecta a uno de los niveles estudiados 2_{02} , el efecto de esta perturbación se manifiesta por un lado en el desdoblamiento y por otro en alargar el tiempo de vida radiativo del nivel en cuestión.

1.4.2. Acoplamiento Renner-Teller

El efecto Renner-Teller consiste en que la función de potencial en un estado degenerado se desdobra al flexionar la molécula [*G. Teller, 1933*]; [*R. Renner, 1934*]. Y esto se debe a que en una posición flexionada de una molécula lineal, al igual que sucede en una molécula angular, no pueden existir estados electrónicos degenerados al no existir ejes de simetría de orden mayor que dos.

En la aproximación cero, los niveles vibrónicos de un conjunto de valores " l_v " (donde l_v es el momento angular vibracional) coinciden en energía, pero no hay razones de simetría para esta coincidencia, mientras que en una aproximación de orden mayor, estos niveles poseen diferentes energías, habiendo tantas componentes como especies vibrónicas para un conjunto particular de valores " l_v ". Este desdoblamiento

de niveles vibrónicos se puede considerar como resultado del acoplamiento del momento angular vibracional total " I " y el momento angular orbital " A " para dar lugar al momento angular vibrónico " K ". Para obtener una relación cuantitativa del desdoblamiento se debe considerar la variación de la energía potencial con las coordenadas de la flexión.

En la Fig.IV, se muestra que las curvas de potencial son simétricas con respecto al ángulo de flexión θ_i , y uno de los estados en que se desdobra el estado degenerado es lineal V^+ y el otro es angular V^- . El acoplamiento Renner-Teller afecta a los niveles vibracionales de ambos estados electrónicos. Para moléculas lineales XY_2 , sólo los niveles vibrónicos Σ pertenecen a V^+ o a V^- , mientras que los demás (Π , Δ , Φ , etc...) pertenecen a ambas funciones potenciales.

En el caso de la molécula en cuestión CH_2 , en la configuración lineal, el estado electrónico degenerado es el estado ${}^1\Delta_g$, al flexionar la molécula este estado se desdoblado dando lugar a los dos estados 1A_1 y 1B_1 , en el primero la molécula es angular y es el de más baja energía, y en el segundo la molécula es cuasilineal y es el de más alta energía.

El efecto Renner-Teller en esta molécula acopla los estados electrónicos formados por la ruptura de la degeneración del estado electrónico ${}^1\Delta_g$. El acoplamiento producido por este efecto se confirmó tanto experimental [*H.Petek, 1987*] como teóricamente [*A.Alijah, 1990*]. Estos estudios indican que todos los niveles con $K_a \neq 0$ están acoplados por el efecto Renner-Teller. De acuerdo estos trabajos, todos los niveles estudiados en esta memoria con $K_a \neq 0$ están afectados por este acoplamiento.

1.4.3. Acoplamiento spin-órbita

En una molécula que rota, la interacción spin-órbita entre estados electrónicos de diferente multiplicidad depende del momento angular rotacional como consecuencia del hecho de que la rotación mezcla los componentes de Born-Oppenheimer, y por lo tanto la prohibición de la transición singlete-triplete se ve debilitada por la rotación [*C.G.Stevens, 1973*]. Los ejemplos más conocidos de esta dependencia ocurren en la distribución de intensidad en la estructura rotacional de las transiciones singlete-triplete [*J.T.Hougen, 1964*]; [*C.Dilauro, 1970*], donde el operador spin-órbita acopla los estados singletes y tripletes separados (típicamente) por una diferencia grande de energía. En estos ejemplos los elementos de matriz de la interacción están implícitamente contenidos en los factores de intensidad. Una situación diferente es el caso de estados poco separados en energía, donde se debe tener en cuenta la condición de cruce intersistema [*J.Jortner, 1969*]; [*B.R.Henry, 1968*]. En este caso se requieren explícitamente los elementos de matriz.

El acoplamiento spin-órbita de primer orden entre singletes y tripletes de diferente configuración electrónica está permitido mientras este mismo acoplamiento está prohibido entre singletes y tripletes con la misma configuración electrónica. Este acoplamiento en el caso del metileno CH_2 se considera de primer orden cuando se trata del estado 1A_1 y de segundo orden cuando se trata del estado 1B_1 . Tanto el estado 1B_1 como en el estado 1A_1 no todos los niveles están afectados por la interacción spin-órbita, sino sólo aquellos que presentan características paramagnéticas. Estos niveles se identificaron en el trabajo realizado por Petek et al. utilizando la técnica de espectroscopía de rotación magnética.

1.5. OBJETIVOS DEL TRABAJO

A pesar de que la investigación sobre el metileno lleva muchos años, aún queda numerosos aspectos por conocer y por tanto muchas líneas abiertas de investigación para profundizar el conocimiento de esta molécula simple como constituyente de tres átomos y muy compleja en el resto de los aspectos, y de hecho se necesitaron varias décadas para poder establecer su geometría, su estructura y la separación energética entre el estado fundamental 3B_1 y el primer estado excitado singlete 1A_1 .

El trabajo que se presenta en esta memoria se concentra en la realización de medidas cinéticas por colisión con gases inertes y ceteno en el CH_2 1B_1 $(0, v_2, 0)$ de niveles rotacionales resueltos espectroscópicamente, seleccionados dependiendo del momento angular rotacional y del tipo de perturbación. A partir de estas medidas experimentales se puede aportar información sobre la posible relación entre la cinética y los distintos tipos de perturbaciones que sufre la molécula como vienen a ser Renner-Teller, spin-órbita, vibración-rotación, etc..., numerosos datos cinéticos de niveles rotacionales aislados, información sobre la posible relación entre las constantes de desactivación y el momento angular rotacional; estas aportaciones son los objetivos fundamentales que se pretenden en la realización de este trabajo.

La existencia de modelos teóricos que permiten interpretar los datos experimentales y proporcionar un conocimiento básico de los procesos involucrados en la interacción que conlleva a la desactivación de la molécula, junto con teorías más cuantificadas como viene a ser la teoría de cruce entre sistema inducida por colisión, han sido otro estímulo para realizar este trabajo. La aplicación de estos modelos facilita el conocimiento de las fuerzas que gobiernan las interacciones entre los componentes del par de colisión y el efecto que tienen los distintos acoplamientos y perturbaciones en la cinética. Este estudio además viene a satisfacer, en parte, la demanda creciente de datos cinéticos de radicales libres y especies excitadas como el metileno, los cuales están involucrados en procesos de combustión, en reacciones en cadena, en la química de las atmósferas de los planetas y de las nubes interestelares, además del interés que tiene la química orgánica en los carbenos y en especial en uno de los más sencillos, el metileno CH_2 .

1.6. GENERACION DEL METILENO $^1\text{B}_1$

La generación del CH_2 $^1\text{B}_1$ es un proceso bifotónico. Un fotón de 308 nm de un láser de excímero XeCl disocia la cetena y produce el CH_2 $^1\text{A}_1$ + CO. El CH_2 $^1\text{A}_1$ formado en este proceso absorbe un segundo fotón de un láser de colorante sintonizable que emite en el rango del visible produciendo así el CH_2 $^1\text{B}_1$.

La preparación del metileno en los estados electrónicos $^1\text{A}_1$ y $^3\text{B}_1$, a partir de la fotólisis de la cetena en el ultravioleta cercano ha sido extensamente estudiada como método de preparación "in situ" [A.H.Lauffer, 1981] y [A.O.Langford, 1983]. La determinación de los estados electrónicos involucrados en el mecanismo de disociación de la cetena no ha sido tarea fácil. Una fuente importante que proporciona información detallada es la espectroscopía, puesto que indica qué estados de la cetena son excitados a cada longitud de onda. La espectroscopía de absorción electrónica de la cetena [G.C.Lardy, 1924], [R.G.W.Norrish, 1933], [K.Knox, 1952], [R.N.Dixon, 1966] y

[J.W.Rabalais, 1971] revelan para la cetena dos bandas . Una débil y difusa entre 370 y 269 nm. Otra, intensa con estructura vibracional formada por la sucesión de cuatro bandas entre 215 y 190 nm. Una característica muy importante es la ausencia de fluorescencia desde la cetena que, junto con la estructura difusa de las bandas, hace pensar en la existencia de una rápida conversión interna.

Cuando la cetena absorbe un fotón de 308 nm, la molécula se excita al estado 1A_2 , esta excitación conlleva un cambio en la geometría y pasa la molécula de una geometría plana con simetría C_{2v} a flexionar fuera del plano con simetría C_s . Este estado electrónico no correlaciona ni con $CH_2 ^1A_1$ ni con $CH_2 ^3B_1$. La formación del $CH_2 ^1A_1$ debe producirse desde la superficie de energía potencial del estado electrónico fundamental, el cual, tras la excitación, se alcanza vía cruce intersistema. El continuo de disociación de la superficie X^1A_1 de la cetena correlaciona con los fragmentos 1CH_2 y CO sin existir ninguna barrera **[D.J.Nesbitt, 1985]** como lo demuestra la distribución estadística de la energía traslacional y rotacional de los fotofragmentos **[C.C.Hayden, 1982]** y **[J.Troe, 1986]**.

Estudios de espectroscopía de excitación de fragmentos (PHOFEX) de cetena, donde se prueban transiciones rovibracionales del fragmento $CH_2 ^1A_1$ mientras se barre la frecuencia del láser de fotólisis, han confirmado el umbral de disociación para la producción del $CH_2 ^1A_1 + CO$ en 86.09 ± 0.01 Kcal/mol **[W.H.Green, 1988]**.

El rendimiento cuántico de formación de $CH_2 ^1A_1$ en la fragmentación de la cetena, disminuye a medida que aumenta la longitud de onda de fotólisis. Así diferentes estudios fotoquímicos **[P.M.Kelly, 1975]**, basados en el análisis de la distribución final de productos, determinan un rendimiento cuántico de formación del $CH_2 ^1A_1$ de 1.0, 0.16 y < 0.0006 , cuando la longitud de onda de fotólisis es 313, 334 y 366 nm respectivamente.

El estudio espectroscópico de la distribución de estados de los dos fragmentos $^1\text{CH}_2$ y CO, producidos en la fotólisis de la cetena a 308 nm y a temperatura ambiente [**D.R.Crosley, 1982**], [**A.O.Langford, 1983**] y [**I.C.Chen, 1988**], revela la distribución vibracional en la que se forma el $^1\text{CH}_2$: 70%, 28% y 1% en los estados vibracionales $(0, \nu_2, 0)$ con $\nu_2 = 0, 1, 2$ respectivamente, y 0.6% y 0.4% en los estados $(1, 0, 0)$ y $(0, 0, 1)$.

La absorción del radical CH_2 $^1\text{A}_1$ $(0, 0, 0)$, producido en la fotodisociación de la cetena a 308 nm de un fotón de un láser de colorante sintonizable, genera el segundo singlete excitado de este radical en diferentes estados vibracionales y en los diferentes niveles rotacionales, fijando el láser de colorante en las longitudes de onda adecuadas. La resolución conseguida en la excitación depende de la naturaleza de las líneas de absorción y de las características espectrales del láser de excitación.

La fluorescencia emitida desde el estado inicial seleccionado o desde aquellos que se han poblado en el proceso de colisión se detecta, en dirección perpendicular al láser de excitación, a través de un filtro o un monocromador. El amplio conocimiento de la absorción del metileno en la región visible del espectro unido a la disponibilidad de un láser sintonizable, cuya emisión está comprendida en esta región espectral, permite estudiar la cinética del CH_2 $^1\text{B}_1$ en diferentes sobretonos.

Para seleccionar la longitud de onda apropiada para excitar cada sobretono y por consiguiente niveles rotacionales aislados dentro de estos sobretonos y analizar su comportamiento en presencia de colisionantes, se registra el espectro de excitación. Una vez excitado el nivel rotacional, si la molécula estuviera aislada, la fluorescencia correspondería exclusivamente a la emisión desde el nivel poblado inicialmente, sin embargo, la presencia de sustancias desactivantes, puede inducir población en otros niveles por transferencia de energía, los cuales a su vez pueden emitir [**D.R.Crosley, 1982**]. La cinética de cada uno de los niveles rotacionales seleccionados, se estudia a partir de la evolución temporal de la emisión de fluorescencia de cada uno de estos niveles.

II. SISTEMA EXPERIMENTAL

2.1. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

El dispositivo experimental empleado en el trabajo descrito en esta memoria consta de las partes siguientes:

- 1.- Un láser de excímero de XeCl utilizado para la disociación de la cetena, y como bombeo del láser de colorante.
- 2.- Un láser de colorante utilizado para la preparación del metileno en su segundo estado electrónico singlete excitado 1B_1 .
- 3.- Sistema de detección y registro de la señal de fluorescencia.

En la Fig.I se muestra el dispositivo experimental, donde la radiación del láser de bombeo de XeCl se divide en tres caminos ópticos. Una fracción de un 10% de la luz se utiliza para disociar la cetena y preparar el CH_2 en el primer estado electrónico excitado 1A_1 . Esta fracción se dirige a la célula de fluorescencia por medio de un prisma P1 (Spectrosil) de cuarzo de 90° y los espejos planos EP1 y EP2 de aluminio de 5 cm de diámetro, y se focaliza por medio de una lente esférica LE1 de 5 cm de apertura y de 1m de focal.

Con el 90% restante de la energía se bombea el láser de colorante. El 10% de esta energía se utiliza para bombear el oscilador y se dirige a través de un prisma P2 (Spectrosil) de cuarzo de 90° focalizándose con una lente cilíndrica de cuarzo de 15 cm de focal. El resto de esta energía se utiliza para bombear los amplificadores C2 y C3. Para ello, el haz se dirige por medio de los espejos planos EP3 y EP4 de 5 cm de diámetro a los prismas P3 y P4 (Spectrosil) de cuarzo de 90° , donde se divide el haz en dos partes, dirigiendo cada una a un amplificador. Los dos haces de bombeo de los amplificadores se focalizan por medio de dos lentes cilíndricas de cuarzo de 15 cm de focal.

La luz del láser de colorante se conduce a la célula de fluorescencia mediante el prisma P5 de vidrio de 90°, el espejo plano EP8 de aluminio de 5 cm de diámetro y se focaliza en el centro de la célula por medio del espejo concavo EC de oro de 2.5 de diámetro y de 1m de focal.

Los dos haces se propagan en la célula en la misma dirección pero en sentido contrario llegando el haz del láser de colorante al centro de la célula con un retraso temporal del orden de 10 ± 1 ns respecto al haz del láser de excímero. Este retraso es el óptimo para disociar la cetena y producir el CH_2 $^1\text{A}_1$ (0,v₂,0) con el láser de XeCl y a continuación excitar el CH_2 al estado electrónico $^1\text{B}_1$. El retraso óptico se consiguió definiendo distintos caminos ópticos para los dos láseres, alargando el camino que recorre el haz de colorante (recorrido entre el prisma P5, el espejo plano EP8 y el espejo concavo EC). para medir este retraso se utilizó un fotodiodo ITL rápido de tiempo de subida del orden de 200 ps y un osciloscopio analógico **Tektronix 7934**.

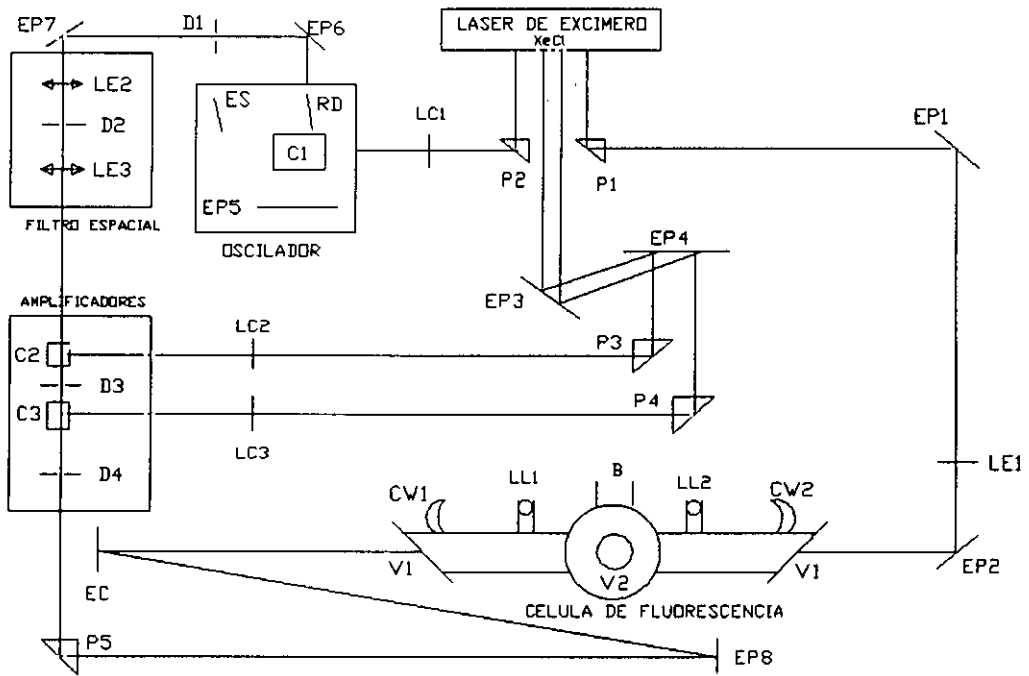


FIG.1. Esquema experimental donde aparecen todos los componentes del dispositivo experimental utilizado a excepción de los componentes de detección y de toma de espectros. EP: Espejos planos; P: Prismas; RD: Red de difracción; C: Cubetas de colorante; LE: Lentes esféricas; LC: Lentes cilíndricas; LL: Llaves de vidrio; CW: cuernos de wood; EC: Espejo concavo; D: Diafragmas; V1: Ventanas de cuarzo; V2: Ventana de vidrio; ES: Espejo de sintonización; B: Baratrón MKS.

2.2. LASER DE EXCIMERO

En los experimentos realizados se ha utilizado como fuente de excitación un láser de excímero. Los primeros láseres de excímero fueron experimentados con éxito en 1972 y construidos comercialmente unos años más tarde. La formación del estado excitado se consigue mediante una serie de reacciones complejas iniciadas bien por bombardeo con un haz de electrones o bien por descargas eléctricas transversales rápidas [R.C.Sze, 1979] y [M.Rokni, 1987]. La emisión láser está producida por la transición electrónica entre un estado del tipo par-iónico de los excímeros de gas noble y halógeno y el estado fundamental que es disociativo o débilmente ligado [C.E. Webb, 1982]; y por lo tanto desaparece rápidamente. La emisión se produce a 308 nm.

El láser de excímero utilizado en este trabajo ha sido construido en nuestros talleres de acuerdo con el modelo diseñado por Kearsley y Webb en el Clarendon Laboratory de Oxford [A.J.Kearsley, 1979] y [C.E. Webb, 1982].

Este láser consta de: un sistema de bombeo, un tubo láser donde se alojan los electrodos de descarga y de preionización, además de las mezclas gaseosas, una línea de llenado y vaciado de dicho tubo y por último un resonador que conforma la cavidad óptica del láser.

A continuación se describen brevemente las partes que constituyen el láser. Una descripción detallada se encuentra en [R.G.Caro 81], [M.Castillejo, 1984].

2.2.1. Sistema de bombeo

El sistema de bombeo del láser utilizado es el de descarga eléctrica transversal rápida. Esta descarga ha de cumplir las siguientes características: 1) Debe evitar la formación de arcos que den lugar a la ruptura de la homogeneidad de la descarga; para ello el circuito de descarga del láser debe estar caracterizado por una baja inductancia, y tiempos rápidos de subida del voltaje y la corriente [Questec, 1983^{1,2}].

2) Debe ser uniforme, lo que se consigue con algún tipo de preionización anterior a la descarga principal [R. Burnham, 1976, 1978], [R. S. Taylor, 1985], [R. C. Sze, 1979].

El tipo de preionización que se utiliza en este sistema es la preionización automática, y se consigue sembrando el medio láser con luz ultravioleta procedente de pequeños arcos eléctricos que se producen uniformemente a lo largo de la cavidad que contiene el gas.

En la Fig. II se muestra el esquema del circuito eléctrico utilizado. El circuito consta de una fuente de alto voltaje (construida en el taller de técnicas del Instituto Rocasolano) que proporciona un voltaje máximo de 35 KV y una intensidad de 20 mA, un "spark-gap" que actúa como interruptor del circuito, un condensador externo al tubo láser de 40 nF Maxwell (serie S) capaz de operar con un voltaje máximo de 100 KV, una resistencia de 27 k Ω (de 10 resistencias en serie, cada una de ellas de $R = 2.7 \text{ K}\Omega$ y 2 W), un conjunto de 28 condensadores cerámicos (Stealite and Porcelain Products) montados en paralelo dentro del tubo láser con una capacidad de 625 pF cada uno de ellos proporcionando una capacidad global de 17.5 nF, estos condensadores están próximos a los electrodos de la descarga para minimizar la inductancia del circuito [M. J. Mckee, 1979] y dos electrodos de aluminio (con perfil Rugowski) [H. J. Seguin, 1972] entre los que se produce la descarga.

El condensador externo se carga al voltaje de trabajo (aproximadamente 34 KV) a través de la resistencia R, y al cerrar circuito accionando el sistema de disparo la carga del condensador externo pasa a los condensadores internos, durante este proceso se producen pequeños arcos eléctricos que se distribuyen uniformemente a lo largo del medio activo. Estos arcos proporcionan la preionización para la descarga principal que se produce cuando los condensadores internos vierten su energía en la cavidad, consiguiendo de este modo que la descarga sea uniforme.

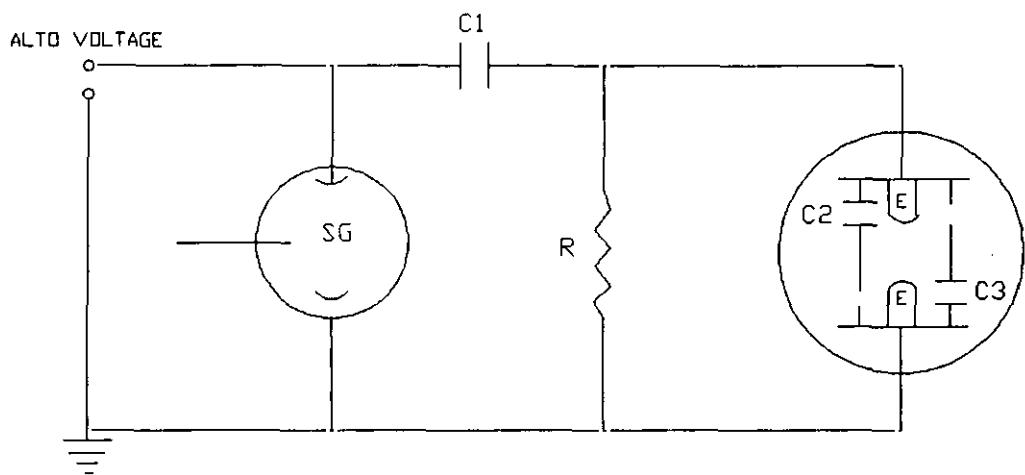


FIG.II. Esquema del circuito del láser de excímero utilizado para el bombeo del láser de colorante y para la fotodisociación de la cetena. C1: condensador externo; C2, C3: condensadores internos de preionización; R: resistencia; E: electrodos; SG: interruptor "Spark-Gap".

2.2.2. Célula del láser

La célula del láser es un tubo de PVC que contiene la mezcla gaseosa que constituye el medio activo, los electrodos de la descarga principal y el sistema de preionización. Este tubo lo cierran dos tapas en sus extremos; en cada tapa hay dos orificios, uno para la circulación de los gases y el otro para alojar en él una ventana de cuarzo. Esta célula reúne las siguientes características: 1) Resistencia a altas presiones, 2) Hermeticidad y 3) Resistencia a la corrosión.

2.2.3. Llenado y vaciado del láser

El llenado y el vaciado del láser se llevó a cabo utilizando un circuito de vacío. El circuito está conectado a una rotatoria que alcanza un vacío de 10^{-3} mbar. Las medidas de presión se realizaron con un vacuómetro Leybold-Heraeus, Diavac N, que opera en el rango de 1 a 1000 mbar. Para presiones por encima de la atmosférica se utilizó un manómetro que permite medir sobrepresión en el rango de 1 a 3 atm.

2.2.4. Resonador

En el láser que se describe se utilizó un resonador plano formado por un espejo plano de aluminio de alta reflectividad en el ultravioleta y una lámina parcialmente reflectante de 5% de reflectividad a través de la cual se pasa la luz láser. Ambos elementos ópticos se colocan en los extremos de la célula del láser.

2.2.5. Características de la emisión

La mezcla de gases que se utilizó en los experimentos está formada por 9 mbar de HCl, 45 mbar de Xe y de 3200 mbar de He. Los pulsos obtenidos tienen una energía de 35 mJ con variaciones menores que el 10% (esta energía se midió por medio de un detector Gentec ED-200) y una anchura temporal a media altura de 15 ns. En la Fig.III se muestra el perfil temporal de la emisión del excímero donde se aprecia la anchura a media altura. La velocidad de repetición, limitada por los parámetros del circuito de descarga es del orden de 0.3 Hz.

La emisión del láser se produce en forma de dos manchas rectangulares paralelas con una pequeña separación espacial. Este hecho es especialmente importante porque significa que el colorante va a ser bombeado en dos zonas espacialmente distintas, lo que hace que la emisión de este último se presente en forma de dos haces paralelos casi solapados espacialmente.

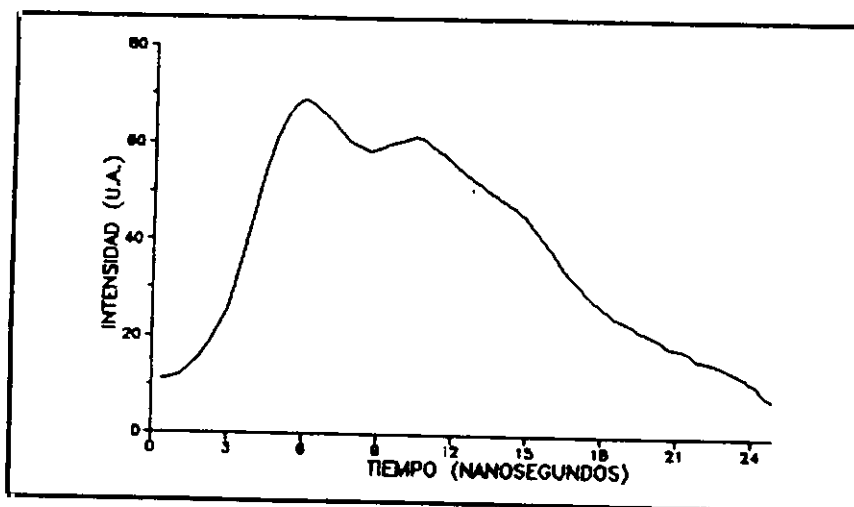


FIG.III. *Forma temporal del pulso del láser de XeCl.*

2.3. LASER DE COLORANTE

2.3.1. Introducción

A lo largo de la última década los láseres de colorante se han convertido en una herramienta indispensable en el campo de la espectroscopía [*P.P Sorokin, 1966*] y se han ido encontrando un número incesante de aplicaciones científicas y tecnológicas. La base de este éxito la constituye su relativamente amplio rango de sintonización, debida al ensanchamiento de los estados energéticos de las moléculas orgánicas cuando se disuelven en un líquido, junto con otras propiedades notables que no se encuentran nunca combinadas en otro tipo de láseres. Así, el hecho de que en los láseres de colorante el medio activo es, en general, una solución de colorantes orgánicos, permiten que entren en juego los métodos sintéticos de la química orgánica, a fin de sintetizar una variedad casi infinita de moléculas diferentes que se ajusten a demandas o aplicaciones específicas [*A.Costela, 1986*]. Los láseres de colorante son sistemas que pueden convertir:

- a) Luz de una longitud de onda fija en radiación sintonizable de muchas longitudes de onda.
- b) Luz de mucha anchura de línea en radiación de pequeña anchura de línea.
- c) Pulsos de entrada cortos en pulsos de salida ultracortos.

La cavidad óptica del láser ha de hacerse tan corta como sea posible a fin de aumentar el número de veces que la luz atraviesa el medio activo durante el tiempo que dura el pulso de bombeo [*I.Shoshan, 1978*]. Si la cavidad es corta podemos hacer que la ganancia por paso sea pequeña utilizando una célula de poca longitud, lo que disminuirá la ASE "Amplified Spontaneous Emission". Esto hace que la relación entre la ASE (cuya amplificación en múltiples pasos es poco probable) se mantenga pequeña [*M.G.Littman, 1984*].

Las características requeridas del pulso láser en nuestros experimentos son las siguientes:

- a.- Pequeña anchura de línea espectral.
- b.- Poca ASE.
- c.- Pulso láser de energía lo más alta posible.

Para la obtención de estas características se construyó un láser de colorante en nuestro laboratorio que consta de la partes siguientes: un oscilador, un filtro espacial y una cadena de amplificación. Las características "a" y "b" se consiguen por medio del oscilador, mientras que la característica "c" se consigue por medio de la cadena de amplificación

2.3.2. Oscilador

El oscilador lo forma realmente una cavidad óptica. La cavidad utilizada en nuestro sistema es tipo Shoshan [*I. Shoshan, 1977*]. En la Fig.IV se muestran los componentes de esta cavidad que consta de: un medio activo, un espejo plano, una red de difracción y por último un espejo para sintonizar la cavidad óptica a la longitud de onda deseada.

2.3.3. Medio activo

El medio activo está contenido en una cubeta de cuarzo de dimensiones $6.5 \times 1 \times 1$ cm³. En él tiene lugar la emisión láser. Las caras de la cubeta que se encuentran en dirección perpendicular al eje óptico del resonador no son exactamente perpendiculares al mismo, desacoplando así espacialmente la emisión láser controlada por la cavidad óptica de aquella otra que lo está por las caras de la cubeta.

2.3.4. Espejo plano

Uno de los componentes de la cavidad óptica es un espejo circular plano de aluminio con una reflectividad del 90% y un diámetro de 2.5 cm que está montado sobre una montura para controlar el ángulo de incidencia.

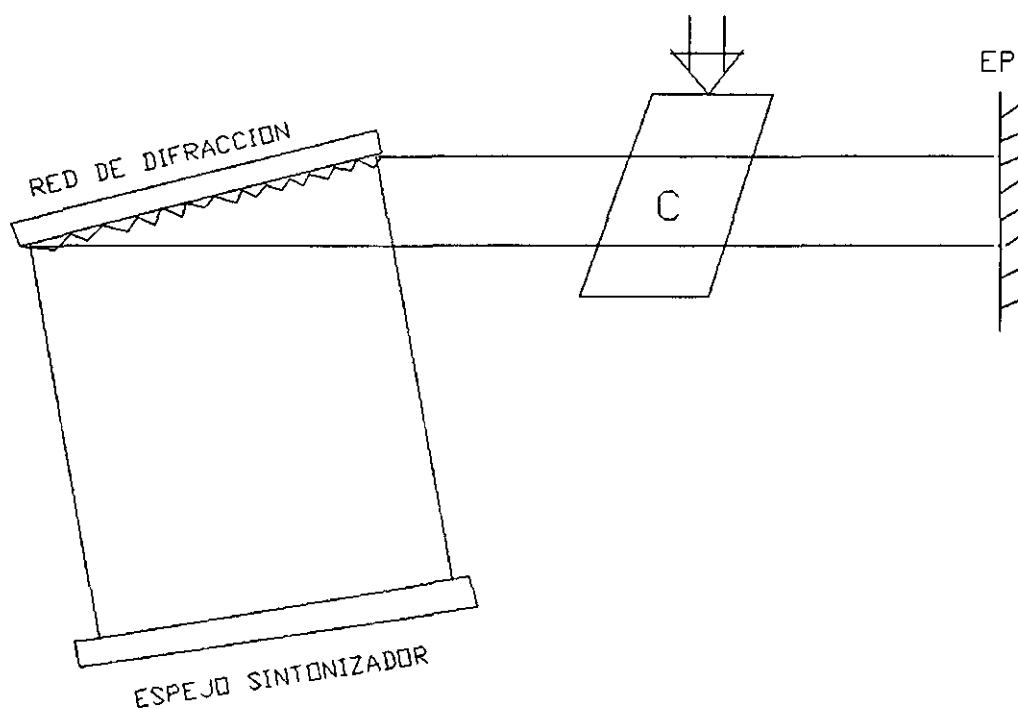


FIG.IV. Esquema de los componentes del oscilador. C: Cubeta de colorante; EP: Espejo plano.

2.3.5. Red de difracción

La sintonización de la salida del láser se hace mediante la separación espacial de las diversas longitudes de onda utilizando una red de difracción como elemento selector. Tanto Shoshan [*I.Shoshan, 1977*] como Littman [*M.G.Littman, 1987*] fueron los primeros en utilizar una red de difracción como elemento selector dentro de la cavidad óptica obteniendo así una pequeña anchura de línea sin necesidad de usar expansor de haz intracavidad. Para conseguirlo es conveniente iluminar lo más que se puede de la red de difracción y esto sucede colocando la red en incidencia rasante.

Las ventajas que tiene la cavidad óptica con la red de difracción a incidencia rasante son las siguientes:

- 1.- Fácil alineamiento
- 2.- Salida con pequeña anchura de línea
- 3.- Relativamente bajo coste

La red de difracción en nuestra cavidad es una red holográfica de 2400 líneas por mm, que se coloca a incidencia rasante (el haz incidente a la red y el plano de la misma forman un ángulo de un grado), el alineamiento de la red se lleva a cabo mediante la manipulación de tres tornillos, uno de los cuales es micrométrico.

Con el fin de disminuir las pérdidas se ha utilizado el primer orden de la red de difracción a la longitud de onda de emisión del colorante en la cavidad. Este requerimiento se satisface si $\lambda/2 < d < \lambda$, donde "d" es el espaciado entre las líneas de la red, en nuestro caso $d = 416$ nm, esto significa que en la cavidad tenemos un único orden de difracción para las longitudes de onda comprendidas entre 416 y 832 nm, y estos son los dos límites para la longitud de onda de los experimentos.

2.3.6. Espejo sintonizador

El espejo sintonizador de la cavidad que se muestra en la Fig.IV tiene: dimensiones $6*1*1 \text{ cm}^3$ y una reflectividad del 90% a las longitudes de onda a las que emiten los colorantes y se sitúa en una configuración normal al primer orden de la red; el espejo está colocado sobre una montura que se mueve de tal manera que permite seleccionar longitudes de onda determinadas.

La salida del oscilador es el orden cero de la red, y el espejo plano "EP" se ajusta para que sea normal al eje del resonador. La cavidad se sintoniza haciendo ajustes finos del ángulo desde el cual la radiación vuelve a la red de difracción procedente del espejo sintonizable.

La radiación procedente del láser de bombeo se focaliza por medio de una lente cilíndrica de cuarzo de 15 cm de focal formando una mancha rectangular de 1 cm de anchura y 0,50 mm de altura, en la pared de la célula más cercana a la lente. Como los colorantes tienen un coeficiente elevado de absorción, el bombeo queda absorbido en una zona situada inmediatamente detrás de la pared de entrada a la célula, y por tanto sólo en esta zona se consigue la inversión de población necesaria para la emisión láser.

2.3.7. Filtro espacial

Por causas que se detallarán más adelante fue necesario reducir la ASE que acompaña el pulso láser a la salida del oscilador. Para ello se insertó un filtro espacial. Este filtro (ver Fig.I) está constituido por una lente de vidrio BK7 esférica LE2 de 16 cm de focal y de 5 cm de apertura para focalizar el haz que incide sobre la misma procedente del oscilador, un diafragma D2 de $100 \mu\text{m}$ de diámetro, situado en la focal de la lente y por último una segunda lente de vidrio BK7 esférica LE3 de 4 cm de focal y de 5 cm de apertura situada detrás del diafragma para conseguir de nuevo un haz paralelo.

La apertura del diafragma está elegida de acuerdo con el diámetro estimado del haz láser, la longitud de onda de trabajo y la focal de la lente LE2 según la fórmula:

$$D = \frac{F\lambda}{d}$$

donde D es el diámetro de la apertura del diafragma, F es la focal de la lente de entrada, λ es la longitud de onda del láser y d es el diámetro del haz de la entrada.

2.4. SISTEMA DE AMPLIFICACION

2.4.1. Introducción

La idea de amplificación de la radiación a la salida del oscilador surge como alternativa al aumento de bombeo del propio oscilador y por tanto evitar el posible daño que esto puede ocasionar al material óptico de la cavidad y sobre todo el empeoramiento de la calidad del haz debido entre otras cosas al aumento de la "ASE". La utilización en nuestro experimento de un sistema oscilador-amplificador proporcionó radiación suficientemente energética que sigue contando aproximadamente con las características espaciales y espectrales de la radiación a la salida del oscilador.

La obtención de un pulso láser energético se consiguió mediante la utilización de dos etapas de amplificación, cada una de ellas consta de una célula de cuarzo con dimensiones $6.5*1*1$ cm³ montada sobre un soporte que permite el movimiento de las células horizontal y verticalmente mediante tornillos y también la posibilidad de rotar dichas células.

Las proporciones de energía empleadas para las dos etapas es como sigue: el 45% de la energía total que bombea los amplificadores se utiliza en la primera etapa de amplificación y el 55% en la segunda.

2.4.2. Sistema de circulación del colorante

El uso del sistema de circulación es necesario para evitar los efectos nocivos introducidos por la fotodegradación de los colorantes. Para este fin se utilizaron dos bombas de circulación para hacer fluir el colorante a través de las células de sistema.

Las condiciones de circulación que son de vital importancia son: que las bombas permitan una velocidad de flujo del colorante tal que evite la formación de burbujas, y un perfecto aislamiento del sistema de circulación que evite las fugas de colorante y su contaminación por agentes externos.

En la Fig.V se muestra el esquema del sistema de circulación del colorante. Las conexiones se han hecho de tal manera que la bomba B1 se emplea para la circulación del colorante a través de la célula C1 del oscilador, y la bomba B2 para la circulación del colorante a través de las células C2 y C3 de la cadena de amplificación, permitiendo así diferenciar entre las concentraciones del oscilador por un lado y de los amplificadores por otro.

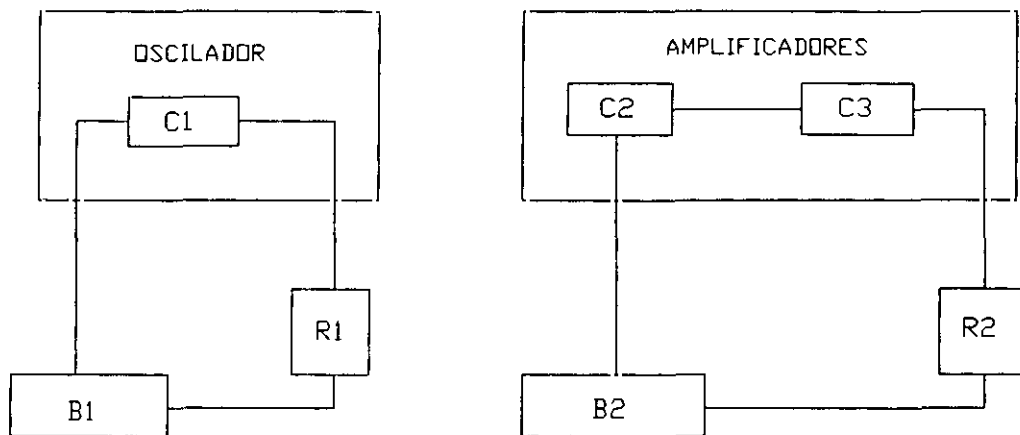


FIG.V. Esquema de circulación del colorante en el oscilador y en los amplificadores. C1, C2 y C3: Cubetas de colorante. B1 y B2: bombas de circulación. R1 y R2: Recipientes de colorante.

2.5. ALINEAMIENTO

En este apartado se describen los pasos necesarios para conseguir un buen alineamiento de los amplificadores. En la posición que ocupa cada amplificador se debe asegurar un solapamiento tanto espacial como temporal de la radiación láser procedente del oscilador y lo que procede del láser de bombeo, por lo tanto, el amplificador deberá estar colocado en la posición situada a lo largo de la línea definida por el haz de salida del oscilador.

Para conseguir el solapamiento temporal se igualan los recorridos de los haces que proceden del oscilador y del bombeo, mientras que el solapamiento espectral se consigue utilizando una cartulina donde se aprecia dicho solapamiento. Este proceso se aplica en el caso de los dos amplificadores.

El ajuste fino del alineamiento es más complicado y en él influyen la densidad óptica del colorante y la posición exacta de la célula amplificadora respecto a los haces láser procedentes del oscilador y del bombeo. Para conseguir un buen alineamiento conviene hacer algunas consideraciones:

- 1.- Hay que conseguir que la radiación procedente del oscilador cruce el amplificador rozando la pared interna de la ventana de cuarzo por el que penetra el pulso de bombeo del láser de XeCl.

Si esto es así, nos aseguramos de que esa radiación solapa espacialmente con la procedente del XeCl ya que ésta debido a su alto coeficiente de absorción, es absorbida en un volumen muy pequeño de colorante.

2.- Dado que el pulso del láser de excímero consta de dos manchas rectangulares paralelas, es importante la focalización de las mismas sobre la ventana de entrada del amplificador.

Si la focalización es intensa, se puede conseguir "introducir" ambas manchas en la zona de solapamiento con la radiación procedente del oscilador. Esto significaría que a la salida del amplificador tendríamos otra vez dos haces y la "ASE" producida empeoraría la anchura de línea de la radiación.

Si la focalización es débil, se puede conseguir que sólo una mancha del XeCl solape con la radiación procedente del oscilador. Esto implica que a la salida del amplificador tenemos un sólo haz láser con poca "ASE" (debido a que la focalización es menor) y por tanto seguimos conservando una pequeña anchura de línea. De ahí que podamos tener dos opciones claramente definidas:

a) tener mucha energía (utilizando las dos manchas de bombeo) y mayor anchura de línea.

b) tener menos energía, pero seguir conservando pequeña anchura de línea. En nuestro caso, dado los propósitos del trabajo, se escogió la segunda posibilidad.

3.- La posición exacta de la célula amplificadora debe ser tal que la radiación de bombeo y la procedente del oscilador penetren en la misma perpendicularmente a sus caras. Esto se consigue con pequeñas rotaciones de la célula hasta la eliminación de reflexiones no deseadas.

Si se han efectuado todas las operaciones anteriormente descritas, podemos estar seguros de conseguir radiación sintonizada con pequeña anchura de línea, poca divergencia angular y con una energía en el rango del mJ a la salida del segundo amplificador. Además de lo anteriormente comentado, conviene resaltar la estabilidad del montaje experimental. Una vez conseguido el alineamiento, éste se mantiene si no hay ninguna causa externa que lo afecte.

2.6. CARACTERISTICAS DE LA EMISION DEL LASER DE COLORANTE.

Para determinar las características del pulso del láser de colorante fueron necesarias una serie de medidas que son las siguientes: La medición de la energía del láser, la medición de la anchura de línea espectral y por último la determinación del rango espectral.

2.6.1. Energía del pulso láser

La energía del pulso láser se midió con frecuencia con un detector **Gentec ED-100**. La energía máxima obtenida por pulso es del orden de 1.5 mJ.

2.6.2. Determinación de la anchura de la línea espectral

La medición de anchura de línea se hizo utilizando un etalón de 0.57 cm^{-1} de rango espectral libre. La radiación del láser de colorante se expande con una lente BK7 de 30 cm de focal sobre el etalón. La anchura de línea del láser se estimó midiendo el grosor de los anillos de difracción y la distancia entre dos anillos consecutivos a partir

de la formula:

$$\frac{a}{D} = \frac{\Delta (cm^{-1})}{REL}$$

donde a es la anchura de una banda brillante de los anillos; D es la distancia entre dos bandas brillantes; Δ es la anchura de línea a determinar y REL es el Rango Espectral Libre del etalón.

2.6.3. Determinación del rango de sintonización del colorante

Para determinar el rango de sintonización del colorante se empleó un monocromador (Bausch & Lomb) con 1 nm de resolución. A la salida del monocromador se coloca un fotomultiplicador EMI 9816 QB cuya señal se envía a un osciloscopio digital (Tektronix 2430A).

2.7. CALIBRACION DEL LASER DE COLORANTE (OSCILADOR)

La sintonización de las longitudes de onda mediante el espejo sintonizador se lleva a cabo por medio de dos tornillos micrométricos. Uno de estos tornillos se caracteriza por un movimiento de paso grueso y para distinguirlo del otro le llamamos tornillo grueso (T_g) y el otro tornillo se caracteriza por un movimiento de paso fino y le llamamos tornillo fino (T_f). La calibración de los tornillos T_g y T_f , es decir la conversión de sus lecturas micrométricas en longitudes de onda se lleva a cabo mediante un monocromador Spektronic BM 50 con una red de difracción de 1200 líneas por mm y una resolución de 1 Å. Para la calibración del tornillo grueso T_g se fija el tornillo fino T_f (aproximadamente en el medio del rango total que cubre T_f) y se hace un barrido con el tornillo grueso midiendo la longitud de onda correspondiente a cada posición del tornillo. De la misma manera se calibra el tornillo fino fijando el tornillo grueso en una posición determinada. El resultado de estas medidas se muestra en las Fig. VI y VII.

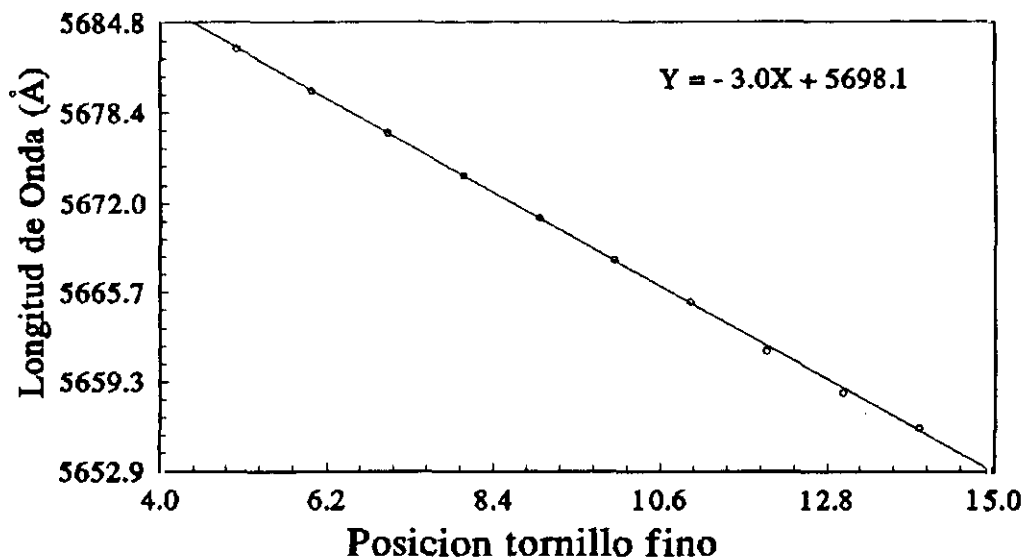


FIG. VI. Calibración del tornillo micrométrico de paso fino (T_f). La pendiente de la recta indica que cada 100 divisiones del tornillo corresponden a 3 Å.

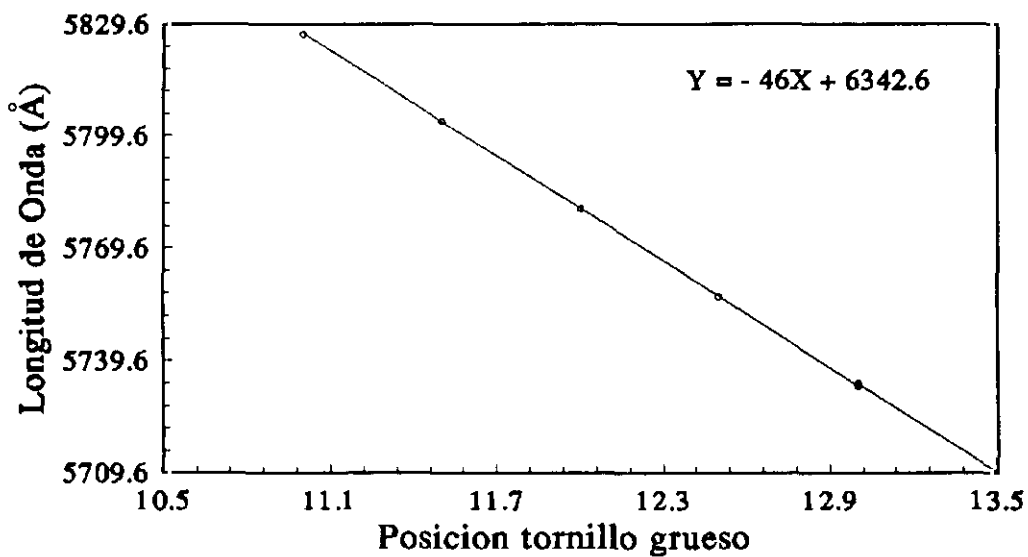


FIG. VII. Calibración del tornillo micrométrico de paso grueso (T_g). La pendiente de la recta indica que cada 100 divisiones del tornillo corresponden a 46 Å.

2.8. COLORANTES UTILIZADOS

En la Tabla I se recogen los colorantes seleccionados para estudiar los distintos sobretonos $(0, \nu_2, 0)$ del $\text{CH}_2 \text{ } ^1\text{B}_1$. En ella aparece también especificado el disolvente utilizado, la concentración de la disolución, la longitud de onda donde se presenta el máximo de la emisión y el rango de sintonización.

TABLA I. *Colorantes utilizados en los experimentos, junto con el disolvente, la concentración, la longitud de onda donde se presenta el máximo de la emisión y el rango de sintonización; para los tres sobretonos estudiados del $\text{CH}_2 \text{ } ^1\text{B}_1$.*

sobretono (0, ν_2 , 0)	colorante	disolvente	concentración g/l	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	rango de sintonización (nm)
(0, 13, 0)	Rh B	Metanol	0.9	600	588 a 644
(0, 14, 0)	Rh 6G	Metanol	1.2	581	569 a 608
(0, 15, 0)	Cumarina 153	Metanol	4.2	540	522 a 600

2.9. DETECCIÓN Y REGISTRO DE LA SEÑAL DE FLUORESCENCIA

2.9.1. Célula de fotólisis

En la Fig. VIII se muestra la célula de fotólisis utilizada en el experimento. Su diseño tiene el doble propósito de reducir el esparcimiento de la luz de los láseres por choques con las paredes y las ventanas y la retroreflexión de la luz de los mismos en la ventana opuesta a la entrada de cada láser. Esta célula es de vidrio Pyrex. El cuerpo central es un balón de vidrio de 250 ml con una salida donde se encuentra la cabeza de un medidor de presión tipo baratrón MKS; en el balón están situados dos brazos laterales largos con salidas controladas por dos llaves de vidrio, y dos cuernos de wood para minimizar la luz dispersada, estos brazos están terminados con dos ventanas de cuarzo V1. Un tercer brazo lateral está situado perpendicularmente a los anteriores, sale del cuerpo central del balón está cerrado con una ventana de vidrio V2 Pyrex, por donde se detecta la fluorescencia.

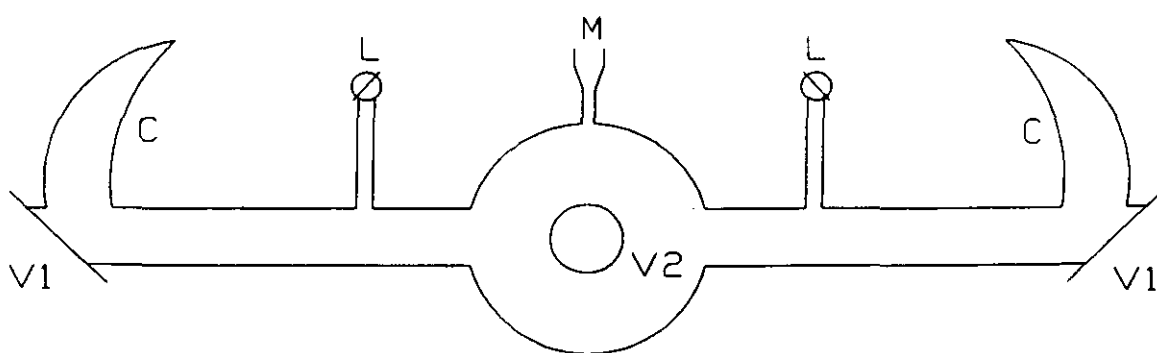


FIG. VIII. Célula de fotólisis. V1: ventana de entrada de los láseres en la célula; V2: ventana de observación de la fluorescencia; C: cuerno de Wood; L: Conexión con la línea de vacío; M: manómetro.

2.9.2. Detección de la fluorescencia

La señal de fluorescencia se detecta en dirección perpendicular al eje de propagación de los láseres. Para reducir la luz dispersada debida a los láseres de fotólisis y de excitación se colocan dos filtros de color de paso largo HOYA a la salida de la ventana V2 de la célula de fluorescencia. Para la observación de la señal de fluorescencia, un tercer filtro interferencial SPECAC con una anchura de banda de ± 5 nm se coloca detrás de los dos anteriores. Detrás de los filtros se coloca el fotomultiplicador EMI 9816 QB, con respuesta espectral S-20, alimentado a 2200 V mediante una fuente estabilizada de alta tensión Branderbourg. En la Tabla II se recogen los filtros seleccionados para estudiar los distintos sobretonos $(0, \nu_2, 0)$ del CH_2 ${}^1\text{B}_1$.

La señal de salida del fototubo se envía o bien a un osciloscopio digital (Tektronics 2430 de 40 MHz de ancho de banda) para el estudio cinético en tiempo real o bien a un sistema Boxcar-Interfase para la toma de espectros. Tanto las técnicas de las medidas cinéticas como la toma de espectros se detallarán más adelante.

2.9.3. Medidas cinéticas

Las medidas cinéticas se realizaron enviando la señal de fluorescencia a la salida del fotomultiplicador a una entrada del osciloscopio con una impedancia de 50 ohm para estudiar la evolución de la señal en tiempo real. Las señales de fluorescencia se registran en el osciloscopio y se promedian sobre 128 disparos del láser de fotólisis. Una vez promediada la señal en el osciloscopio, se almacena en un ordenador IBM compatible en un fichero de 1024 parejas Intensidad/Tiempo para su posterior análisis.

El promedio de varias señales temporalmente resueltas, impone unas condiciones que deben de cumplirse:

- a.- La intensidad suficiente de la señal como para poder fijar en el osciloscopio un nivel de disparo alto para evitar disparos debidos al ruido.

- b.- La variación temporal entre las señales promediadas y la señal de disparo del osciloscopio debe ser mínima.

Para ello se eligió la fluorescencia del interruptor (spark-gap) del láser de XeCl como trigger externo para disparar el osciloscopio. Esta señal de fluorescencia que se considera adecuada para este propósito se lleva mediante fibra óptica a un fotodiodo PIN (BPX-65), con tiempo de respuesta del orden de 1 ns, donde se convierte en una señal eléctrica y de ahí se lleva al osciloscopio.

TABLA II. *Filtros utilizados en los experimentos, para la observación de la fluorescencia en los sobretonos del CH_2 1B_1 $(0, \nu_2, 0)$, $\nu_2 = 13, 14$ y 15 .*

Filtros	(0,13,0)	(0,14,0)	(0,15,0)
cutoff	520 nm Hoya Y52	520 nm Hoya Y52	520 nm Hoya Y52
cutoff	640 nm Hoya R64	620 nm Hoya R62	600 nm Hoya R62
Interferencial	680 nm Specac 680 FS 10-50	640 nm Specac 640 FS 10-50	610 nm Specac 640 FS 10-50

2.10. AUTOMATIZACION DEL SISTEMA Y TOMA DE ESPECTROS

La obtención de espectros con resolución rotacional ha sido uno de los objetivos del trabajo, puesto que era la única vía de identificación de las transiciones del $\text{CH}_2 \text{ } ^1\text{B}_1$ estudiado en esta memoria. Para la sintonización automatizada de la longitud de onda del oscilador se utilizó: una unidad "BOXCAR" Stanford Research SR 250, una unidad de interfase Stanford Research SR 245 comunicada a través de una puerta RS 232 con un ordenador IBM compatible, un motor paso a paso MAE HY200-215 de 200 pasos por vuelta acoplado al tornillo micrométrico del láser de paso fino que permite el movimiento del espejo sintonizador, una unidad de control entre la interfase SR 245 y el motor, que contiene un controlador GS 200 que permite duplicar el número de pasos por vuelta dejándole en 400 pasos/vuelta y un programa que controla la automatización del sistema. En la Fig.IX se muestra el dispositivo experimental tanto para la medidas cinéticas en tiempo real como para la toma de espectros.

La activación de los dispositivos electrónicos puede ser interna o externa, en nuestro caso siempre se utilizó la fluorescencia del "spark-gap" del láser de XeCl como señal de disparo, y se llevó por medio de una fibra óptica a un fotodiodo. Una vez convertidas las señales de fluorescencia y de disparo en señales eléctricas pasan al integrador "BOXCAR", esta unidad está constituida por un generador de puerta, un integrador rápido y un circuito de promediado. El generador de puerta activado externamente como se ha mencionado anteriormente permite seleccionar un retraso entre la señal de trigger y la apertura de la puerta desde 25 ns hasta 100 ms. La anchura temporal de la puerta puede ser ajustada entre 2 ns y 15 μs . El retraso y la anchura temporal seleccionados en nuestros experimentos son de 20 μs y 15 μs respectivamente. El integrador actúa durante el tiempo que permanece abierta la puerta y su salida está normalizada por la anchura de la puerta para dar un voltaje proporcional al promedio de la señal durante el tiempo de muestreo.

A la salida del "BOXCAR" la señal pasa a la unidad de interfase SR 245, desde el cual se controla el motor paso a paso, esta unidad está sincronizada a través de la salida "busy" del "BOXCAR". Los datos procedentes del integrador se transmiten al ordenador donde se almacenan en un fichero y a la vez se visualiza el espectro. El listado del programa que gestiona la automatización se muestra en el Apéndice I.

Los espectros de excitación de la fluorescencia registrados, se han tomado siempre sobre un rango de barrido de 6 Å, a intervalos de 0.045 Å, que es menor que la anchura de línea del láser de colorante y un promedio de 16 disparos por punto. Los espectros se registran y almacenan en ficheros, lo que permite manejarlos y empalmarlos si son requeridos en un rango más amplio que el registrado (6 Å). Las limitaciones del rango del barrido viene originada por la velocidad de repetición del láser de bombeo XeCl, que es de un disparo cada tres segundos, por lo que se necesita un largo tiempo para cada espectro, y por la descomposición de la cetena.

Uno de los problemas importantes que nos encontramos en la realización de los experimentos, es la existencia de una señal que aparece al introducir una presión de cetena en la célula de fluorescencia sin seleccionar una transición determinada del CH_2 $^1\text{B}_1$. Esta señal fue detectada tanto en el osciloscopio como en los espectros de excitación registrados en el experimento, apareciendo en los mismos como un fondo continuo estando las transiciones del metileno superpuestas encima. La magnitud de la señal de este fondo con respecto a la señal de una de las transiciones más intensa en el sobretono $(0,14,0) 4_{04} \longrightarrow 4_{14}$ era de aproximadamente el 50%.

Con el fin de determinar el origen de este fondo, se llevó a cabo una extensa investigación. Después de agotar todas las posibilidades que podían dar lugar a este fondo, se dirigieron las sospechas a la calidad del láser de colorante. La existencia de esta señal de fondo impidió la realización de cualquier medida cinética, puesto que la

relación señal/fondo era intolerable. Por otro lado, los tiempos de vida de fluorescencia de las dos señales eran del mismo orden aproximadamente (decenas de μs), por tanto no se podía trabajar bajo estas condiciones

La solución a este problema fue la inserción del filtro espacial descrito anteriormente. Con la inserción del filtro espacial se mejoraron considerablemente las condiciones experimentales y nos permitió trabajar con una señal de la transición $(0,14,0) 4_{04} \longrightarrow 4_{14}$ del sobretono $(0,14,0)$ de cuatro a cinco veces mayor que la señal del fondo. Al no saber cualitativamente como era la contribución que tenía la señal del fondo en la señal de fluorescencia del nivel rotacional en estudio, se repitieron las medidas hechas anteriormente (antes de la inserción del filtro espacial) y se comprobó que con una señal de fluorescencia de un nivel rotacional dos veces mayor que la señal del fondo, las medidas son fiables puesto que se reprodujeron los mismos datos antes y después de la inserción del filtro espacial. Con esto se decidió trabajar con una relación señal/fondo igual a dos como límite inferior.

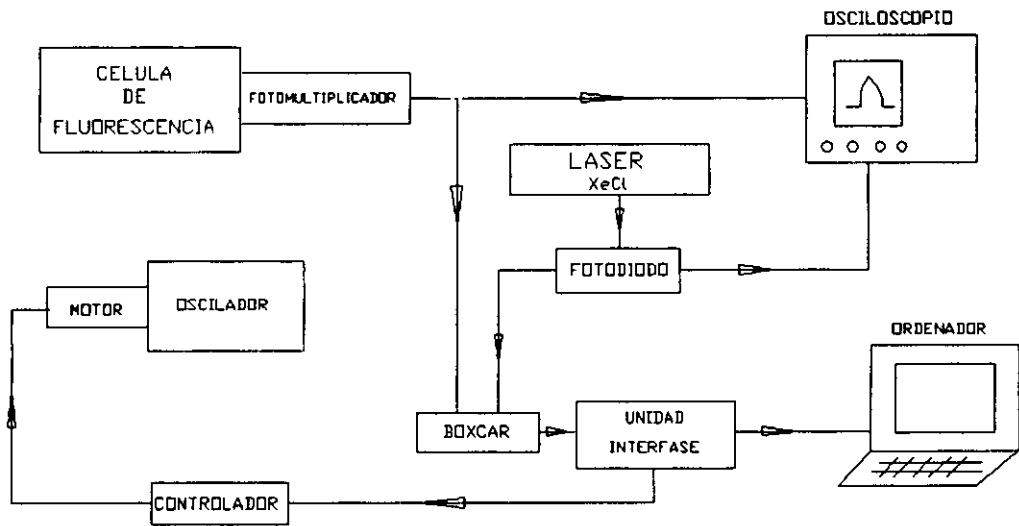


FIG.IX. Sistema de detección de la señal de fluorescencia, donde aparecen los aparatos o bien para el análisis con resolución temporal o bien para la toma de espectros.

2.11. LINEA DE VACIO

Todas las operaciones con gases, se llevaron a cabo en una línea de vacío de vidrio Pyrex con llaves de teflón, provista de una bomba rotatoria, una difusora de aceite y una trampa de impurezas enfriada por nitrógeno líquido. Las presiones se midieron con manómetros capacitivos Baratrón MKS de distinto rango (de 0 a 10 y de 0 a 1000 Torr). Las medidas de vacío se realizaron por medio de un Pirani Edwards, modelo 25-EK con escala graduada de 1 atm hasta 10^3 Torr y con un Penning Edwards, modelo PR-10C con una escala graduada de 10^3 hasta 10^7 Torr. El máximo vacío dinámico habitual es de $2 \cdot 10^5$ Torr, y no se realizó ninguna operación por encima de 10^4 Torr.

2.12. SUSTANCIAS UTILIZADAS

Los gases utilizados en los experimentos se recogen en la tabla [3], todos los gases son comerciales a excepción de la cetena que es sintetizada y purificada en nuestro laboratorio. La cetena es conocida por su alta reactividad; su síntesis se realiza a partir de compuestos orgánicos con el grupo CH_3CO , los precursores típicos son ácido acético [*H.Fallyn, 1957*], anhídrido acético [*R.Nuttal, 1971*] o acetona. El precursor empleado aquí es el anhídrido acético y el método de síntesis es la pirólisis. Una descripción detallada de la síntesis de la cetena se encuentra en la referencia [*I.G.Moreno, 1989. Tesis Doctoral*]. El control de la pureza de cetena se llevó a cabo mediante los siguientes métodos espectroscópicos:

1.- Espectrometría de masas

2.- Espectroscopía IR

1) La espectrometría de masas es uno de los métodos más sensibles y rápidos de análisis de sustancias [*W.Mcfadden, 1973*]. Se ha empleado un espectrómetro de masa de tipo cuadrupolar donde la ionización de la muestra se produce por impacto electrónico con una energía de 90 eV. En la Fig.X se muestra el espectro de masas de la cetena sintetizada una vez eliminado el fondo.

TABLA III *Sustancias utilizadas en el experimento, junto con la pureza de cada gas y su procedencia.*

SUSTANCIA	PUREZA	PROCEDENCIA
Helio	99.998 %	SEO
Neon	99.99 %	Matheson
Argon	99.99 %	SEO
Kripton	99.99 %	Matheson
Xenon	99.995 %	Matheson
Cetena	99.0 %	-----

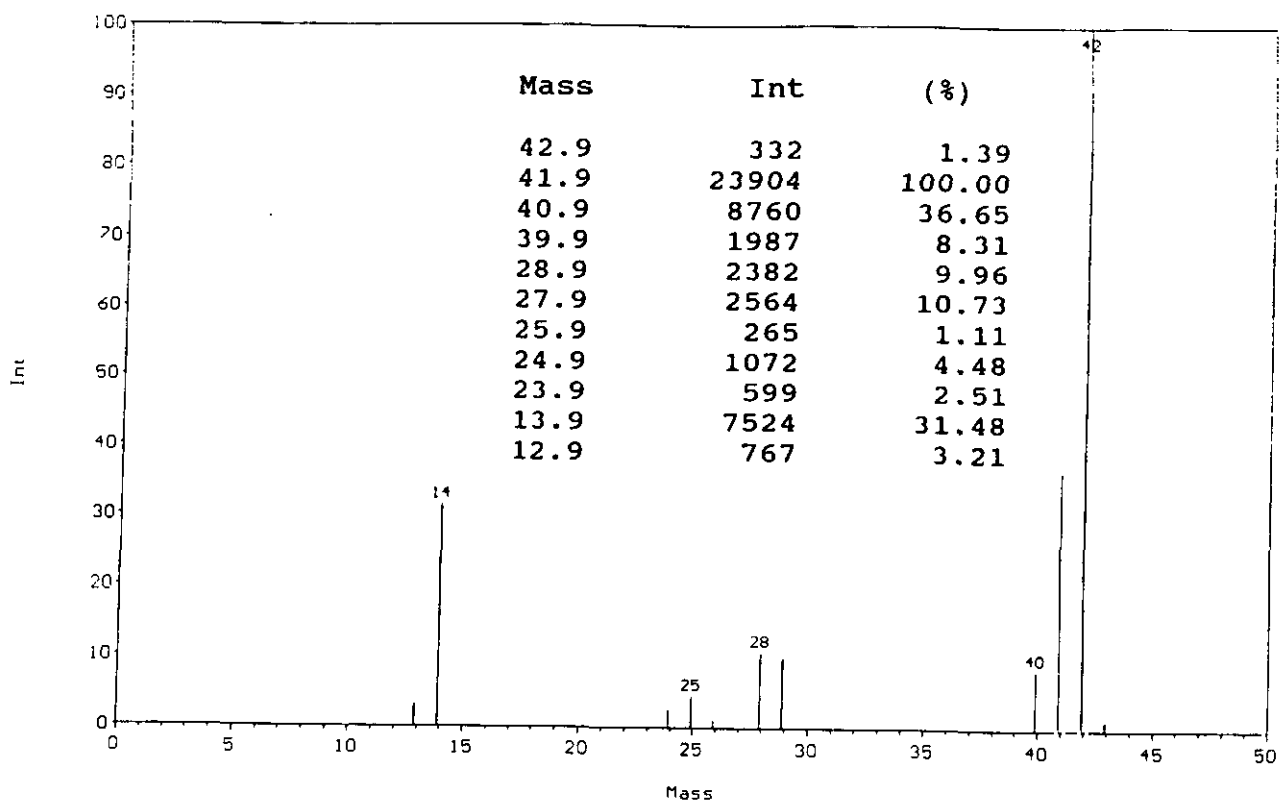


FIG.X *Espectro de masas de cetena, donde aparecen en la figura la relación de masas y % de intensidad del espectro.*

2) El espectro de infrarrojo de la cetena se llevó a cabo en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 125 de doble haz, perteneciente al Instituto de Optica "Daza Valdés" del C.S.I.C.

La célula utilizada es de vidrio Pyrex de 10 cm de longitud, de paso con ventanas de NaCl de 2 cm de diámetro y de 5 mm de espesor. El espectro se muestra en la Fig.XI. Las posiciones y las intensidades de las bandas coincide con las mencionadas en las referencias [W.R.Harp, 1947] y [W.F.Arendale, 1957].

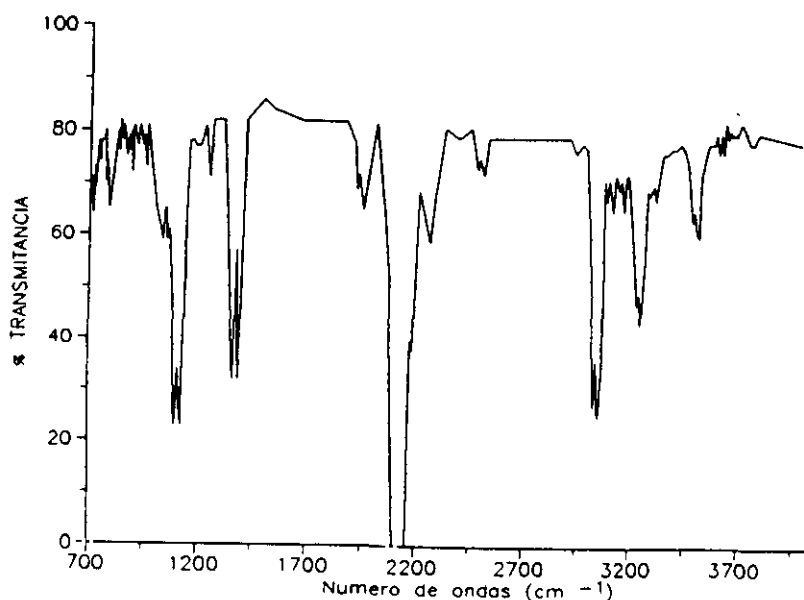


FIG.XI *Espectro Infrarrojo de la cetena.*

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1. INTRODUCCION

Las medidas cinéticas del $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1 (0, \nu_2, 0)$ en los niveles rotacionales estudiados y reflejados en esta memoria, se llevaron a cabo después de identificar las transiciones que pueblan estos niveles. A partir de estas medidas se determinó tanto el tiempo de vida radiativo como la constante cinética por colisión para cada uno de los niveles estudiados.

En este capítulo, se presenta en primer lugar las condiciones de trabajo para las medidas cinéticas, a continuación, se muestran los espectros de excitación de fluorescencia del $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1 (0, \nu_2, 0)$ y por último se presentan las medidas cinéticas.

3.2. CONDICIONES DE TRABAJO PARA LAS MEDIDAS CINÉTICAS

Para llevar a cabo el estudio cinético del metileno, han sido necesarias una serie de medidas experimentales que confirman las condiciones adecuadas y ya establecidas a lo largo de la historia del estudio de este radical. Estas medidas constan de las partes siguientes:

1. El estudio de la influencia de la energía de los láseres (Excímero y Colorante) en la formación del $\text{CH}_2 \ ^1\text{A}_1$ y $\ ^1\text{B}_1$.
2. La determinación de la presión base de cetena para las medidas cinéticas.

3.2.1. Influencia de la energía de los láseres (excímero y colorante) en la formación del $\text{CH}_2 \ ^1\text{A}_1$ Y $\ ^1\text{B}_1$

El estudio de la dependencia de la señal de fluorescencia del metileno $\ ^1\text{B}_1$ (0,v₂,0) con la energía de los láseres tiene los objetivos siguiente:

- . Asegurarse que el $\text{CH}_2 \ ^1\text{A}_1$ se forma en un proceso monofotónico a partir de la cetena que se disocia al absorber un fotón de 308 nm.

- . Con la energía del láser de colorante, asegurarse de la exclusión de fenómenos de saturación.

Para estudiar el rendimiento de formación del $\text{CH}_2 \ ^1\text{A}_1$ (0,0,0) en función de la energía del láser de excímero, se procedió de la siguiente forma : Se fijó la longitud de onda del láser de colorante a 590.5nm y esta corresponde a la transición $\ ^1\text{B}_1(0,14,0)4_{04} \leftarrow \ ^1\text{A}_1(0,0,0)4_{14}$. Variando la energía del láser de fotólisis mediante filtros neutros de transmisión calibrada se obtuvo la señal de fluorescencia en función de la energía del láser de fotólisis.

En la Fig. I se muestra la señal de fluorescencia en función de la energía del láser de excímero, donde los valores de la señal y de la energía están normalizados respecto a su valor máximo. La dependencia de la señal de fluorescencia con la energía del láser es lineal dentro de los errores experimentales, indicando así que la formación del radical $\text{CH}_2 \ ^1\text{A}_1$ es un proceso monofotónico, al absorber un fotón de 308 nm, y por lo tanto se puede descartar cualquier otro proceso que pudiese dar lugar a la formación del metileno en su estado electrónico $\ ^1\text{A}_1$.

Para el estudio de la influencia que tiene la energía del láser de colorante en la formación del $\text{CH}_2 \text{ } ^1\text{B}_1 (0, v_2, 0)$, se repite el procedimiento anterior, con la diferencia que ahora se fija la energía del láser de disociación (XeCl) y se varía la energía del láser de colorante mediante filtros neutros de transmisión calibrada. En la Fig. II se muestra la dependencia de la señal de fluorescencia con la energía del láser de colorante. Los valores de la señal de fluorescencia y de la energía del láser de colorante están normalizados respecto a su valor máximo. En la Fig. II se observa una dependencia lineal afirmando que el proceso de producción del radical $\text{CH}_2 \text{ } ^1\text{B}_1$ es un proceso de primer orden y se descartan los fenómenos de saturación.

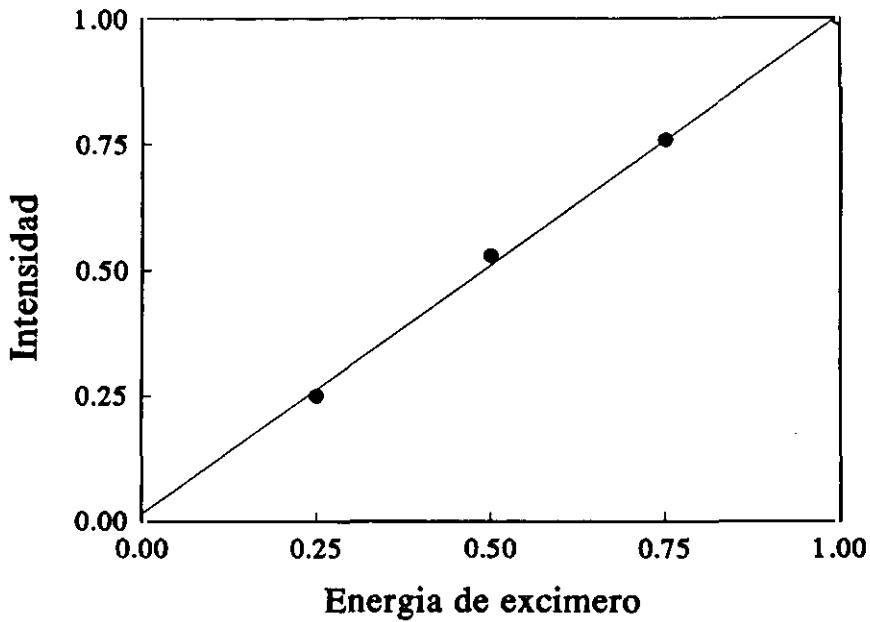


FIG.I. Dependencia de la intensidad de fluorescencia del $\text{CH}_2^1\text{B}_1(0,14,0)_{404}$ con la energía del láser de excímero (la energía máxima obtenida del láser de excímero es del orden de 35 mJ). Tanto la energía del láser como la intensidad de fluorescencia están normalizadas respecto a su valor máximo.

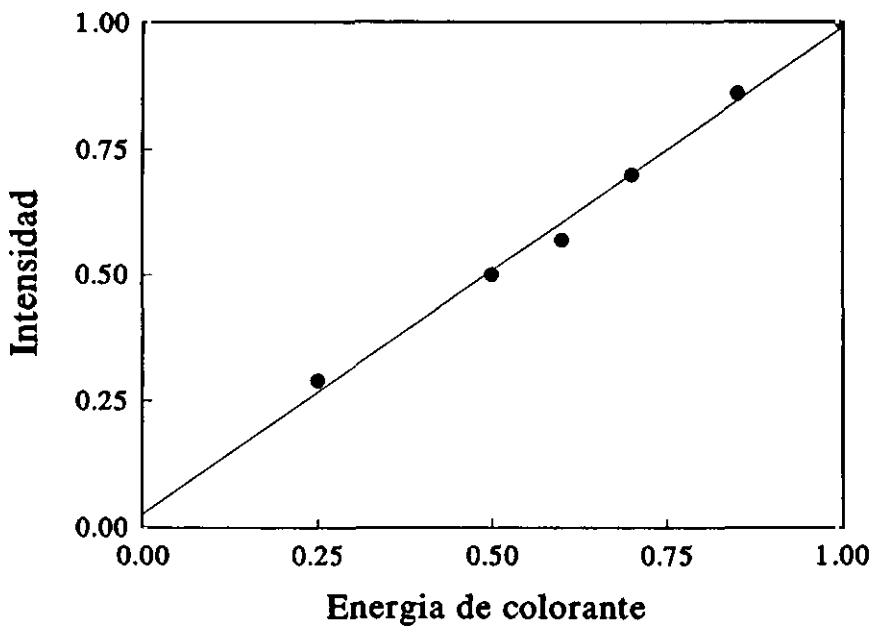


FIG.II. Dependencia de la intensidad de fluorescencia del $\text{CH}_2^1\text{B}_1(0,14,0)_{404}$ con la energía del láser de colorante (la energía máxima obtenida del láser de colorante es del orden de 1.5 mJ). Tanto la energía del láser como la intensidad de fluorescencia están normalizadas respecto a su valor máximo.

3.2.2. Determinación de la presión base de cetena para las medidas cinéticas

Para la elección de una presión de cetena adecuada para las medidas cinéticas se analiza la dependencia de la señal de fluorescencia con la presión de CH_2CO en un rango de presiones comprendido entre 0 y 200 mTorr. Esta dependencia se determinó en los sobretonos (0,13,0), (0,14,0) y (0,15,0) irradiando sobre la cetena.

En las Fig.III, IV y V se muestra la señal de fluorescencia de los niveles rotacionales 1_{11} , 4_{04} y 6_{15} correspondientes a los sobretonos (0,13,0), (0,14,0) y (0,15,0) respectivamente en función de la presión de cetena. En estas figuras se observa que la señal de fluorescencia se incrementa a medida que aumenta la presión de cetena, hasta alcanzar un máximo, y se satura a partir de la presión correspondiente a este máximo. En el rango de presiones comprendido entre 0 mTorr y la presión que corresponde a la máxima señal (el inicio de la saturación de la señal), el incremento de la señal indica que los procesos colisionales entre el metileno formado en la célula y la cetena no son importantes. Para las medidas cinéticas se eligió por tanto las presiones que corresponden a la máxima señal dentro de esta región.

En el sobretono (0,14,0) se realizaron las medidas cinéticas con presión base de 60 mTorr de cetena, mientras que en los sobretonos (0,13,0) y (0,15,0) se realizaron las medidas con una presión base de 40 mTorr de cetena. Esta diferencia en la presión es debida a que el máximo se alcanza en distintas presiones y esto puede ser debido al tipo de perturbación que sufre cada sobretono. La similitud en los sobretonos (0,13,0) y (0,15,0) podrían indicar que las perturbaciones que les afectan son del mismo tipo.

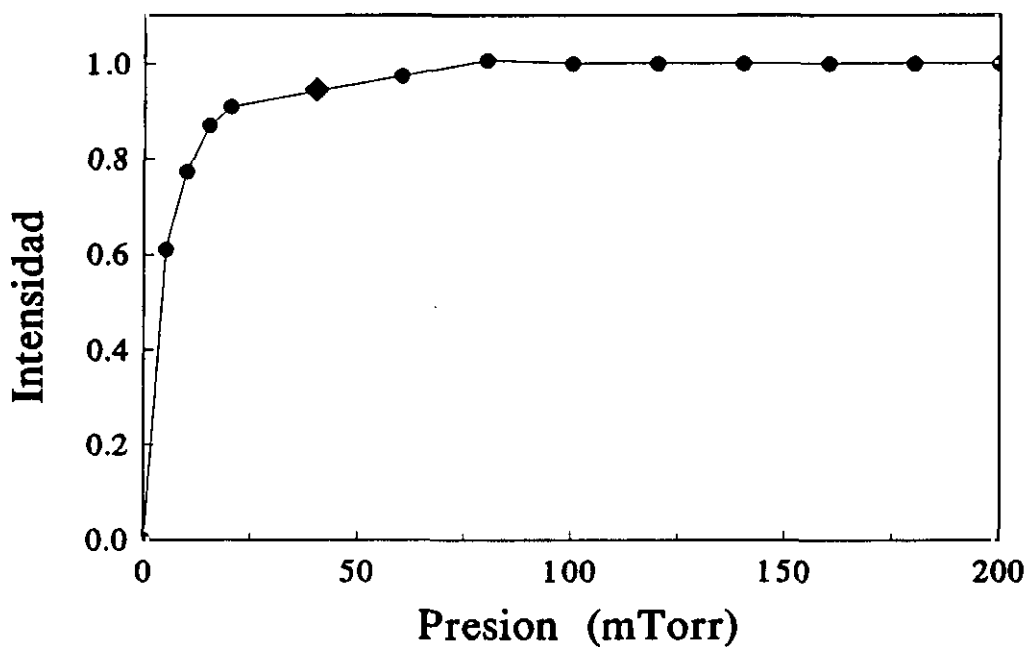


FIG.III. Dependencia de la intensidad de fluorescencia del nivel rotacional 1_{11} del CH_2 1B_1 (0,13,0) normalizada respecto a su valor máximo, con la presión de la ceteno. La presión base de ceteno elegida para las medidas cinéticas (punto en forma de rombo) en este sobretono es de 40 mTorr.

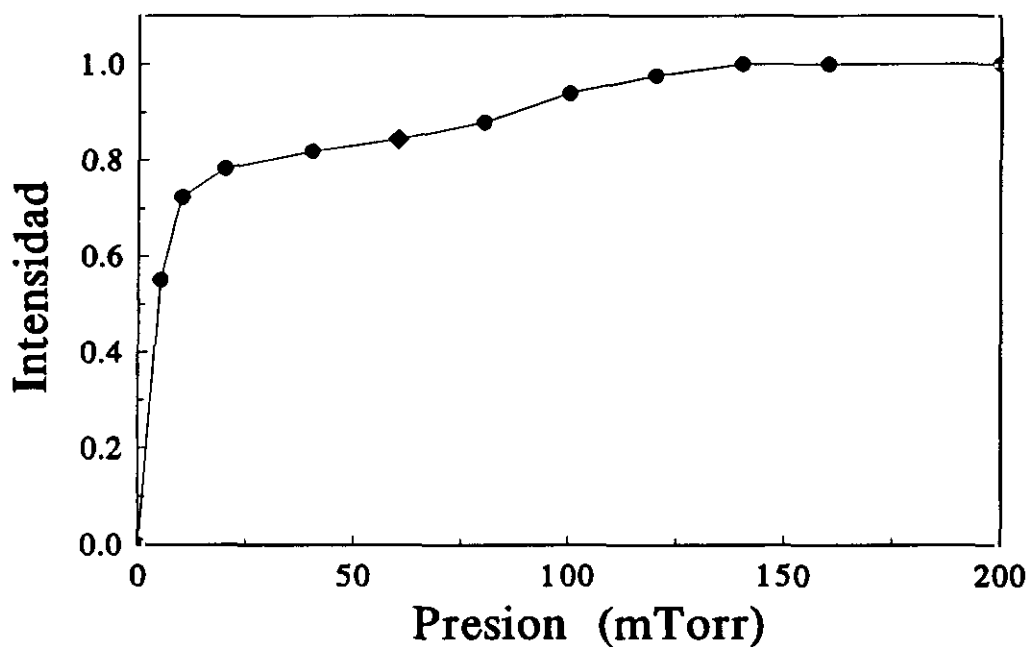


FIG.IV. Dependencia de la intensidad de fluorescencia del nivel rotacional 4_{04} del $CH_2 \ ^1B_1 (0,14,0)$ normalizada respecto a su valor máximo, con la presión de la cetena. La presión base de cetena elegida para las medidas cinéticas (punto en forma de rombo) en este sobretono es de 60 mTorr.

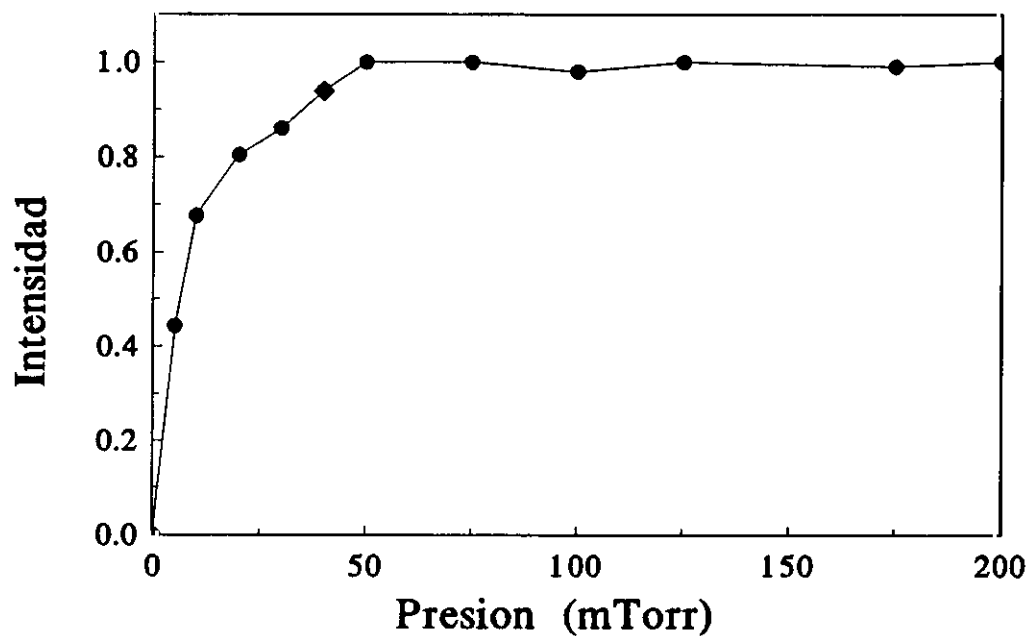


FIG.V. Dependencia de la intensidad de fluorescencia del nivel rotacional 6_{15} del CH_2 ${}^1\text{B}_1$ (0,15,0) normalizada respecto a su valor máximo, con la presión de la cetena. La presión base de cetena elegida para las medidas cinéticas (punto en forma de rombo) en este sobretono es de 40 mTorr.

3.3. ESPECTRO DE EXCITACION DE FLUORESCENCIA DEL CH_2 ${}^1\text{B}_1$ (0, ν_2 , 0)

El objetivo de la toma de los espectros de excitación de fluorescencia durante la realización de los experimentos reflejados en esta memoria, es la identificación de las transiciones que pueblan los niveles rotacionales del CH_2 ${}^1\text{B}_1$ (0, ν_2 , 0). Esta identificación se realizó de acuerdo con la información espectroscópica existente en la literatura en la región espectral comprendida entre 11000 y 19000 cm^{-1} que corresponde a la transición ${}^1\text{B}_1 \leftarrow {}^1\text{A}_1$ [G.Herzberg, 1966], [H.Petek, 1987] y [C.B.Moore, 1992].

A continuación, se presentan los espectros de excitación de fluorescencia de los sobretonos (0,13,0), (0,14,0) y (0.15,0). Es conveniente hacer notar aquí lo siguiente:

- Las ramas que aparecen en los espectros son ${}^{\Delta K_a}P_{K_a K_c}$, ${}^{\Delta K_a}Q_{K_a K_c}$ y ${}^{\Delta K_a}R_{K_a K_c}$, donde los símbolos P, Q y R corresponden a los valores de $\Delta J = -1, 0, +1$ respectivamente y los términos K_a y K_c corresponden al nivel rotacional de partida.

Las intensidades de las líneas en los espectros registrados y mostrados en las Fig. VI, VII y VIII no reflejan las intensidades reales de las mismas, debido a que el espectro entero se registró a trozos en distintos intervalos de tiempo.

3.3.1. Espectro de excitación de fluorescencia del CH₂ ¹B₁ (0,13,0)J_{KaKc}.

En la Fig.VI se muestra el espectro de excitación de fluorescencia del CH₂ de la transición ¹B₁ (0,13,0) ← ¹A₁ (0,0,0) en la región espectral entre 618.5 y 623.5 nm. En esta región espectral también aparecen líneas que corresponden a las transiciones

$${}^1B_1(0,14,0)J_{KaKc} \leftarrow {}^1A_1(0,0,0)J_{KaKc} \text{ y } {}^1B_1(0,15,0)J_{KaKc} \leftarrow {}^1A_1(0,1,0)J_{KaKc}.$$

En la transición ¹B₁ (0,13,0) ← ¹A₁ (0,0,0), las ramas R y Q están entremezcladas, mientras que la rama P está totalmente resuelta. De esta última no aparece ninguna línea en el rango espectral excitado. Este espectro presenta una cierta complejidad debido al gran número de líneas existentes en este rango espectral.

Las bandas rovibrónicas que aparecen en la región estudiada corresponden a las transiciones:

$$K_a' = 1 \leftarrow K_a'' = 0$$

$$K_a' = 1 \leftarrow K_a'' = 2$$

$$K_a' = 3 \leftarrow K_a'' = 2$$

$$K_a' = 4 \leftarrow K_a'' = 5$$

y se las denomina Π ← Σ, Π ← Δ, φ ← Δ y Γ ← H respectivamente por su similitud con una molécula lineal.

Las transiciones que aparecen en el espectro de excitación del CH_2 $^1\text{B}_1$ $(0,13,0)_{J_{KaKc}} \leftarrow ^1\text{A}_1 (0,0,0)_{J_{KaKc}}$ en la región estudiada, de menor a mayor longitud de onda son las siguientes:

$^1\text{R}_{0,J}$	$6_{15} \leftarrow 5_{05}$	16154.94 cm^{-1}	
		*	16153.22 cm^{-1}
		*	16144.80 cm^{-1}
$^1\text{R}_{0,J}$	$5_{14} \leftarrow 4_{04}$	16138.98 cm^{-1}	
$^p\text{Q}_{4,J-3}$	$6_{15} \leftarrow 6_{43}$	16138.061 cm^{-1}	$(0,15,0) \leftarrow (0,1,0)$
$^1\text{R}_{0,J}$	$4_{13} \leftarrow 3_{03}$	16126.17 cm^{-1}	
			16122.86 cm^{-1}
		*	16116.82 cm^{-1}
$^1\text{R}_{0,J}$	$3_{12} \leftarrow 2_{02}$	16111.65 cm^{-1}	
$^1\text{R}_{0,J}$	$2_{11} \leftarrow 1_{01}$	16098.08 cm^{-1}	
		*	16096.61 cm^{-1}
$^1\text{R}_{0,J}$	$2_{11} \leftarrow 1_{01}$	16096.59 cm^{-1}	
$^p\text{R}_{2,J-1}$	$7_{17} \leftarrow 6_{25}$	16095.82 cm^{-1}	
$^p\text{Q}_{5,J-5}$	$5_{42} \leftarrow 5_{50}$	16095.24 cm^{-1}	$(0,14,0) \leftarrow (0,0,0)$
$^1\text{R}_{2,J-1}$	$5_{33} \leftarrow 4_{23}$	16091.91 cm^{-1}	$(0,15,0) \leftarrow (0,1,0)$
$^p\text{Q}_{5,J-4}$	$6_{42} \leftarrow 6_{52}$	16091.07 cm^{-1}	$(0,14,0) \leftarrow (0,0,0)$
		*	16089.56 cm^{-1}
$^1\text{R}_{0,J}$	$1_{10} \leftarrow 0_{00}$	16083.58 cm^{-1}	
			16082.78 cm^{-1}
$^1\text{R}_{2,J-1}$	$6_{33} \leftarrow 5_{23}$	16082.78 cm^{-1}	
$^p\text{R}_{2,J-1}$	$5_{15} \leftarrow 4_{23}$	16080.29 cm^{-1}	
$^1\text{R}_{2,J-2}$	$5_{32} \leftarrow 4_{22}$	16077.52 cm^{-1}	
$^1\text{R}_{2,J-2}$	$4_{32} \leftarrow 3_{22}$	16074.75 cm^{-1}	
$^p\text{R}_{2,J-2}$	$4_{14} \leftarrow 3_{22}$	16072.67 cm^{-1}	
$^p\text{R}_{2,J-2}$	$4_{13} \leftarrow 3_{21}$	16072.51 cm^{-1}	
$^p\text{R}_{2,J-2}$	$5_{14} \leftarrow 4_{22}$	16069.21 cm^{-1}	
$^1\text{R}_{2,J-2}$	$4_{31} \leftarrow 3_{21}$	16068.90 cm^{-1}	$(0,15,0) \leftarrow (0,1,0)$

${}^pR_{2,J-2}$	$4_{13} \leftarrow 3_{21}$	16068.66 cm^{-1}
${}^rQ_{0,J}$	$7_{17} \leftarrow 7_{07}$	16068.50 cm^{-1}
${}^pR_{2,J-2}$	$6_{15} \leftarrow 5_{23}$	16068.24 cm^{-1}
${}^pR_{2,J-2}$	$3_{12} \leftarrow 2_{20}$	16065.64 cm^{-1}
${}^rQ_{0,J}$	$1_{11} \leftarrow 5_{01}$	16064.48 cm^{-1}
${}^pR_{2,J-1}$	$3_{13} \leftarrow 2_{21}$	16064.08 cm^{-1}
${}^pR_{2,J-2}$	$6_{15} \leftarrow 5_{23}$	16062.61 cm^{-1}

-. Las transiciones con asterisco (*) son transiciones observadas por Herzberg pero no están asignadas.

-. Cuando las líneas no corresponden a la transición ${}^1B_1(0,13,0) \leftarrow {}^1A_1(0,0,0)$, se indica en el margen derecho.

Para el estudio cinético, se han seleccionado niveles rotacionales que se pueblan mediante las transiciones siguientes:

${}^pQ_{5,J-5}$	$5_{42} \leftarrow 5_{50}$	16095.24 cm^{-1}
${}^pR_{2,J-1}$	$5_{15} \leftarrow 4_{23}$	16080.29 cm^{-1}
${}^pR_{2,J-2}$	$4_{13} \leftarrow 3_{21}$	16068.66 cm^{-1}
${}^rQ_{0,J}$	$7_{17} \leftarrow 7_{07}$	16068.50 cm^{-1}
${}^rQ_{0,J}$	$1_{11} \leftarrow 1_{01}$	16064.48 cm^{-1}
${}^rQ_{0,J}$	$3_{13} \leftarrow 3_{03}$	16058.41 cm^{-1}
${}^rQ_{0,J}$	$3_{13} \leftarrow 3_{03}$	16058.28 cm^{-1}
${}^rQ_{0,J}$	$5_{15} \leftarrow 5_{05}$	16058.31 cm^{-1}

donde las transiciones $4_{13} \leftarrow 3_{21}$ y $7_{17} \leftarrow 7_{07}$ no están resueltas, al igual que las transiciones $3_{13} \leftarrow 3_{03}$ y $5_{15} \leftarrow 5_{05}$ debido a que la separación energética entre ellas está por debajo de la resolución espectral del sistema experimental.

Además, se ha seleccionado el nivel rotacional 5_{42} a partir de la transición ${}^1B_1(0,14,0)5_{42} \leftarrow {}^1A_1(0,0,0)5_{50}$, que se encuentra en la región espectral estudiada en el sobretono (0,13,0).

Los niveles rotacionales seleccionados en este sobretono tienen $K_a = 1$ excepto el nivel 5_{42} que tiene $K_a = 4$. Por tanto todos estos niveles están perturbados por el efecto Renner-Teller que acopla el estado electrónico 1B_1 con el estado 1A_1 . Los niveles 3_{13} y 5_{15} están además perturbados por interacción spin-órbita que acopla los estados electrónicos 1B_1 y 3B_1 [H. Petek, 1986].

3.3.2. Espectro de excitación de fluorescencia del CH_2 ${}^1B_1(0,14,0)J_{K_aK_c}$.

En la Fig. VII se muestra el espectro de excitación de fluorescencia del CH_2 de la transición ${}^1B_1(0,14,0) \leftarrow {}^1A_1(0,14,0)$ en la región entre 588,3 y 591,5 nm. Las líneas observadas corresponden a la transición ${}^1B_1(0,14,0)J_{K_aK_c} \leftarrow {}^1A_1(0,0,0)J_{K_aK_c}$. En el espectro se observa que las ramas R y Q están entremezcladas, mientras que la rama P está perfectamente resuelta.

Para el estudio cinético, se han seleccionado niveles rotacionales que se pueblan mediante las transiciones siguientes:

${}^pP_{1,J-1}$	$0_{00} \leftarrow 1_{10}$	$16909.467 \text{ cm}^{-1}$
${}^pQ_{1,J}$	$4_{04} \leftarrow 4_{14}$	$16928.878 \text{ cm}^{-1}$
${}^pQ_{1,J}$	$6_{06} \leftarrow 6_{16}$	$16939.093 \text{ cm}^{-1}$
${}^pR_{1,J-1}$	$2_{02} \leftarrow 1_{10}$	$16857.026 \text{ cm}^{-1}$

estas líneas están resueltas; la transición más intensa observada en el espectro es la $4_{04} \leftarrow 4_{14}$. Estas bandas rovibrónicas seleccionadas corresponden a transiciones $K_a' = 0 \leftarrow K_a'' = 1$ y se las denomina bandas $\Sigma \leftarrow \Pi$ por su similitud con las bandas de una molécula lineal.

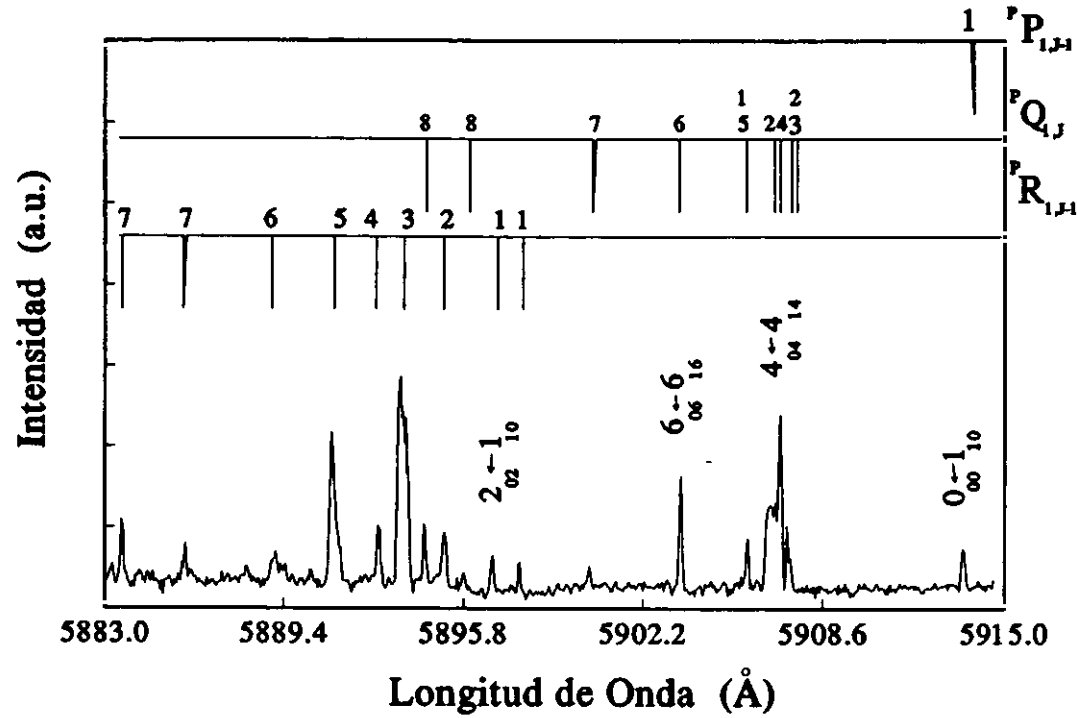


FIG.VII. Espectro de excitación de fluorescencia del CH_2 1B_1 , correspondiente a la transición $^1B_1(0,14,0)J_{KaKc} \leftarrow ^1A_1(0,0,0)J_{KaKc}$. Las barras corresponden a las ramas principales $^1P_{1,J}$, $^1Q_{1,J}$ y $^1R_{1,J}$ y los números que aparecen encima de las mismas representan el número cuántico rotacional del estado superior. Las transiciones señaladas son las que pueblan los niveles estudiados.

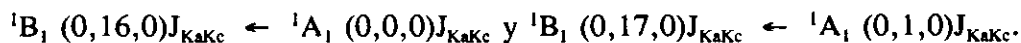
Las transiciones que aparecen en el espectro de excitación del CH_2 $^1\text{B}_1$ $(0,14,0)_{J_{KaKc}} \leftarrow ^1\text{A}_1 (0,0,0)_{J_{KaKc}}$ en la región estudiada son las siguientes:

$^{\text{P}}\text{R}_{1,J-1}$	$8_{08} \leftarrow 7_{16}$	16996.33 cm^{-1}
		16989.91 cm^{-1}
	$7_{06} \leftarrow 6_{15}$	16980.69 cm^{-1}
	$6_{06} \leftarrow 5_{14}$	16974.38 cm^{-1}
	$5_{05} \leftarrow 4_{13}$	16970.09 cm^{-1}
	$4_{04} \leftarrow 4_{13}$	16967.34 cm^{-1}
	$3_{03} \leftarrow 2_{11}$	16963.27 cm^{-1}
	$2_{02} \leftarrow 1_{10}$	16957.71 cm^{-1}
	16955.28 cm^{-1}	
$^{\text{P}}\text{Q}_{1,J}$	$8_{08} \leftarrow 8_{18}$	16964.86 cm^{-1}
		16960.73 cm^{-1}
	$7_{07} \leftarrow 7_{17}$	16947.90 cm^{-1}
	$6_{06} \leftarrow 6_{16}$	16939.09 cm^{-1}
	$5_{05} \leftarrow 5_{15}$	16932.30 cm^{-1}
	$4_{04} \leftarrow 4_{14}$	16928.87 cm^{-1}
	$3_{03} \leftarrow 3_{13}$	16927.71 cm^{-1}
	$2_{02} \leftarrow 2_{12}$	16929.44 cm^{-1}
	16927.14 cm^{-1}	
	$1_{01} \leftarrow 1_{11}$	16929.34 cm^{-1}
$^{\text{P}}\text{P}_{1,J-1}$	$0_{00} \leftarrow 1_{10}$	16909.46 cm^{-1}

Los niveles rotacionales en este sobretono tienen $K_a = 0$, y en principio no están perturbados excepto el nivel 2_{02} que es un nivel desdoblado debido a la perturbación de vibración-rotación tipo "I".

3.3.3. Espectro de excitación de fluorescencia del CH₂ ¹B₁ (0,15,0)J_{KaKc}.

En la Fig. VIII se muestra el espectro de excitación de fluorescencia del CH₂ de la transición ¹B₁ (0,15,0) ← ¹A₁ (0,0,0) en la región espectral entre 560.8 y 566.3 nm. En esta región espectral también aparecen líneas que corresponden a las transiciones



En la transición ¹B₁ (0,15,0) ← ¹A₁ (0,0,0), las ramas P, Q y R están entremezcladas.

Las bandas rovibrónicas que aparecen en la región estudiada corresponden a las transiciones:

$$K_a' = 1 \leftarrow K_a'' = 0$$

$$K_a' = 1 \leftarrow K_a'' = 2$$

$$K_a' = 2 \leftarrow K_a'' = 1$$

$$K_a' = 0 \leftarrow K_a'' = 2$$

$$K_a' = 4 \leftarrow K_a'' = 5$$

y se las denomina Π ← Σ, Π ← Δ, Δ ← Π, Σ ← Δ y Γ ← H respectivamente.

Para el estudio cinético, se han seleccionado niveles rotacionales que se pueblan mediante las transiciones siguientes:

$${}^P R_{0,J} \quad 2_{11} \leftarrow 1_{01} \quad 17757.75 \text{ cm}^{-1}$$

$${}^P R_{2,J-2} \quad 4_{13} \leftarrow 3_{21} \quad 17740.20 \text{ cm}^{-1}$$

$${}^P R_{2,J-2} \quad 6_{15} \leftarrow 5_{23} \quad 17739.16 \text{ cm}^{-1}$$

Los niveles rotacionales seleccionados en este sobretono para su estudio cinético tienen K_a=1, y al igual que en el sobretono (0,13,0) están perturbados por el efecto Renner-Teller; el nivel 4₁₃ además está perturbado por interacción spin-órbita según el análisis espectroscópico de rotación magnética [H.Petek, 1986].

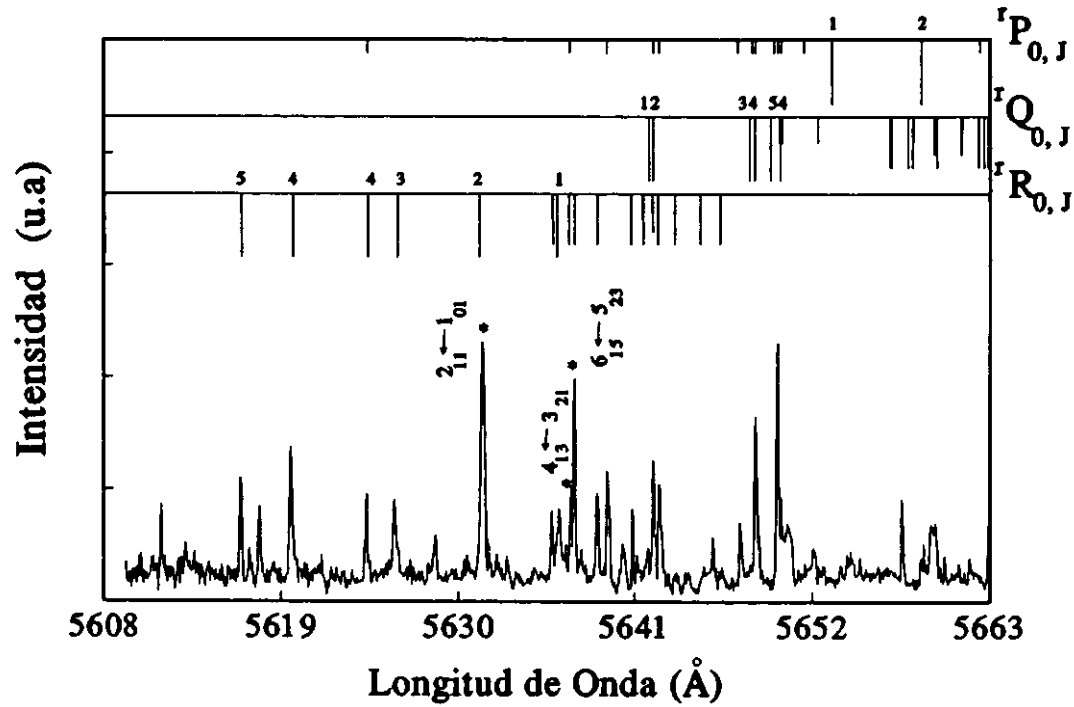


FIG.III. Espectro de excitación de fluorescencia del CH₂ ¹B₁ correspondiente a la transición ¹B₁ (0,15,0)J_{KaKc} ← ¹A₁ (0,0,0)J_{KaKc}. Las barras corresponden a las ramas principales ¹P_{0,J}, ¹Q_{0,J} y ¹R_{0,J} y los números que aparecen encima de las mismas representan el número cuántico rotacional del estado superior. Las transiciones señaladas son las que pueblan los niveles estudiados. Las barras tienen longitudes distintas y se han elegido de mayor a menor longitud: las ramas principales, las ramas secundarias, líneas pertenecientes a la transición ¹B₁(0,17,0) ← ¹A₁(0,1,0), líneas pertenecientes a la transición ¹B₁(0,16,0) ← ¹A₁(0,0,0) y transiciones observadas por Herzberg pero no asignadas respectivamente.

Cabe destacar aquí, que algunas de las transiciones que aparecen en el espectro (Fig. VIII) siguen sin asignar a pesar de englobar todas las transiciones asignadas en el intervalo de longitudes de onda estudiado y existente en la literatura, por lo tanto no a todas las líneas que aparecen en el espectro les corresponde barras.

Las transiciones que aparecen en el espectro de excitación de fluorescencia del $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1 (0,15,0)_{J_{KaKc}} \leftarrow \ ^1\text{A}_1 (0,0,0)_{J_{KaKc}}$ en la región estudiada, de menor a mayor longitud de onda son las siguientes:

$^1\text{R}_{0,J}$	$6_{15} \leftarrow 5_{05}$	17831.48 cm^{-1}	
	$5_{14} \leftarrow 4_{04}$	17804.46 cm^{-1}	
	$4_{13} \leftarrow 3_{03}$	17794.41 cm^{-1}	
		17779.85 cm^{-1}	
		* 17779.76 cm^{-1}	
	$3_{12} \leftarrow 2_{02}$	17773.96 cm^{-1}	
	$2_{11} \leftarrow 1_{01}$	17757.76 cm^{-1}	
	$8_{17} \leftarrow 7_{25}$	17743.40 cm^{-1}	
	$1_{10} \leftarrow 0_{00}$	17742.65 cm^{-1}	
$^1\text{R}_{2,J-2}$	$4_{13} \leftarrow 3_{21}$	17740.20 cm^{-1}	
		* 17740.06 cm^{-1}	
	$6_{15} \leftarrow 5_{23}$	17739.16 cm^{-1}	
	$5_{14} \leftarrow 4_{22}$	17734.69 cm^{-1}	
		* 17732.75 cm^{-1}	
	$3_{12} \leftarrow 2_{20}$	17727.95 cm^{-1}	
	$4_{13} \leftarrow 3_{21}$	17725.64 cm^{-1}	
$^1\text{Q}_{0,J}$	$1_{11} \leftarrow 1_{01}$	17724.47 cm^{-1}	
$^1\text{Q}_{2,J-2}$	$3_{31} \leftarrow 2_{21}$	17723.79 cm^{-1}	$(0,17,0) \leftarrow (0,1,0)$
$^1\text{Q}_{0,J}$	$2_{12} \leftarrow 2_{02}$	17723.78 cm^{-1}	
		* 17723.61 cm^{-1}	

${}^{\text{P}}\text{R}_{2,\text{J}-1}$	$5_{15} \leftarrow 4_{23}$		17722.82 cm^{-1}	
${}^{\text{R}}\text{R}_{2,\text{J}-2}$	$3_{03} \leftarrow 2_{20}$		17722.82 cm^{-1}	$(0,17,0) \leftarrow (0,1,0)$
		*	17722.58 cm^{-1}	
${}^{\text{P}}\text{R}_{2,\text{J}-1}$	$4_{14} \leftarrow 3_{22}$		17719.50 cm^{-1}	
			17714.58 cm^{-1}	
	$3_{13} \leftarrow 2_{21}$		17710.77 cm^{-1}	
		*	17707.24 cm^{-1}	
${}^{\text{r}}\text{Q}_{0,\text{J}}$	$3_{13} \leftarrow 3_{03}$		17704.97 cm^{-1}	
		*	17704.44 cm^{-1}	
	$4_{14} \leftarrow 4_{04}$		17703.89 cm^{-1}	
		*	17703.77 cm^{-1}	
	$5_{15} \leftarrow 5_{05}$		17700.85 cm^{-1}	
		*	17699.46 cm^{-1}	
${}^{\text{P}}\text{Q}_{5,\text{J}-5}$	$5_{41} \leftarrow 5_{51}$		17699.11 cm^{-1}	$(0,16,0) \leftarrow (0,0,0)$
${}^{\text{r}}\text{Q}_{0,\text{J}}$	$4_{14} \leftarrow 4_{04}$		17698.95 cm^{-1}	
		*	17698.84 cm^{-1}	
${}^{\text{P}}\text{Q}_{5,\text{J}-5}$	$5_{42} \leftarrow 5_{50}$		17698.59 cm^{-1}	$(0,16,0) \leftarrow (0,0,0)$
		*	17694.40 cm^{-1}	
${}^{\text{P}}\text{Q}_{5,\text{J}-4}$	$6_{42} \leftarrow 6_{52}$		17691.72 cm^{-1}	$(0,16,0) \leftarrow (0,0,0)$
${}^{\text{r}}\text{P}_{0,\text{J}}$	$1_{10} \leftarrow 2_{02}$		17689.04 cm^{-1}	
${}^{\text{P}}\text{Q}_{2,\text{J}-2}$	$2_{12} \leftarrow 2_{20}$		17677.76 cm^{-1}	
${}^{\text{P}}\text{Q}_{2,\text{J}-1}$	$2_{11} \leftarrow 2_{21}$		17677.49 cm^{-1}	
	$3_{12} \leftarrow 3_{22}$		17674.25 cm^{-1}	
	$4_{13} \leftarrow 4_{23}$		17673.34 cm^{-1}	

${}^1P_{0,J}$	$2_{11} \leftarrow 3_{03}$	17671.69 cm^{-1}	
${}^1Q_{2,J-1}$	$3_{30} \leftarrow 3_{22}$	17669.18 cm^{-1}	(0,17,0) \leftarrow (0,1,0)
${}^1P_{2,J-1}$	$8_{17} \leftarrow 8_{27}$	17668.70 cm^{-1}	
${}^1Q_{2,J-2}$	$3_{31} \leftarrow 2_{21}$	17663.85 cm^{-1}	(0,17,0) \leftarrow (0,1,0)
${}^1P_{2,J-1}$	$6_{15} \leftarrow 6_{25}$	17660.56 cm^{-1}	
		* 17660.34 cm^{-1}	
	$5_{14} \leftarrow 5_{24}$	17659.45 cm^{-1}	
	$4_{13} \leftarrow 4_{23}$	17658.77 cm^{-1}	
${}^1P_{0,J}$	$3_{12} \leftarrow 4_{04}$	17658.64 cm^{-1}	
		* 17658.62 cm^{-1}	

- Las transiciones con asterisco (*) son transiciones observadas por Herzberg pero no están asignadas.

- Cuando las líneas no corresponden a la transición ${}^1B_1(0,13,0) \leftarrow {}^1A_1(0,0,0)$, se indica en el margen derecho.

3.4.MEDIDAS CINÉTICAS DEL $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1 (0, \nu_2, 0)$

La cinética del metileno en el estado $\ ^1\text{B}_1 (0, \nu_2, 0)$ sin resolución rotacional ha sido estudiada extensamente, mientras que sólo se ha encontrado un trabajo que estudia la cinética del estado $\ ^1\text{B}_1$ con resolución rotacional [*G.V.Hartland, 1993*] donde se llegó a la conclusión de que la constante de desactivación " k_Q " por colisión con cetena es independiente del número cuántico rotacional " J ".

En esta memoria se ha llevado a cabo un estudio cinético extenso en varios sobretonos seleccionando en cada uno de ellos una serie de niveles rotacionales aislados, donde se miden experimentalmente la velocidad de desaparición de estos niveles y sus correspondientes tiempos de vida radiativos.

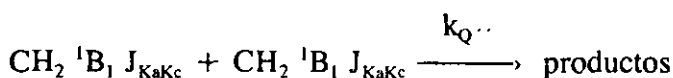
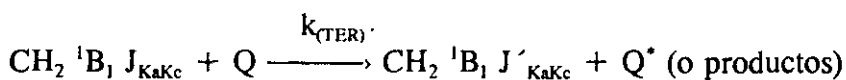
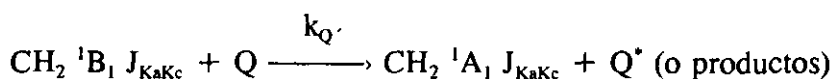
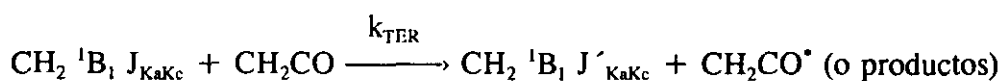
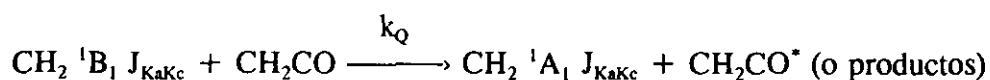
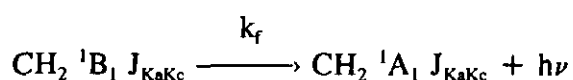
En este capítulo se presentan las medidas cinéticas en el orden siguiente:

- Constantes cinéticas del $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1 (0, \nu_2, 0)_{J_{KaKc}}$ con gases nobles.
- Tiempos de vida radiativos de los niveles rotacionales estudiados.
- Constantes cinéticas del $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1 (0, \nu_2, 0)_{J_{KaKc}}$ con cetena.

A continuación se describe la manera de obtener tanto las constantes cinéticas como los tiempos de vida radiativos:

Las medidas cinéticas se han desarrollado analizando la señal de fluorescencia emitido por los niveles rotacionales estudiados del $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1 (0, \nu_2, 0)$ en presencia de desactivadores.

La desaparición de la señal de fluorescencia de los niveles rotacionales es consecuencia de procesos radiativos y colisionales. Descartando la relajación vibracional en el $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1$ por su poca contribución a la constante de desactivación global [J.M.Figuera, 1991], el modelo cinético de los procesos restantes que tienen lugar tras la excitación del $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1 (0, v_2, 0)_{J_{KaKc}}$ queda como sigue:



- donde
- k_f es la inversa del tiempo de vida radiativo del $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1 (0, v_2, 0)_{J_{KaKc}}$.
 - k_Q es la constante de desactivación del $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1 (0, v_2, 0)_{J_{KaKc}}$ por colisión con cetena.
 - k_{TER} es la constante de transferencia de energía rotacional del $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1 (0, v_2, 0)_{J_{KaKc}}$ por colisión con cetena.
 - $k_{Q'}$ es la constante de desactivación del $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1 (0, v_2, 0)_{J_{KaKc}}$ por colisión con el gas noble Q.
 - $k_{(\text{TER})'}$ es la constante de transferencia de energía rotacional del $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1 (0, v_2, 0)_{J_{KaKc}}$ por colisión con el gas noble Q.
 - $k_{Q''}$ es la constante de recombinación del $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1 (0, v_2, 0)_{J_{KaKc}}$ consigo mismo.

Se supone que el proceso de recombinación del radical $\text{CH}_2 \text{}^1\text{B}_1$ consigo mismo es despreciable dado que su concentración es baja comparada con la concentración de cetena. Esta suposición se comprueba estimando la cantidad de radicales metileno producidos en la fotólisis en comparación con la concentración de cetena; teniendo en cuenta que la sección eficaz de absorción de la cetena a la longitud de onda empleada (308 nm) es del orden de $2.5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2$ [A.H.Laufer, 1971], para una presión de cetena de 100 mTorr, una densidad media de fotones incidentes del orden de 10^{16} fotones/cm³ y un rendimiento cuántico de descomposición de la cetena igual a la unidad, la concentración de radicales de metileno en el estado $^1\text{A}_1$ respecto a la concentración de cetena se estima en el 1%; como el estado $^1\text{B}_1$ se forma a partir del estado $^1\text{A}_1$ se puede decir que el 1% es el límite superior de producción del $\text{CH}_2 \text{}^1\text{B}_1$, por lo que se confirma la suposición anterior.

Con esta hipótesis la ecuación diferencial que rige la evolución temporal de la concentración del $\text{CH}_2 \text{}^1\text{B}_1$ $(0, v_2, 0)_{\text{J}_{\text{KaKc}}}$ es la siguiente:

$$\frac{d[{}^1\text{B}_1]}{dt} = -k_f [{}^1\text{B}_1] - k_Q^* [{}^1\text{B}_1] [\text{CH}_2\text{CO}] - k_Q^{**} [{}^1\text{B}_1] [\text{Q}]$$

donde $k_Q^* = k_Q + k_{\text{TER}}$ es la constante de desactivación por cetena y $k_Q^{**} = k_Q + k_{(\text{TER})}$ es la constante de desactivación por el colisionante Q que en nuestro caso es un gas noble.

Al ser las concentraciones de la cetena y del gas añadido muy superiores a la concentración del metileno producido en la fotólisis, éstas se pueden considerar constantes y la ecuación diferencial se puede integrar obteniendo la siguiente expresión:

$$[{}^1B_1] = [{}^1B_1]_0 e^{-Rt}$$

donde $[{}^1B_1]_0$ es la concentración inicial del metileno en el estado excitado 1B_1 J_{KaKc} y R está dada por la expresión:

$$R = k_f + k^*_o [CH_2CO] + k^{**}_o [Q]$$

Para el estudio de las velocidades de desaparición del $CH_2 (0, v_2, 0) J_{KaKc}$ por cetena la ecuación de Stern-Volmer se puede expresar de la siguiente forma:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + k^*_o [CH_2CO]$$

donde k^*_o es la constante de desactivación del $CH_2 (0, v_2, 0) J_{KaKc}$ por la cetena.

De la representación gráfica de la inversa del tiempo de vida efectivo (τ) de un nivel rotacional determinado frente a la presión de la cetena obtenemos una línea recta cuya pendiente es la constante de desactivación del nivel rotacional por cetena y la inversa de la ordenada en el origen da el tiempo de vida radiativo de dicho nivel en ausencia de colisiones.

El tiempo de vida efectivo observado para un estado excitado τ es inferior al tiempo de vida radiativo τ_0 y está determinado por todos los procesos de desactivación

Para el estudio de las velocidades de desactivación del $\text{CH}_2 \text{}^1\text{B}_1 (0, v_2, 0) \text{J}_{\text{KaKc}}$ por gases nobles la ecuación de Stern-Volmer se puede escribir de la siguiente forma:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + k_Q^* [\text{CH}_2\text{CO}] + k_Q^{**} [\text{Q}]$$

donde k_Q^{**} es la constante de desactivación del nivel rotacional por el gas noble Q.

De la representación gráfica de $1/\tau$ en función de la presión parcial del colisionante (la máxima presión empleada a lo largo del experimento es de 800 mTorr) obtenemos una línea recta cuya pendiente es la constante de desactivación k_Q^{**} del nivel J_{KaKc} en estudio por el gas noble.

Según este modelo cinético, el decaimiento de la señal de fluorescencia emitida por el radical $\text{CH}_2 \text{}^1\text{B}_1$ tiene forma exponencial y se caracteriza por un tiempo de vida efectivo τ . El método de ajuste a exponenciales utilizado para la obtención del tiempo de vida efectivo del nivel rotacional en cuestión, se basa en una rutina de regresión no lineal [*J.Luque, tesis doctoral, 1992*]. En esta rutina se minimiza la cantidad χ^2 ($\chi^2 = \sum w_i (y_i - y(t_i))^2$) con respecto a cada parámetro x_i , donde w_i es el recíproco de la varianza del dato experimental y_i ($w_i = 1/\sigma_i^2 = 1/y_i$), y_i son los valores observados y $y(t_i) = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$ son los valores calculados. En un buen ajuste, la distribución de los residuos definidos como $r_i = w_i (y_i - y(t_i))$ en torno al valor cero es uniforme.

En la Fig.IX se muestra una traza experimental típica ajustada a una simple exponencial por el método arriba mencionado junto a la distribución de los residuos. De este ajuste se obtiene la velocidad de desaparición de la señal de fluorescencia.

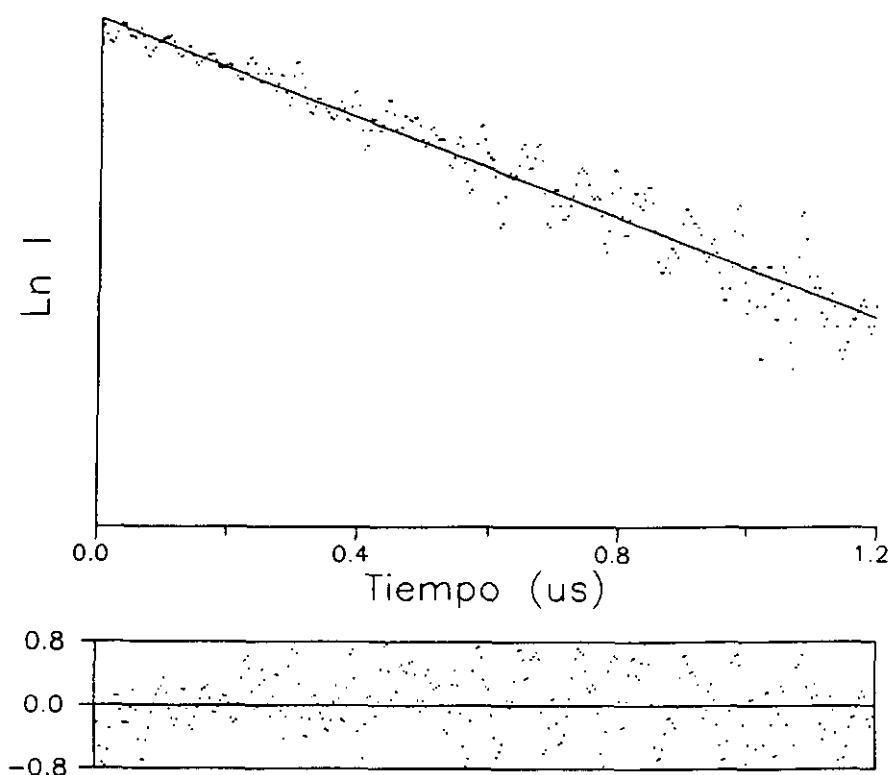


FIG.IX Representación semilogarítmica del comportamiento temporal de la señal de fluorescencia del $\text{CH}_2, {}^1B_1(0,14,0)4_{04}$ inducida por láser para una presión de 40 mTorr de CH_2CO . La línea recta corresponde al mejor ajuste de los puntos experimentales por una regresión no lineal de mínimos cuadrados. Se representa, así mismo, los residuos calculados para dicho ajuste.

En nuestros datos se estiman dos fuentes de error que acompañan a los datos experimentales:

* Errores en el ajuste de la exponencial.

** Errores experimentales.

El primer error consiste en la incertidumbre en la separación entre la subida y la desaparición de la señal, es decir en la indeterminación del límite inicial de la traza experimental que se va a ajustar; Puesto que la señal esta perturbada por ruido, y para evitar el efecto que pueda tener dicho ruido en el tiempo de vida efectivo del nivel rotacional en cuestión, se hicieron seis ajustes para cada traza experimental (es decir para cada presión del gas desactivador), tres de los cuales se hicieron seleccionando tres límites iniciales distintos y un único límite final; las diferencias entre estos ajustes es inferior al 4%. Otros tres ajustes, se hicieron seleccionando tres límites finales y un único límite inicial; las diferencias entre estos ajustes es inferior al 6%. por lo tanto el error máxima que se asigna a este tipo de ajuste es del orden de 6%.

El segundo error se ha estimado con la repetición de los experimentos en días distintos y es inferior al 10%, y por lo tanto el 10% es la cota máxima de error que se refleja en los valores de las constantes de desactivación.

3.4.1. Constantes cinéticas del $\text{CH}_2 \text{ } ^1\text{B}_1$ con gases nobles en los sobretonos (0,13,0), (0,14,0) Y (0,15,0).

3.4.1.1. Sobretono $\Pi(0,13,0)$

Los niveles rotacionales seleccionados para su estudio cinético en este sobretono son los siguientes:

$$J_{\text{KaKc}} = 1_{11}$$

$$J_{\text{KaKc}} = 5_{14}$$

$$J_{\text{KaKc}} = (7_{17}, 4_{13})$$

$$J_{\text{KaKc}} = (3_{13}, 5_{15})$$

Los niveles entre paréntesis no han sido resueltos espectralmente, debido a la resolución del láser de excitación (su anchura de línea espectral es del orden de 0.2 cm^{-1}). Por lo tanto la fluorescencia que se detecta en este caso es proveniente de los dos niveles excitados simultáneamente .

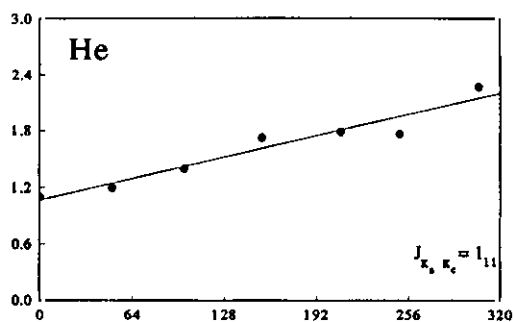
Todos los niveles rotacionales seleccionados en este sobretono tienen $K_a = 1$, por lo tanto están perturbados por el efecto Renner-Teller. Los niveles 3_{13} y 5_{15} , además, están perturbados por spin-órbita según el análisis espectroscópico [**H.Petek, 1986**].

En la Fig.X se presenta la inversa del tiempo de vida efectivo ($1/\tau$) del nivel rotacional 1_{11} en función de la presión del colisionante Q (gases nobles He, Ne, Ar, Kr y Xe). Los experimentos se realizaron con una presión constante de cetena de 40 mTorr.

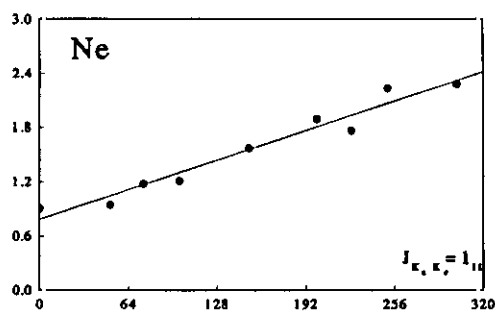
Los valores de las constantes de desactivación por gases nobles se recogen en la Tabla I; en esta tabla se observa que los valores de las velocidades de desaparición de los estados rotacionales estudiados dependen de la masa del colisionante aumentando un factor cuatro aproximadamente desde el He hasta el Xe, observación ya descrita en trabajos anteriores [**M.N.Ashfold, 1980**], [**M.N.Ashfold, 1981**], [**M.Castillejo, 1989**], [**M.Castillejo, 1990**], [**J.M.Figuera, 1991**], [**I.G.Moreno, 1993**]. En este sobretono no se ha observado una dependencia de las constantes de desactivación con el número cuántico rotacional, ya que los valores obtenidos son del mismo orden dentro de los errores experimentales.

De los valores de las constantes de desactivación por gases nobles reflejados en la Tabla I, tampoco se ha observado una dependencia entre estos y el tipo de perturbación que afecta a los niveles rotacionales en este sobretono.

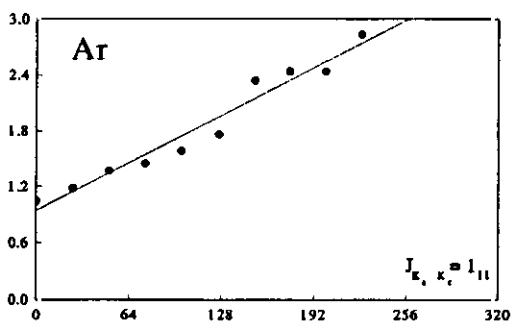
$1 / \tau$ (μs^{-1})



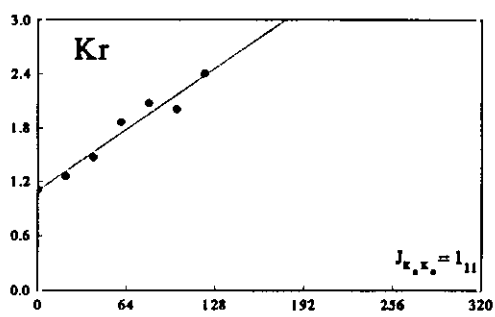
a



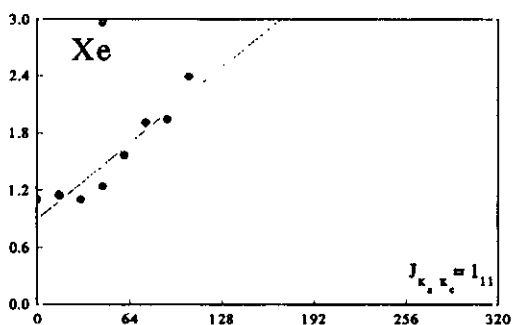
b



c



d



e

Presión (mTorr)

FIG.X Dependencia de la inversa del tiempo de vida efectivo ($1/\tau$) del nivel rotacional del CH_2 1B_1 (0,13,0) con la presión de gases nobles.

TABLA I *Constantes de desactivación del CH_2 1B_1 $(0,13,0)J_{KaKc}$ por gases nobles*
 $k_Q / 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$

GAS	1_{11}	5_{15}	$(7_{17}, 4_{13})$	$(3_{13}, 5_{15})$
He	1.1 ± 0.1	1.3 ± 0.1	1.5 ± 0.1	1.0 ± 0.1
Ne	1.4 ± 0.1	1.3 ± 0.1	2.4 ± 0.2	2.0 ± 0.2
Ar	2.7 ± 0.3	2.5 ± 0.2	2.5 ± 0.2	2.9 ± 0.3
Kr	3.2 ± 0.3	3.8 ± 0.4	3.3 ± 0.3	2.9 ± 0.3
Xe	3.7	4.3 ± 0.4	5.2 ± 0.5	5.4 ± 0.5

3.4.1.2. Sobretono $\Sigma(0,14,0)$

En este sobretono se estudió la cinética de los niveles rotacionales siguientes:

$$J_{KaKc} = 0_{00}$$

$$J_{KaKc} = 2_{02}$$

$$J_{KaKc} = 4_{04}$$

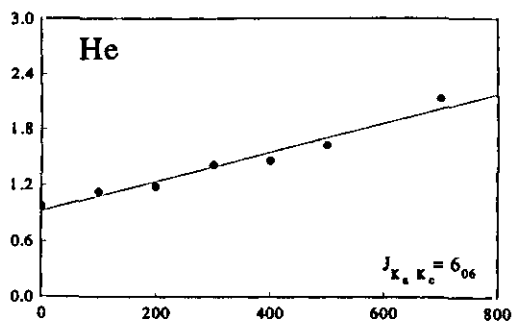
$$J_{KaKc} = 6_{06}$$

$$J_{KaKc} \doteq 5_{42}$$

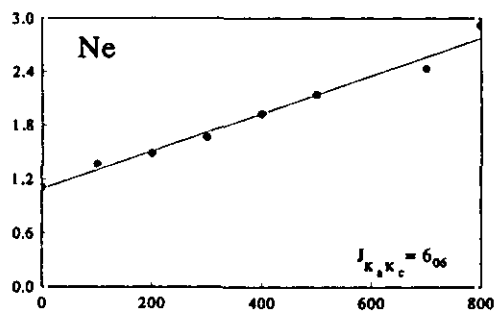
Todos los niveles rotacionales estudiados en este sobretono tienen $K_a = 0$, a excepción del nivel 5_{42} , tiene $K_a = 4$. Los niveles con $K_a = 0$, no presentan ningún tipo de perturbación excepto el nivel 2_{02} que es un nivel desdoblado por el efecto de la perturbación rotación-vibración tipo "I". El nivel 5_{42} ($K_a = 4$) está perturbado por el efecto Renner-Teller.

En la Fig. XI se muestra la inversa del tiempo de vida efectivo del nivel rotacional 4_{04} en función de la presión del colisionante Q (gases nobles He, Ne, Ar, Kr y Xe). los experimentos se realizaron con una presión constante de cetena de 60 mTorr.

Los valores de las constantes de desactivación por colisión con gases nobles se recogen en la Tabla II; en estos valores se observa una clara dependencia de las constantes de desactivación con la masa del colisionante, aumentando un factor diez para los niveles 0_{00} y 2_{02} , y un factor cuatro para los niveles 4_{04} y 6_{06} desde el He hasta el Xe. Se observa también una clara dependencia con el número cuántico rotacional, pudiendo observarse los niveles rotacionales en dos grupos, por un lado estarían los niveles rotacionales bajos (0_{00} , 2_{02}) y por otro lado estarían los niveles rotacionales altos (4_{04} , 6_{06}), siendo las constantes de desactivación de los niveles 4_{04} y 6_{06} un factor dos mayores que las constantes de los niveles 0_{00} y 2_{02} para los gases He, Ne, Ar y Kr, mientras que en el caso del Xe no se aprecia una diferencia dentro de los errores experimentales. Los valores de las constantes de desactivación del nivel 5_{42} son un factor dos mayores que las constantes de los niveles 4_{04} y 6_{06} , y un factor cuatro que las constantes de los niveles 0_{00} y 2_{02} .

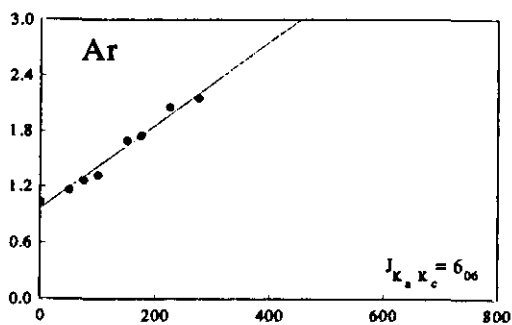


a

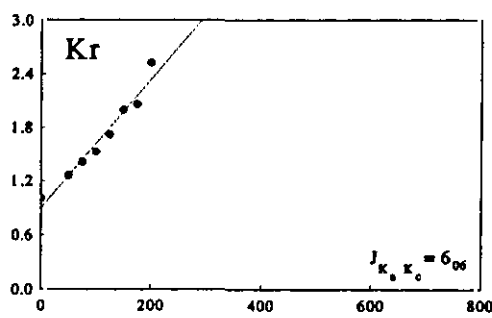


b

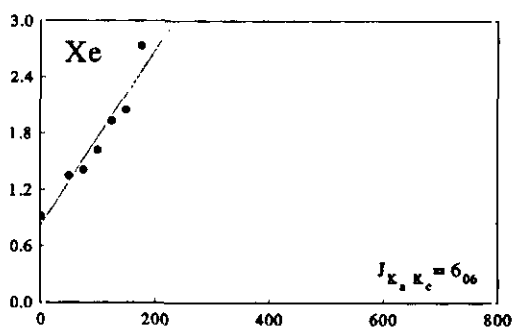
$1 / \tau \ (\mu\text{s}^{-1})$



c



d



e

Presión (mTorr)

FIG.XI Dependencia de la inversa del tiempo de vida efectivo ($1/\tau$) del nivel rotacional 6_{06} del $\text{CH}_2 \ ^1B_1 (0,14,0)$ con la presión de gases nobles.

TABLA II *Constantes de desactivación del CH_2 $^1B_1(0,14,0)J_{KaKc}$ por gases nobles $k_Q / 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$*

GAS	0_{00}	2_{02}	4_{04}	6_{06}	5_{42}
He	0.2 ± 0.02	0.3 ± 0.03	0.7 ± 0.07	0.5 ± 0.05	
Ne	0.4 ± 0.04	0.4 ± 0.04	0.8 ± 0.08	0.7 ± 0.07	
Ar	1.2 ± 0.12	1.0 ± 0.1	2.3 ± 0.23	2.8 ± 0.28	
Kr	0.9 ± 0.09	1.3 ± 0.13	2.0 ± 0.2	2.2 ± 0.22	
Xe	2.2 ± 0.22	2.6 ± 0.26	2.4 ± 0.24	2.9 ± 0.29	

3.4.1.3. Sobretono $\Pi(0,15,0)$

Los niveles rotacionales seleccionados en este sobretono son los siguientes:

$$J_{KaKc} = 2_{11}$$

$$J_{KaKc} = 6_{15}$$

$$J_{KaKc} = 4_{13}$$

Todos los niveles rotacionales estudiados en este sobretono tienen $K_a = 1$, por lo tanto están perturbados por el efecto Renner-Teller. El nivel 4_{13} , además está perturbado por spin-órbita.

En la Fig. XII se representa el tiempo de vida efectivo del nivel rotacional 6_{15} en función de la presión del colisionante Q (gases nobles He, Ne, Ar, Kr y Xe) sobre una presión constante de cetena (40 mTorr). Los valores de las constantes de desactivación rotacionales se recogen en la Tabla III; en esta tabla se observa que los valores de las velocidades de desaparición de los estados rotacionales estudiados dependen de la masa del colisionante aumentando en un factor tres aproximadamente desde el He hasta el Xe. En este sobretono se observa una ligera dependencia de las constantes de desactivación con el número cuántico rotacional comparando el nivel 2_{11} con el nivel 6_{15} ; esta dependencia se aprecia en los gases nobles menos pesados (He, Ne y Ar), mientras que en el caso del Kr y el Xe dicha dependencia desaparece. Los valores de las constantes de desactivación por colisiones del nivel 4_{13} son similares a los valores correspondientes al nivel 6_{15} para el He y el Ar; sin embargo son ligeramente distintos en el caso del Kr y el Xe siendo mayores las constantes del nivel 4_{13} .

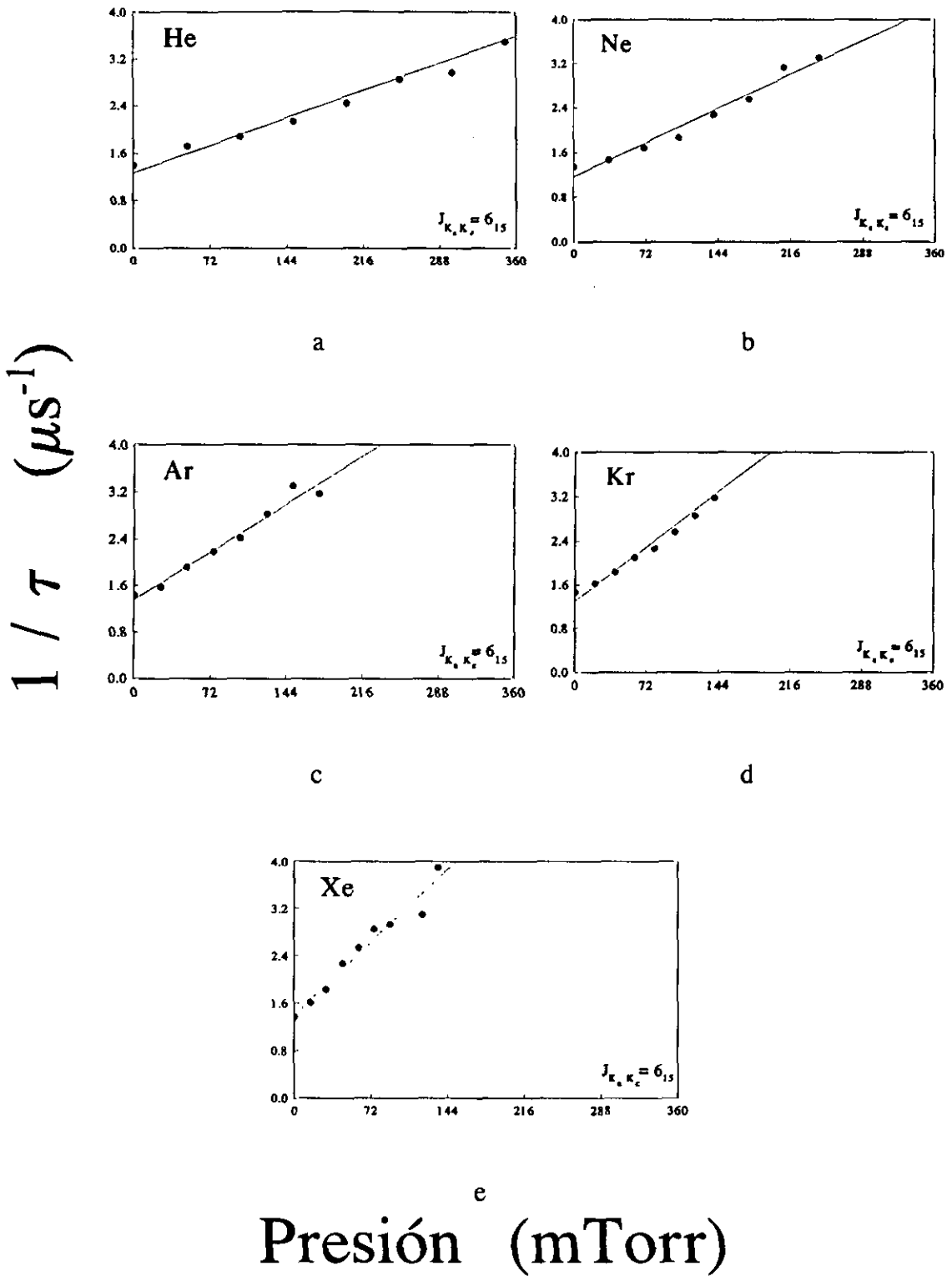


FIG.XII Dependencia de la inversa del tiempo de vida efectivo ($1/\tau$) del nivel rotacional 6_{15} del $\text{CH}_2^1B_1(0,15,0)$ con la presión de gases nobles.

3.4.2. Tiempos de vida radiativos.

La dependencia de los tiempos de vida radiativos con el nivel rotacional se espera teóricamente que sea pequeña para transiciones correspondientes a un rotor simétrico o asimétrico con el mismo grado de asimetría en el estado superior y en el inferior [**P.C.Cross, 1944**].

En trabajos experimentales anteriores [**M.N.R.Ashfold, 1980**] se concluyó que el tiempo de vida radiativo del CH_2 $^1\text{B}_1$ (0,14,0) era independiente del nivel rotacional. Sin embargo en este trabajo no se precisa información acerca de la resolución espectral con que se realiza el experimento ni de cuáles son los niveles rotacionales medidos. Este mismo comportamiento ha sido observado por [**J.B.Halpern, 1975**] en el sobretono $\Sigma(0,9,0)$ del radical NH_2 . [**A.J.Grimley, 1981**] midió los tiempos de vida radiativos del CH_2 (0,16,0) correspondientes a los niveles rotacionales 0_{00} , 2_{02} y 6_{06} , y obtuvo el valor $(1.3 \pm 0.3)\mu\text{s}$ para los tres niveles mencionados afirmando así la no dependencia del tiempo de vida radiativo con el número rotacional; más recientemente [**G.V.Hartland, 1992**] hizo medidas de tiempos de vida radiativos del CH_2 (0,16,0) en los niveles rotacionales 0_{00} , 2_{02} y 4_{04} y obtuvo el valor $(1.5 \mu\text{s})$ para los tres niveles llegando a la misma conclusión de Grimley et al.

En la Tabla IV, se recogen los tiempos de vida radiativos del metileno $^1\text{B}_1$ (0, v_2 ,0) J_{KaKc} medidos en este trabajo. Para comparar nuestros datos con los existentes en la literatura, se refleja en la Tabla los datos experimentales de otros autores.

TABLA IV *Tiempos de vida radiativos de los niveles rotacionales del CH₂ ¹B₁ (0, v₂, 0)J_{KaKc} medidos en este trabajo.*

$(0, v_2, 0)J_{KaKc}$	ν/cm^{-1}	$\tau_R/\mu\text{s}$	$\tau_R^b/\mu\text{s}$
(0, 13, 0)1 ₁₁	16064.48	1.9 ± 0.2	
(0, 13, 0)5 ₁₅	16080.29	3.9 ± 0.4	
(0, 13, 0)7 _{17, 4₁₃}	16068.66(50)	1.7 ± 0.2	5.0 ± 1.0 ^b
(0, 13, 0)3 _{13, 5₁₅}	16058.28(31)	3.8 ± 0.4	
(0, 14, 0)0 ₀₀	16909.46	1.8 ± 0.2	4.6 ^c
(0, 14, 0)2 ₀₂	16957.71	2.7 ± 0.3	7.0 ^c
(0, 14, 0)4 ₀₄	16928.87	1.9 ± 0.2	5.2 ^c
(0, 14, 0)6 ₀₆	16939.09	1.5 ± 0.1	5.8 ^c
(0, 14, 0)5 ₄₂	16095.24	5.3 ± 0.5	9.8 ^c
(0, 15, 0)2 ₁₁	17757.76	7.0 ± 0.7	5.9 ^c
(0, 15, 0)6 ₁₅	17739.16	3.3 ± 0.3	5.6 ^c
(0, 15, 0)4 ₁₃	17740.20	5.8 ± 0.6	6.6 ^c

a- este trabajo

b- [M.Castillejo, 1991]

c- [I.G.Moreno, 1992]

En la Tabla IV, se observa que los tiempos de vida radiativos de los niveles rotacionales medidos en este trabajo, son en general más pequeños que los tiempos de vida medidos por [C.B. Moore, 1992].

En el sobretono (0,13,0) no se ha encontrado datos acerca de los tiempos de vida radiativo con resolución rotacional. El único dato existente en la literatura es de un experimento sin resolución rotacional [M. Castillejo, 1991], por lo tanto $\tau_0 = 5.0 \pm 1.0 \mu\text{s}$ corresponde a un conjunto de niveles rotacionales. En este sobretono, se observa una dependencia entre los tiempos de vida radiativos y el tipo de perturbación que sufren los niveles, aumentando en un factor dos desde un nivel perturbado solo por Renner-Teller a un nivel, además, está perturbado por spin-órbita.

En el sobretono (0,14,0), los tiempos de vida radiativos de los niveles con $K_a = 0$ tienden a aumentar ligeramente con el número cuántico rotacional. Entre estos niveles; el nivel 2_{02} aumenta de manera más significativa que el resto. En términos relativos y dentro de los errores experimentales, estas observaciones están en buena concordancia con las observaciones de Moore.

En el sobretono (0,15,0), nuestros datos concuerdan con los datos de Moore, a excepción del nivel 2_{11} , que en nuestro caso es mayor que el tiempo de vida medido por Moore. La causa de esta diferencia no esta clara.

Hay que hacer notar que los tiempos de vida radiativos del CH_2 medidos experimentalmente y encontrados en la literatura, se han obtenido en la mayor parte de los casos en experimentos realizados en célula, bien estática o bien en flujo, y siempre con una presión considerable de cetena, de tal forma que durante el tiempo del pulso de prueba tienen lugar procesos colisionales. Por esta razón, estas medidas experimentales no reflejan el tiempo de vida radiativo real de la especie en estudio, debido a que las colisiones causan procesos de relajación que afectan a la medida deseada.

La manera más adecuada para medir los tiempos de vida radiativos es mediante un experimento de haces moleculares en el cual se trabaja con presiones muy pequeñas y las colisiones se pueden controlar variando la distancia que separa los haces de fotólisis y de prueba de la válvula que introduce el gas a la cámara donde tiene lugar la excitación y la medición.

Debido a que nuestras medidas de los tiempos de vida radiativos de niveles rotacionales del CH_2 $^1\text{B}_1$ en los sobretonos (0,13,0), (0,14,0) y (0,15,0) se han hecho en célula estática es de esperar cierto margen de error en las medidas, puesto que la colisiones entre el metileno y la cetena tienen lugar en el transcurso del experimento.

Ahora bien, como nuestro objetivo no es la medición precisa de tiempos radiativos, sino el estudio de la dependencia de los mismos con el número cuántico rotacional, podemos considerar las medidas válidas, aceptando la hipótesis de que los errores experimentales debidos a colisiones son menores que el efecto de la dependencia rotacional que deseamos estudiar.

3.4.3. Constantes de desactivación por cetena de distintos niveles rotacionales en los sobretonos $\Pi(0,13,0)$, $\Sigma(0,14,0)$ Y $\Pi(0,15,0)$

3.4.3.1. Sobretono $\Pi(0,13,0)$

Los niveles rotacionales seleccionados en este sobretono para su estudio cinético con cetena, son los mismos estudiados con gases nobles. En la Tabla V, se recoge las constantes de desactivación del $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1 (0,13,0)_{\text{KaKc}}$. En la Fig. XIII se representa la inversa del tiempo vida efectivo del nivel 1_{11} en función de la presión de cetena; la pendiente de la recta representa el valor de la constante de desactivación del $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1 (0,13,0)_{1_{11}}$ por colisión con cetena (CH_2CO) y la inversa de su ordenada en el origen da el tiempo de vida radiativo del nivel mencionado en ausencia de colisiones.

TABLA V Constantes de desactivación del $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1 (0,13,0)_{\text{KaKc}}$ por cetena $k_Q/10^{10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$

GAS	1_{11}	5_{15}	$(7_{17}, 4_{13})$	$(3_{13}, 5_{15})$
CH_2CO	5.7 ± 0.6	5.0 ± 0.5	4.0 ± 0.4	4.5 ± 0.4

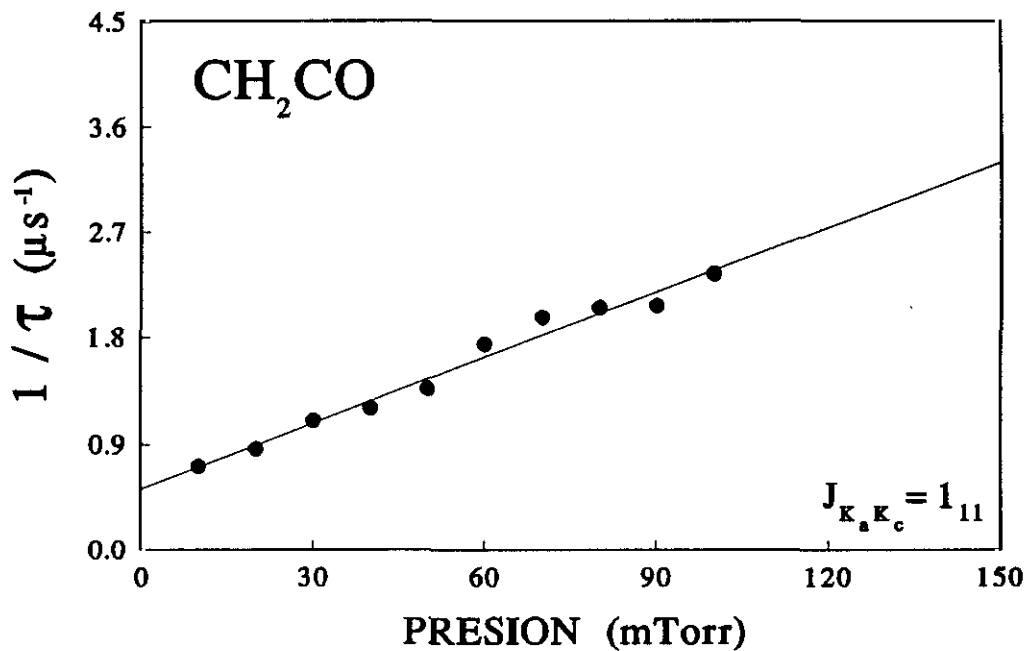


FIG.III Dependencia de la inversa del tiempo de vida efectivo del nivel 1_{11} en función de la presión de cetena.

3.4.3.2. Sobretono $\Sigma(0,14,0)$

Los niveles rotacionales seleccionados para su estudio cinético con cetena en este sobretono, son los mismos estudiados con gases nobles. En la Tabla VI, se recoge las constantes de desactivación del $\text{CH}_2 \text{ } ^1\text{B}_1 (0,14,0)_{\text{KaKc}}$. En la Fig. XIV se representa la inversa del tiempo de vida efectivo del nivel 4_{04} frente a la presión de cetena; en ella puede verse una dependencia lineal cuya pendiente es la constante de desactivación del nivel en cuestión.

TABLA VI *Constantes de desactivación del $\text{CH}_2 \text{ } ^1\text{B}_1 (0,14,0)_{\text{KaKc}}$ por cetena*
 $k_Q/10^{10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$

GAS	0_{00}	2_{02}	4_{04}	6_{06}	5_{42}
CH_2CO	2.6 ± 0.3	3.2 ± 0.3	2.8 ± 0.3	4.2 ± 0.4	8.2 ± 0.8

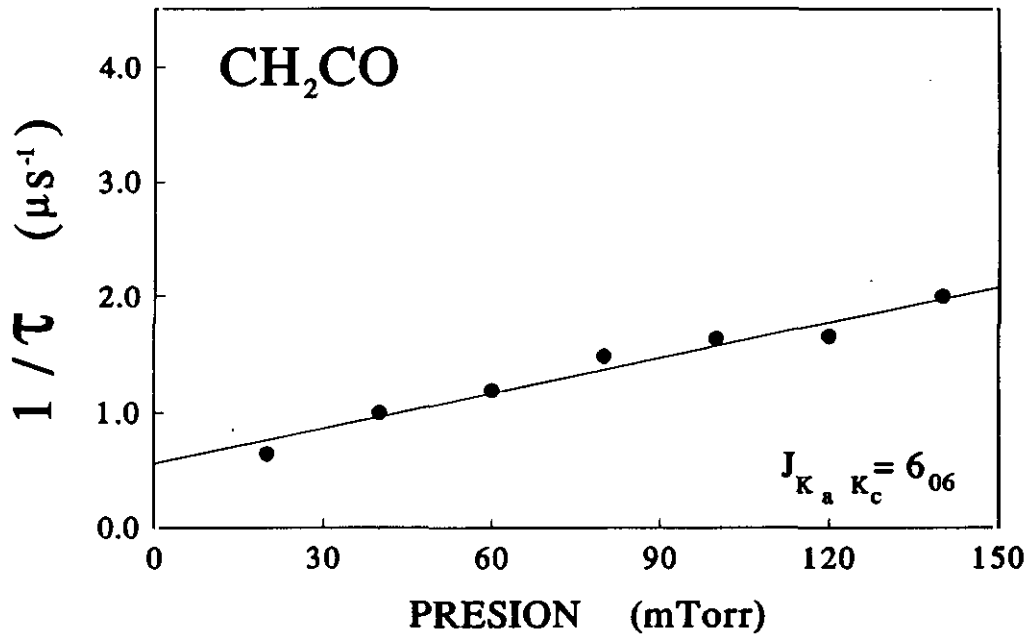


FIG.XIV Dependencia de la inversa del tiempo de vida efectivo del nivel rotacional 6_{06} del CH_2 ${}^1B_1(0,14,0)$ con la presión de cetona.

3.4.3.3. Sobretono $\Pi(0,15,0)$

Los niveles rotacionales seleccionados para su estudio cinético con cetena en este sobretono, son los mismos estudiados con gases nobles. En la Tabla VII, se recoge las constantes de desactivación del $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1 (0,15,0)_{\text{KaKc}}$. En la Fig. XV se representa la inversa del tiempo de vida efectivo del nivel 6_{15} en función de la presión de cetena; la pendiente de la recta representa el valor de la constante de desactivación del $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1 (0,15,0)_{6_{15}}$ por colisión con cetena (CH_2CO).

TABLA VII *Constantes de desactivación del $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1 (0,15,0)_{\text{KaKc}}$ por cetena*
 $k_0/10^{10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$

GAS	2_{11}	6_{15}	4_{13}
CH_2CO	8.1 ± 0.8	8.7 ± 0.9	9.2 ± 0.9

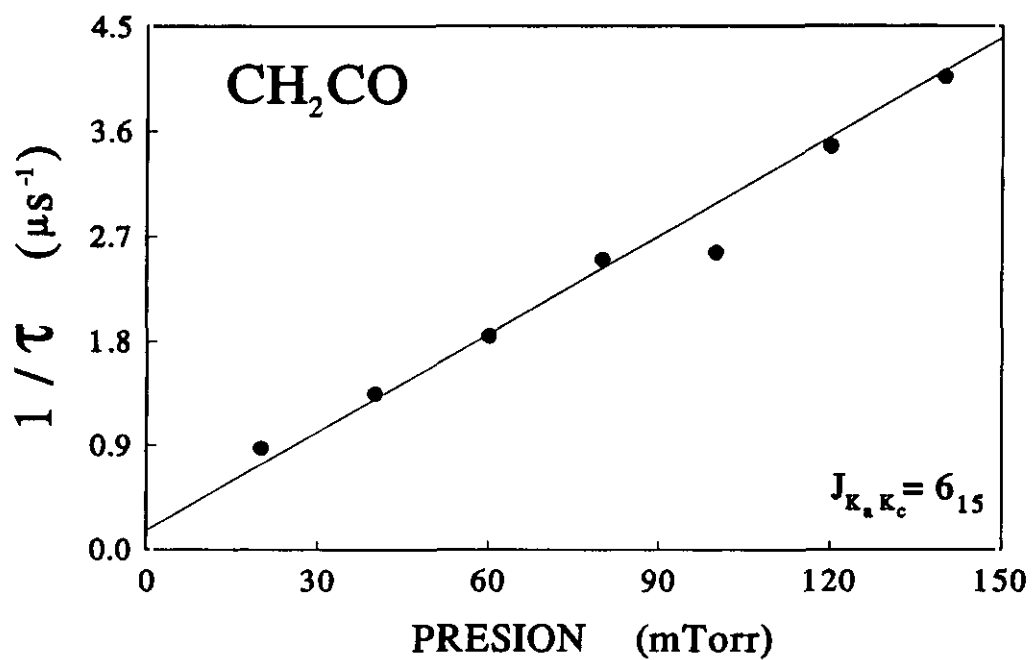


FIG.XV Dependencia de la inversa del tiempo de vida efectivo del nivel 6_{15} en función de la presión de cetona.

En las Tablas V, VI y VII, no se observa ninguna dependencia de las constantes de desactivación con el número cuántico rotacional. Este resultado concuerda con los resultados de **[G.V.Hartland, 1993]**. En las Tablas arriba mencionadas, se observa una dependencia de las constantes de desactivación con la energía de excitación vibracional. Las constantes de desactivación en el sobretono (0,15,0) son mayores en un factor dos que las constantes del sobretono (0,13,0) y en un factor tres que las constantes en el sobretono (0,14,0).

Para comparar nuestros resultados con trabajos de otros autores citamos el trabajo de **[G.V.Hartland, 1993]** que es el único estudio cinético del CH_2 $^1\text{B}_1$ con resolución rotacional existente en la literatura. Este estudio se realizó en el sobretono (0,16,0) y en los niveles rotacionales 0_{00} , 2_{02} y 4_{04} . En las Tablas VIII y IX se muestran los valores de las secciones eficaces globales, las secciones eficaces reactivas y las secciones eficaces de transferencia de energía rotacional medidos por Hartland.

TABLA* VIII constantes de desactivación total (k_j^{col}) por cetena junto con las secciones eficaces total y de reacción σ_j^{tot} y σ_j^{rea} para los niveles rotacionales 0_{00} , 2_{02} y 4_{04} del CH_2 1B_1 (0,16,0).

J_{0j}	$k_j^{col} * 10^{12}$ $cm^3 \text{ molec}^{-1} s^{-1}$	σ_j^{tot} (Å^2)	σ_j^{rea} (Å^2)
0_{00}	577 ± 22	74 ± 3	19 ± 7
2_{02}	491 ± 18	63 ± 2	33 ± 7
4_{04}	586 ± 24	76 ± 3	62 ± 4

TABLA* IX constantes de desactivación y secciones eficaces de transferencia de energía rotacional $k_{J \rightarrow J'}$ y $\sigma_{J \rightarrow J'}$ respectivamente para los niveles rotacionales 0_{00} , 2_{02} y 4_{04} del CH_2 1B_1 (0,16,0).

$J_{0j} \rightarrow J'_{0j'}$	$k_{J \rightarrow J'}^{col} * 10^{12}$ $cm^3 \text{ molec}^{-1} s^{-1}$	$\sigma_{J \rightarrow J'}$ (Å^2)
$0_{00} \rightarrow 2_{02}$	422 ± 31	55 ± 4
$2_{02} \rightarrow 0_{00}$	88.4 ± 5	11.4 ± 0.6
$2_{02} \rightarrow 4_{04}$	151 ± 28	19 ± 4
$4_{04} \rightarrow 2_{02}$	108 ± 6	14 ± 1

* [G.V.Hartland, 1993].

De los datos de las Tablas VIII y IX se observa que las secciones eficaces de reacción y de relajación rotacional dependen del nivel rotacional; sin embargo para las secciones eficaces totales dicha dependencia se anula debido a la compensación que se produce entre las dos. Esta cancelación de dos efectos contrapuestos podría ser una posible interpretación de la no dependencia de las constantes de desactivación k_Q por cetena con el número cuántico rotacional J observada tanto en nuestro experimento como en el experimento de Hartland.

Uno de los objetivos de nuestro trabajo era el estudio de la desactivación del metileno con resolución rotacional por colisiones con moléculas orgánicas y no orgánicas. Los resultados experimentales (constantes de desactivación del CH_2 $^1\text{B}_1$ $(0, v_2, 0)_{J_{KaKc}}$ por cetena) además de los datos de Hartland et al. sin embargo nos ayudaron a concluir que la dependencia de las constantes de desactivación por cetena, y lo más probable por moléculas que abran un camino de reacción, con el número cuántico rotacional no es observable. Por lo que no se realizó tal estudio.

IV. ANALISIS Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS

La diferenciación entre los distintos procesos físicos y químicos responsables de la desactivación electrónica de átomos o moléculas, es un problema de gran complejidad. La determinación de la importancia relativa de los diferentes mecanismos de desactivación, se basa a menudo en un tratamiento teórico del problema.

La desactivación del CH_2 $^1\text{B}_1$ por gases nobles es un proceso fotofísico, donde tiene lugar la relajación electrónica de la molécula. Al mismo tiempo pueden darse otros procesos de relajación como son la transferencia de energía vibracional y rotacional. El efecto de estos procesos es la transferencia de la población del nivel rovibrónico inicialmente poblado a otros niveles dentro del estado electrónico excitado $^1\text{B}_1$, que a su vez pueden emitir fluorescencia. Por lo tanto, y debido a que en nuestro caso se detecta la fluorescencia total sin dispersar, la constante de desactivación medida sería una convolución de las constantes correspondientes a todos los estados que pueden contribuir a la emisión de la fluorescencia detectada.

La contribución del proceso de relajación vibracional en el CH_2 $^1\text{B}_1$ ha sido discutida en trabajos anteriores [*M.Castillejo, 1989*] , [*M.Castillejo, 1990*], [*J.M.Figuera, 1991*] y [*M.Castillejo, 1993*]. En estos trabajos se concluyó que su contribución a la constante cinética global es pequeña puesto que no se detecta emisión desde otros niveles vibracionales a parte del nivel inicialmente poblado. De acuerdo con Marcoux et al. la energía vibracional transferida por colisión (especialmente si el colisionante fuera gas noble ligero) es pequeña [*P.J.Marcoux, 1979*]. Estos argumentos sugieren que la desactivación vibracional no juega un papel significativo en el mecanismo de desactivación que tiene lugar en el sistema molecular estudiado. Es de esperar que el proceso de la relajación rotacional sea un proceso más rápido que el de la relajación vibracional. La escasez de datos de transferencia de energía rotacional (TER) sobre el metileno CH_2 $^1\text{B}_1$ en colisiones con gases nobles u otros desactivadores moleculares dificultan la estimación de la contribución debida a este efecto en las constantes de desactivación globales. Las constantes de TER de nivel a nivel del CH_2 $^1\text{B}_1$ (0,16,0), empleando la ceteno como desactivador, medidas por Hartland et al.

[G.V.Hartland, 1993] varían entre uno y cuatro veces aproximadamente la constante cinética de esferas rígidas.

Suponiendo que las colisiones del $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1$ con gases nobles son menos efectivas para la transferencia de energía rotacional que las colisiones con ceteno y suponiendo que la constante de TER en nuestro caso es del mismo orden que la constante cinética de esferas rígidas, hemos estimado que, para las presiones empleadas en los experimentos, el número de colisiones que pueden tener lugar en el intervalo de tiempo de vida radiativo del nivel inicialmente preparado oscila entre uno y diez. Debido a estas colisiones, es posible la transferencia de población desde el nivel inicialmente excitado a otros niveles rotacionales. Esta transferencia de energía se da a un conjunto reducido de niveles finales dada la baja densidad de estados. El $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1$ en los sobretonos excitados es cuasilineal, por lo tanto carece de momento dipolar permanente. En el trabajo de Hartland et al. sobre el $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1 (0,16,0)$, que es un caso similar al nuestro, se detectó la transferencia de energía rotacional que cumple preferentemente las siguientes reglas de selección: $\Delta J = \pm 2$, $\Delta K_a = 0$ y $\Delta K_c = \pm 2$ donde estas corresponden a la interacción cuadrupolo-cuadrupolo [G.V.Hartland, 1993]. De acuerdo con este estudio, y suponiendo que la interacción entre el $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1$ en los sobretonos estudiados y los gases nobles es del tipo considerado por Hartland, se podría suponer que el conjunto de estados finalmente poblados está controlado preferentemente por las reglas arriba mencionadas.

Con el fin de interpretar los datos experimentales presentados en esta memoria, se ha procedido a analizarlos mediante dos caminos diferentes:

1- La aplicación a los datos cinéticos de dos modelos teóricos: el de Parmenter [H.M.Lin, 1979] y el del complejo colisional [N.F.Mott, 1964]. Estos modelos predicen las fuerzas que gobiernan las interacciones entre los componentes del par de colisión y diferencian entre los mecanismos de desactivación que estas fuerzas condicionan, así como su variación con la naturaleza del colisionante. A su vez están basados en las teorías tradicionales que describen la transferencia de energía electrónica como consecuencia de perturbaciones externas inducidas por el colisionante

correlacionando las secciones eficaces de desactivación con propiedades moleculares y atómicas.

2- Estudio del efecto que tienen los distintos tipos de perturbaciones que afectan a los estados electrónicos excitados del metileno sobre la cinética de estos estados aplicando la teoría de cruce intersistema inducido por colisión (CIISC) elaborada por Gelbart y Freed [*W.M. Gelbart, 1973*] en la cual los acoplamientos intramoleculares son los que inducen a procesos de relajación electrónica muy eficiente.

4.1. MODELO DE PARMENTER

Parmenter et al. [H.M.Lin, 1979], desarrollaron un modelo basado en la formación de un complejo intermedio entre la especie excitada A^* y el colisionante M, que correlaciona la sección eficaz de desactivación con la profundidad del pozo de potencial intermolecular. En este modelo la sección eficaz de desactivación $\sigma_{Q,M}$ depende de la profundidad del pozo de potencial intermolecular del complejo metastable ϵ_{A^*M} y de la temperatura absoluta T de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\ln \sigma_{Q,M} = \ln C + \frac{\epsilon_{A^*M}}{k_B T} \quad (1)$$

donde C es una constante que depende del mecanismo de desactivación para la especie excitada y k_B es la constante de Boltzmann.

La profundidad del pozo de potencial entre la molécula excitada y el colisionante se aproxima en este modelo por la expresión:

$$\epsilon_{A^*M} = \sqrt{\epsilon_{A^*A^*} \epsilon_{MM}} \quad (2)$$

donde $\epsilon_{A^*A^*}$ y ϵ_{MM} son la profundidad del pozo de potencial de cada colisionante consigo mismo. Sustituyendo (2) en (1) se obtiene

$$\ln \sigma_{Q,M} = \ln C + \beta \left(\frac{\epsilon_{MM}}{k_B} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

Siendo

$$\beta = (\epsilon_{A^*A^*} / k_B^{1/2} T^2)^{1/2}$$

Los detalles del desarrollo matemático del modelo de Parmenter se encuentran en la referencia [H.M.Lin, 1979].

Si los datos experimentales se ajustan a este modelo se podría suponer que las fuerzas atractivas de largo alcance incluidas en ϵ_{MM} , son las responsables de la desactivación, y por lo tanto sería posible despreciar cualquier otro tipo de interacción. De acuerdo con este modelo, la representación gráfica del logaritmo neperiano de la sección eficaz de desactivación $\sigma_{Q,M}$ en función del parámetro $(\epsilon_{MM} / k_B)^{1/2}$ es una línea recta, donde la ordenada en el origen $\ln C$ depende del mecanismo de desactivación de la especie excitada, y la pendiente β depende de la especie en estudio, en nuestro caso el CH_2 $^1\text{B}_1$.

4.1.1. Aplicación del modelo de Parmenter a los datos con gases nobles en el CH_2 $^1\text{B}_1$ ($0, v_2, 0$), $v_2=13, 14$ Y 15 .

El parámetro $(\epsilon_{MM} / k_B)^{1/2}$ requerido para la aplicación del modelo de Parmenter a nuestros datos experimentales se muestra en la Tabla I.

TABLA I Valores del parámetro molecular $(\epsilon_{MM} / k_B)^{1/2}$ en unidades de $\text{K}^{1/2}$, requeridos para la aplicación del modelo de Parmenter.

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$(\epsilon_{MM}/k_B)^{1/2a}$	3.2	5.9	11.0	13.1	14.9

a) [H.M.Lin, 1979]

La aplicación de este modelo a los datos cinéticos, requiere la conversión de las constantes de desactivación experimentales $k_{Q,M}$ en secciones eficaces $\sigma_{Q,M}$. Para ello, se empleó la expresión:

$$k_{Q,M} = \frac{\sigma_{Q,M}}{\langle v \rangle} \quad (4)$$

donde $\langle v \rangle$ es la velocidad media del sistema. (por $\langle \rangle$ se denota el promedio térmico).

El valor de la velocidad media según la teoría cinética de los gases es $(8k_B T / \pi \mu)^{1/2}$, donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura en grados Kelvin (en el cálculo se supone $T=293$ K) y μ es la masa reducida del par de colisión en unidades de masa atómica.

A continuación se presentan las Tablas de las secciones eficaces de desactivación experimentales así como las representaciones gráficas de sus dependencias con el parámetro molecular $(\epsilon_{MM} / k_B)^{1/2}$ para los sobretonos (0,13,0), (0,14,0) y (0,15,0). En las Tablas II, III y IV, se recogen los logaritmos neperianos de las secciones eficaces de desactivación experimentales del CH_2 $^1\text{B}_1$ en los sobretonos (0,13,0), (0,14,0) y (0,15,0) respectivamente. En las Figuras I, II y III, se muestra la representación del logaritmo neperiano de las secciones eficaces de desactivación experimentales en función del parámetro $(\epsilon_{MM} / k_B)^{1/2}$ para el CH_2 $^1\text{B}_1$ en los tres sobretonos mencionados.

TABLA II. Secciones eficaces experimentales de desactivación en unidades de Å² para cada nivel rotacional del sobretono (0,13,0).

GAS	1 ₁₁	5 ₁₅	3 ₁₅ ,5 ₁₅	7 ₁₇ ,4 ₁₃
He	2.0	2.2	2.0	2.4
Ne	2.8	2.7	3.1	3.3
Ar	3.5	3.5	3.6	3.5
Kr	3.8	4.0	3.7	3.8
Xe	4.0	4.1	4.3	4.3

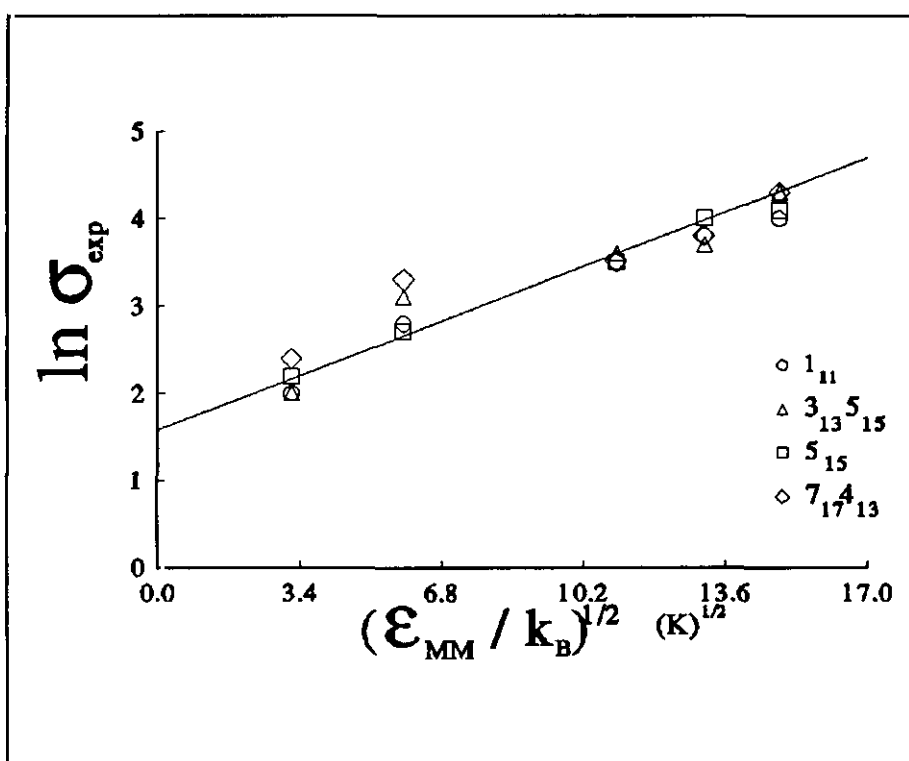
**FIG.I** Modelo de Parmenter; representación gráfica de los logaritmos de las secciones eficaces de desactivación de los distintos niveles rotacionales del sobretono (0,13,0) en función del parámetro molecular $(\epsilon_{MM}/k_B)^{1/2}$.

TABLA III. Secciones eficaces experimentales de desactivación en unidades de \AA^2 para cada nivel rotacional del sobretono (0,14,0).

GAS	0_{00}	2_{02}	4_{04}	6_{06}	5_{42}
He	0.3	0.7	1.6	1.3	2.3
Ne	1.5	1.5	2.2	2.1	2.7
Ar	2.7	2.6	3.4	3.6	3.5
Kr	2.5	2.9	3.3	3.4	3.8
Xe	3.4	3.6	3.5	3.7	4.3

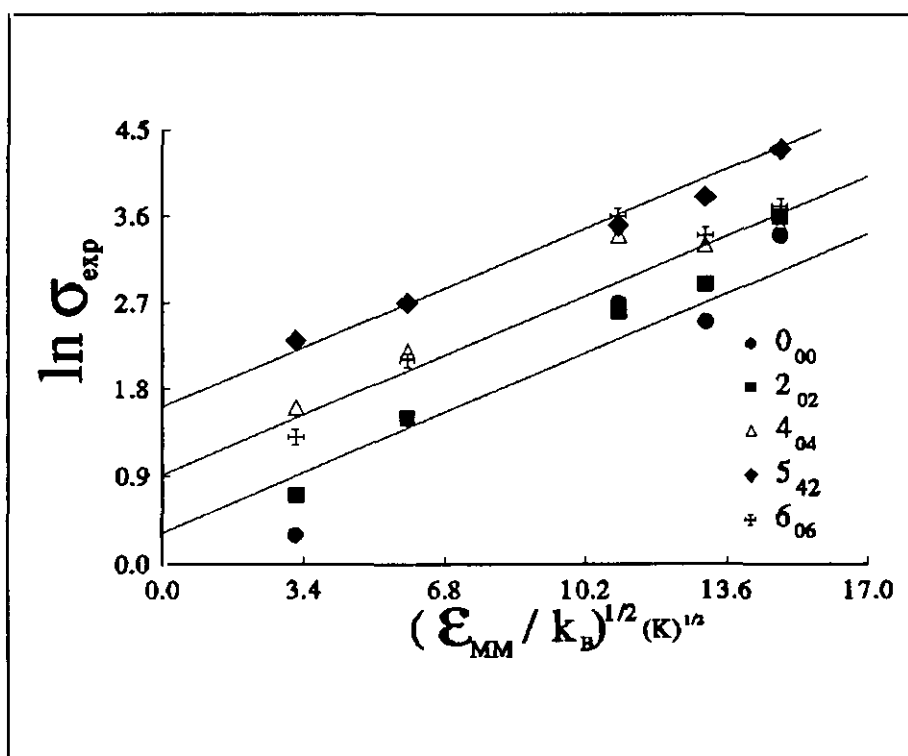


FIG.II Modelo de Parmenter; representación gráfica de los logaritmos de las secciones eficaces de desactivación de los distintos niveles rotacionales del sobretono (0,14,0) en función del parámetro molecular $(\epsilon_{\text{MM}}/k_B)^{1/2}$.

TABLA IV Secciones eficaces experimentales de desactivación en unidades de Å^2 para cada nivel rotacional del sobretono (0,15,0).

GAS	2_{11}	4_{13}	6_{15}
He	2.4	2.7	2.7
Ne	3.0	2.9	3.3
Ar	3.5	3.7	3.8
Kr	4.0	4.3	4.1
Xe	4.3	4.5	4.3

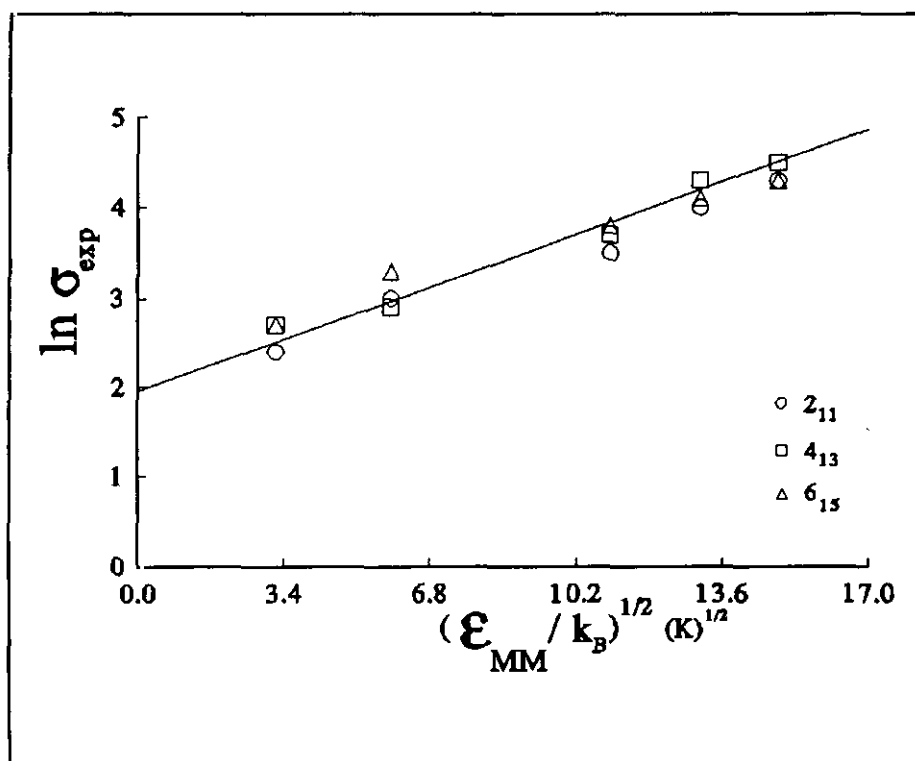


FIG. III Modelo de Parmenter; representación gráfica de los logaritmos de las secciones eficaces de desactivación de los distintos niveles rotacionales del sobretono (0,15,0) en función del parámetro molecular $(\epsilon_{\text{MM}}/k_{\text{B}})^{1/2}$.

En la Fig.I, que corresponde al sobretono (0,13,0), se observa la agrupación de los datos experimentales, correspondientes a todos los niveles rotacionales estudiados, alrededor de una sola recta; según el modelo de Parmenter, esto sugiere la existencia de un único mecanismo de desactivación para todos los niveles rotacionales en este sobretono. En la Fig.II, que corresponde al sobretono (0,14,0), se observa que los datos se agrupan alrededor de tres líneas rectas con igual pendiente: en una primera recta podríamos reunir los niveles rotacionales *bajos* 0_{00} y 2_{02} desde el He hasta el Kr. En este caso el Xe se desvía de dicha recta, presentando así un posible efecto de átomo pesado; en una segunda recta paralela a la anterior, los niveles rotacionales *altos* 4_{04} y 6_{06} todos ellos con $K_a = 0$, y una tercera correspondería al nivel 5_{42} con $K_a = 4$. El efecto de átomos pesados no se aprecia en estos dos casos. La presencia de tres rectas paralelas con diferentes ordenadas en el origen indicaría según el modelo de Parmenter la existencia de tres mecanismos distintos de desactivación. En la Fig.III, que corresponde al sobretono (0,15,0), se observa que los datos experimentales se ajustan a una sola recta. La ligera diferencia existente en las constantes de desactivación entre el nivel rotacional 2_{11} y el nivel 6_{15} desde el He hasta el Ar (ver Tabla IV), no se aprecia en la correlación. Por lo tanto no se puede discriminar como en el sobretono (0,14,0) entre los mecanismos de desactivación de los distintos niveles rotacionales.

En la aplicación del modelo de Parmenter a los datos experimentales de los tres sobretonos estudiados, se observa que estos presentan una dependencia lineal con el parámetro $(\epsilon_{MM}/k_B)^{1/2}$, lo que confirma las condiciones supuestas por el modelo para este tipo de colisionantes. Si comparamos entre los sobretonos en cuestión vemos que el sobretono (0,14,0) tiene un comportamiento distinto que los otros dos sobretonos estudiados. En dicho sobretono se puede inferir la existencia de diferentes mecanismos de desactivación (como lo revela la dependencia de las constantes de desactivación con el número cuántico rotacional). Estos mecanismos se reducen a uno sólo en los sobretonos (0,13,0) y (0,15,0). La diferencia puede tener su origen en el tipo de perturbación que sufre cada uno de los sobretonos, como se discutirá en apartados posteriores.

4.2. MODELO DEL COMPLEJO COLISIONAL

En estudios previos de desactivación del CH_2 $^1\text{B}_1$ por gases nobles [M.N.R.Ashfold, 1981], [M.Castillejo, 1990], [J.M.Figuera, 1991] y [I.G.Moreno, 1993], se concluyó que el potencial intermolecular entre la molécula excitada en estudio y el colisionante es gobernado por fuerzas atractivas de largo alcance, y se indicó además, la existencia del efecto de átomo pesado. En nuestro caso, para examinar la naturaleza del potencial intermolecular entre el par de colisión, se aplica el modelo de las fuerzas multipolares [N.F.Mott, 1964] y [P.W.Fairchild, 1983].

Este modelo supone la formación de un complejo colisional (al igual que el modelo de Parmenter), y que la sección eficaz de desactivación experimental σ_{exp} , es proporcional a la sección eficaz de formación del complejo σ_{fc} . El factor de proporcionalidad P (no se conoce a priori y se supone su valor máximo igual a la unidad) indica la probabilidad de desactivación una vez formado el complejo.

La expresión matemática de este modelo queda como sigue:

$$\sigma_{\text{exp}} = P * \sigma_{\text{fc}} \quad (5)$$

La sección eficaz de formación del complejo σ_{fc} , se calcula a partir del potencial efectivo $V_{\text{eff}}(r)$ que se expresa de la siguiente forma:

$$V_{\text{eff}}(r) = \frac{Eb^2}{r^2} - \frac{C_3}{r^3} - \frac{C_4}{r^4} - \frac{C_5}{r^5} - \frac{C_6}{r^6} \quad (6)$$

donde el primer término del segundo miembro de la ecuación, representa la barrera centrífuga repulsiva del potencial intermolecular (E es la energía cinética inicial del par de colisión a la separación infinita, b es el parámetro de impacto, y r es la separación

intermolecular). Los coeficientes C_i ($i=3,4,5$ y 6), representan las contribuciones de las fuerzas multipolares al potencial intermolecular: C_3 es la contribución de la interacción dipolo-dipolo, C_4 es la contribución de la interacción de dipolo-cuadrupolo, C_5 es la contribución de la interacción de cuadrupolo-cuadrupolo y C_6 es la suma de las contribuciones ($C_6 = C_6' + C_6''$) de la interacción dipolo-dipolo inducido C_6' por un lado y la de las fuerzas de dispersión C_6'' por otro.

A continuación se muestran las expresiones de cada uno de estos coeficientes promediadas sobre todas las orientaciones tomadas de la referencia [R.D.Kenner, 1991]:

dipolo-dipolo	$C_3 = -2\mu_a^2\mu_b^2 (3k_B T)^{-1}$
dipolo-cuadrupolo	$C_4 = -4(\mu_a^2 Q_b^2 + \mu_b^2 Q_a^2) (k_B T)^{-1}$
cuadrupolo-cuadrupolo	$C_5 = -14Q_a^2 Q_b^2 (5k_B T)^{-1}$
dipolo-dipolo inducido	$C_6' = -[\mu_a^2 \alpha_b + \mu_b^2 \alpha_a]$
dispersión	$C_6'' = (3\alpha_a \alpha_b / 2) [(P.I.)_a (P.I.)_b / (P.I.)_a + (P.I.)_b]$

donde μ es el momento dipolar, Q es el momento cuadrupolar, α es la polarizabilidad y P.I. es el potencial de ionización.

En nuestro caso, los colisionantes son exclusivamente gases nobles, y carecen de momento dipolar permanente, por tanto la expresión para el potencial queda reducida a:

$$V_{eff}(r) = \frac{Eb^2}{r^2} - \frac{C_6}{r^6} \quad (7)$$

Los detalles del cálculo de la sección eficaz de formación del complejo σ_{fc} promediado térmicamente para una temperatura dada, están descritos en la referencia [P.W.Fairchild, 1983].

4.2.1. Aplicación del modelo del complejo colisional a los datos cinéticos con gases nobles en el $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1$ ($0, v_2, 0$), $v_2=13, 14$ Y 15 .

En la Tabla V se muestran los valores requeridos del momento dipolar μ , la polarización α y el potencial de ionización P.I.; tanto para el $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1$ como para los gases nobles, así como las secciones eficaces σ_{fc} promediadas térmicamente a una temperatura dada.

TABLA V Secciones eficaces σ_{fc} calculadas según el modelo del complejo colisional, junto con los parámetros moleculares empleados en el cálculo.

GAS	$\mu(\text{D})^{\text{a}}$	$\alpha(\text{\AA}^3)^{\text{b}}$	P.I.(ev) ^c	$\sigma_{fc} (\text{\AA}^2)^{\text{d}}$
He	0	0.205	24.5	25
Ne	0	0.41	21.55	31
Ar	0	1.64	15.8	50
Kr	0	2.48	14.0	59
Xe	0	4.04	12.1	66
$\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1$	0.5 ^e	1.5 ^e	8.0 ^e	

a) datos tomados de [Landolt-Bornstein, 1974].

b) datos tomados de [J.O.Hirschfelder, 1964].

c) datos tomados de [R.A.Beaudet, 1978].

d) y e) datos tomados de [I.G.Moreno, 1993].

A continuación se presentan tanto las tablas de las secciones eficaces de desactivación experimentales σ_{exp} , como las representaciones gráficas de las mismas en función de las secciones eficaces de formación del complejo colisional σ_{fc} para los sobretonos (0,13,0), (0,14,0) y (0,15,0). En las Tablas VI, VII y VIII, que corresponden al CH_2 1B_1 en los sobretonos (0,13,0), (0,14,0) y (0,15,0) respectivamente, se muestran las secciones eficaces de desactivación experimentales σ_{exp} para los distintos niveles rotacionales estudiados. En las Figuras IV, V y VI se muestra la representación de la sección eficaz de desactivación experimental σ_{exp} en función de la sección eficaz de formación del complejo σ_{fc} para el CH_2 1B_1 en los sobretonos (0,13,0), (0,14,0) y (0,15,0) respectivamente.

TABLA VI Secciones eficaces de desactivación experimentales en unidades de Å^2 para los distintos niveles rotacionales del sobretono (0,13,0).

GAS	1_{11}	5_{15}	$3_{13}, 5_{15}$	$7_{17}, 4_{13}$
He	7.7	9.1	7.0	10.5
Ne	16.0	14.9	22.9	27.5
Ar	34.6	32.1	37.2	32.1
Kr	44.1	52.4	40.0	45.5
Xe	52.4	60.9	76.5	73.6

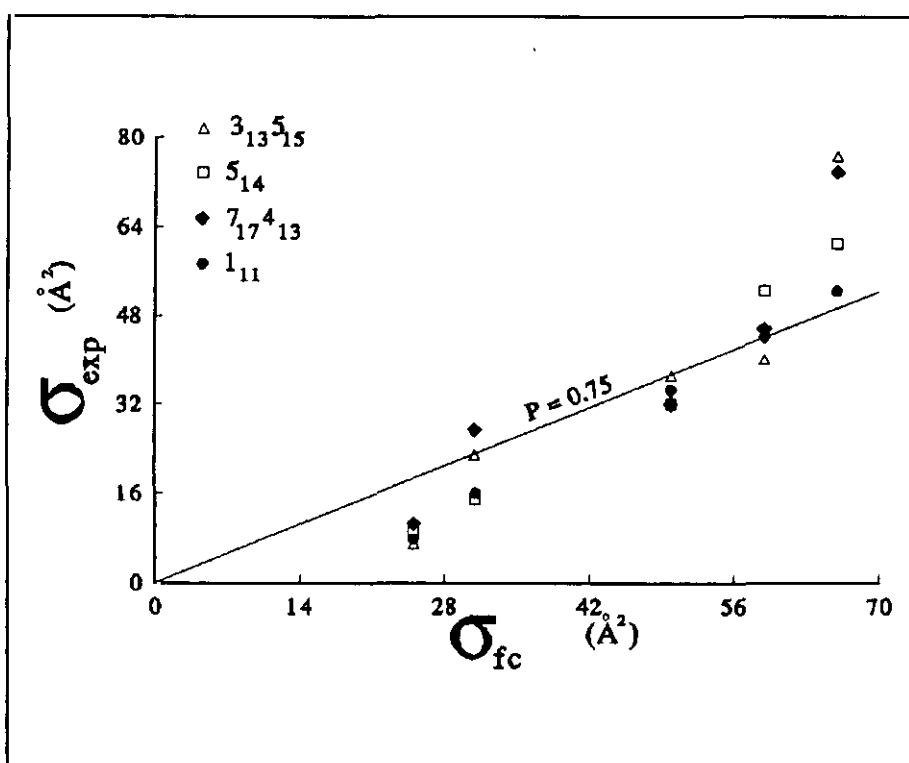


FIG. IV Modelo del complejo colisional; representación gráfica de la sección eficaz experimental σ_{exp} frente a la sección eficaz calculada σ_{fc} mediante el modelo del complejo colisional en el sobretono (0,13,0).

TABLA VII. Secciones eficaces de desactivación experimentales en unidades de \AA^2 para los distintos niveles rotacionales del sobretono (0,14,0).

GAS	0_{00}	2_{02}	4_{04}	6_{06}	5_{42}
He	1.4	2.1	4.9	3.5	9.8
Ne	4.6	4.6	9.2	8.0	14.9
Ar	15.4	12.8	29.5	35.9	33.3
Kr	12.4	17.9	27.6	30.3	42.7
Xe	31.2	36.8	34.0	41.1	70.8

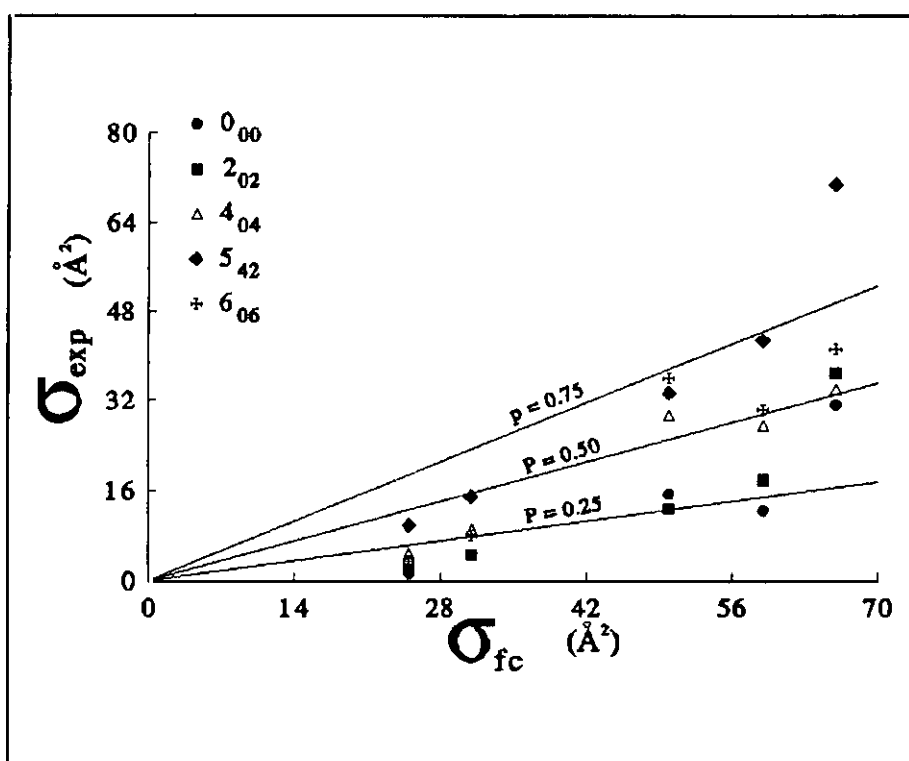
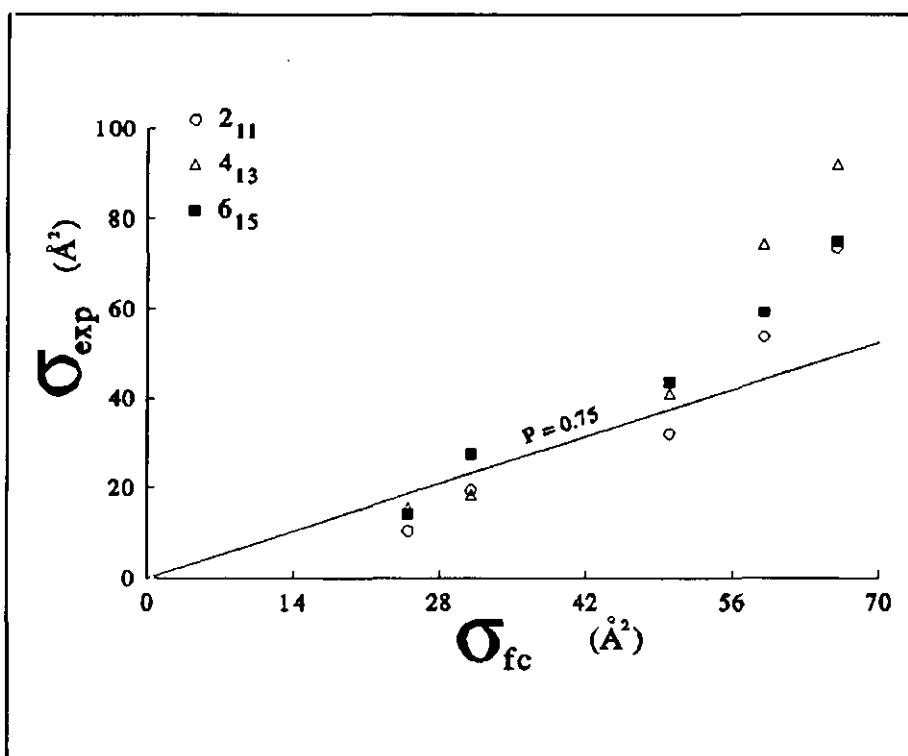


FIG.V Modelo del complejo colisional; representación gráfica de la sección eficaz experimental σ_{exp} frente a la sección eficaz calculada σ_{fc} mediante el modelo del complejo colisional en el sobretono (0,14,0).

TABLA VIII Secciones eficaces de desactivación experimentales en unidades de \AA^2 para los distintos niveles rotacionales del sobretono (0,15,0).

GAS	2_{11}	4_{13}	6_{15}
He	10.5	15.5	14.1
Ne	19.4	18.3	27.5
Ar	32.1	41.0	43.6
Kr	53.8	74.5	59.3
Xe	73.6	92.0	75.0

**FIG. VI** Modelo del complejo colisional; representación gráfica de la sección eficaz experimental σ_{exp} frente a la sección eficaz calculada σ_{fc} mediante el modelo del complejo colisional en el sobretono (0,15,0).

En la Fig. IV que corresponde al sobretono (0,13,0), los datos experimentales se agrupan alrededor de una sola línea recta, con una pendiente $P = 0.75$. En esta figura se observa una desviación de la linealidad en el caso del Xe para todos los niveles rotacionales estudiados. Esta desviación se hace más notable para los niveles 3_{13} y 5_{15} .

En la Fig. V que corresponde al sobretono (0,14,0), los datos experimentales se agrupan alrededor de tres líneas rectas, con pendientes $P = 0.25$ para los niveles 0_{00} y 2_{02} , $P = 0.50$ para los niveles 4_{04} y 6_{06} y por último $P = 0.75$ para el nivel 5_{42} . La desviación de la linealidad en el caso del Xe es clara para todos los niveles rotacionales y se hace más notable para el nivel 5_{42} .

En la Fig. VI que corresponde al sobretono (0,15,0), los datos experimentales se agrupan alrededor de una sola línea recta, con una pendiente $P = 0.75$. En este sobretono, la desviación de la linealidad se extiende al Kr además del Xe. Esta desviación se hace más notable para el nivel 4_{13} .

La aplicación del modelo de las fuerzas multipolares a nuestros datos experimentales, nos permite hacer las siguientes observaciones: En primer lugar, la desactivación del CH_2 $^1\text{B}_1(0, v_2, 0)_{K_a K_c}$ pudiera estar gobernada por fuerzas atractivas de largo alcance, debido a la interacción entre la molécula excitada en estudio y el colisionante. En segundo lugar, los colisionantes pesados como el Kr y el Xe, pueden inducir un acoplamiento directo spin-órbita entre los estados electrónicos del metileno (efecto de átomo pesado). En tercer lugar, los niveles rotacionales con $K_a = 0$ en el sobretono (0,14,0), que son libres de perturbaciones intramoleculares por otros estados electrónicos de la molécula, presentan una probabilidad de desactivación más baja que la correspondiente a los niveles rotacionales con $K_a \neq 0$.

En cuarto lugar, la dependencia rotacional de las secciones eficaces experimentales σ_{exp} para los niveles con $K_a = 0$, prácticamente desaparece en el caso de los niveles rotacionales con $K_a \neq 0$. Por último, el nivel 5_{42} con $K_a = 4$ en el sobretono (0,14,0), presenta un comportamiento similar a los niveles rotacionales con $K_a = 1$. Entre los niveles rotacionales con $K_a = 1$, que están perturbados por el efecto Renner-Teller, los niveles 3_{13} y 5_{15} en el sobretono (0,13,0) y el nivel 4_{13} en el sobretono (0,15,0) que sufren perturbación adicional del tipo spin-órbita se desactivan más rápidamente que el resto de los niveles.

4.3. LOS EFECTOS DE LAS PERTURBACIONES EN LA CINETICA DEL CH_2 $^1\text{B}_1$.

En esta parte de la discusión se va a estudiar el efecto que tienen los distintos tipos de perturbaciones que afectan a los niveles rovibrónicos estudiados del CH_2 $^1\text{B}_1$ sobre su cinética. Para ello se hará uso de la teoría de cruce intersistema inducido por colisión (CIISC) desarrollada por Gelbart y Freed. Como se ha mencionado anteriormente en la introducción de esta memoria, esta teoría se fundamenta en la existencia de acoplamientos intramoleculares directos entre los estados cuánticos de la molécula.

A continuación se presenta la estimación de los grados de perturbación que afectan a los niveles rovibrónicos estudiados y se discutirá el efecto que tienen estas perturbaciones en las constantes cinéticas medidas experimentalmente.

4.3.1. Aplicación de la teoría de cruce intersistema inducido por colisión (CIISC) los datos cinéticos del CH_2 $^1\text{B}_1$

Todas las observaciones hechas anteriormente sobre las constantes de desactivación del metileno en el estado electrónico $^1\text{B}_1$, sugieren una cierta correlación entre las secciones eficaces de desactivación y el grado de acoplamiento intramolecular de los niveles rotacionales estudiados, como lo predice la teoría de CIISC.

Bley y Temps [*U. Bley, 1992*], aplicaron esta teoría a sus datos de desactivación por gases nobles del CH_2 $^1\text{A}_1$ obtenidos sin resolución rotacional. Como se ha mencionado en la introducción de esta memoria, el estado $^1\text{A}_1$ del CH_2 está acoplado por la interacción spin-órbita con el estado fundamental $^3\text{B}_1$.

De acuerdo con esta teoría, y en el caso del metileno, la constante de cruce intersistema de un nivel perturbado específico $|i\rangle$ del estado electrónico $^1\text{A}_1$ a todos aquellos niveles permitidos del estado fundamental $^3\text{B}_1$ tiene la siguiente expresión:

$$k_{CIISC} = (\beta_i)^2 k_{rot} \quad (1)$$

donde $(\beta_i)^2$ es el carácter triplete total que tiene el nivel $|i\rangle$ y k_{rot} es la constante de desactivación de rotación pura dentro del estado fundamental $^3\text{B}_1$.

La extensión de este modelo al estado electrónico $^1\text{B}_1$ tiene que tener en cuenta que la relajación electrónica desde este estado tendría lugar por dos vías: acoplamiento con el estado electrónico singlete excitado de más baja energía $^1\text{A}_1$ vía conversión interna o bien acoplamiento con el estado fundamental $^3\text{B}_1$ (vía cruce intersistema).

Los niveles rotacionales con $K_a = 0$ pertenecientes al sobretono (0,14,0) son niveles libres de perturbaciones por otros estados electrónicos. La ausencia del acoplamiento Renner-Teller de estos niveles con los niveles rotacionales del estado $^1\text{A}_1$ implica la ausencia del acoplamiento debido a la interacción spin-órbita entre los estados $^1\text{B}_1$ y $^3\text{B}_1$. Sin embargo, cuando se incluyen los efectos del trompo asimétrico, los niveles con $K_a=0$ pueden verse acoplados con niveles con $K_a=2$, los cuales están perturbados tanto por el efecto Renner-Teller como por la interacción spin-órbita. Por lo tanto, estos niveles actúan como niveles "gateway" [*Li Li, 1992*], desde los cuales tendría lugar la transferencia de población a los estados electrónicos $^1\text{A}_1$ y $^3\text{B}_1$.

Cuando el estado inicial rovibrónico está acoplado con varios autoestados de otro estado electrónico, el coeficiente de mezcla total sería la suma de todos los coeficientes

individuales de nivel a nivel

$$(\beta_i)^2 = \sum_j \beta_{ij}^2 \quad (2)$$

donde el parámetro $(\beta_{ij})^2$ está definido a través del ángulo de mezcla θ_{ij} de la manera

siguiente [U. Bley, 1993]:

$$(\beta_{ij})^2 = \sin^2 \theta_{ij} \quad (3)$$

con

$$\tan 2\theta_{ij} = \frac{-2 \langle i | W | j \rangle}{\Delta E^0(i, j)} \quad (4)$$

donde el numerador es el elemento de matriz de acoplamiento bien Renner-Teller utilizando la expresión $\langle i | W_{RT} | j \rangle$, o bien spin-órbita utilizando la expresión $\langle i | W_{SO} | j \rangle$ y el denominador es la diferencia de energía entre los estados i y j en la aproximación cero.

Si la desactivación del nivel rovibrónico seleccionado en el CH_2 1B_1 tiene lugar vía conversión interna, transfiriéndose su población al estado electrónico 1A_1 , y si este proceso está gobernado por la expresión (1), esto significa que el parámetro $(\beta_i)^2$ indica el carácter 1A_1 que tiene el nivel rovibrónico seleccionado en el estado 1B_1 , y K_{rot} , indica la relajación rotacional pura en el estado 1A_1 . La aplicabilidad de la teoría de cruce intersistema inducido por colisión en este caso no está clara, debido a que una de las condiciones esenciales de esta teoría no se cumple, y es que las perturbaciones tienen que ser localizadas en unos pocos niveles. Los niveles rovibrónicos con $K_n=1$ en el CH_2 1B_1 (0, v_2 , 0) están todos acoplados por el efecto Renner-Teller con los niveles rovibrónicos del estado electrónico 1A_1 , por lo tanto las perturbaciones no están localizadas. Si la desactivación del nivel rovibrónico seleccionado en el CH_2 1B_1 tiene

lugar vía cruce intersistema, transfiriéndose su población al estado electrónico 3B_1 , y si este proceso está gobernado por la expresión (1), esto significa que el parámetro $(\beta_i)^2$ indica el carácter 3B_1 que tiene el nivel rovibrónico seleccionado en el estado 1B_1 , y K_{rot} , indica la relajación rotacional pura en el estado 3B_1 . En este caso las perturbaciones están localizadas en pocos niveles, y por lo tanto se cumple la condición arriba mencionada.

A continuación se describe la estimación realizada para los coeficientes de mezcla tanto para el acoplamiento Renner-Teller como para la interacción spin-órbita.

4.3.2. Cálculo del parámetro β_{ij} (efecto Renner-Teller)

Como se mencionó anteriormente, el cálculo del grado de acoplamiento debido al efecto Renner-Teller requiere la aplicación de las expresiones (3) y (4). El elemento de matriz $\langle i | W_{RT} | j \rangle$ en el CH_2 es más grande que la constante rotacional B [H.Petek, 1987], lo que indica que el acoplamiento Renner-Teller entre los estados electrónicos 1A_1 y 1B_1 es considerable. Este elemento de matriz está dado por la siguiente expresión [Ch.Jungen, 1980] y [C.G.Stevens, 1973] :

$$\langle i | W_{RT} | j \rangle = -2 K_a \langle i | A L_a | j \rangle \quad (5)$$

donde A es la constante rotacional, L_a es el operador del momento angular rotacional correspondiente al estado ${}^1\Delta_g$ (ver texto en la introducción de esta memoria) y K_a es la proyección del momento angular rotacional sobre el eje de simetría.

Como se puede apreciar en la expresión (7), y debido también a que la perturbación Renner-Teller no está localizada en unos pocos niveles, no se espera una fuerte dependencia del elemento de matriz $\langle i | W_{RT} | j \rangle$ con el número cuántico rotacional J [W.H.Green, 1991].

Petek et al. [*H. Petek, 1987*] estimaron el valor del elemento de matriz $\langle i | AL_a | j \rangle$ en 40 cm^{-1} donde i es el nivel vibrónico perturbado perteneciente al estado 1B_1 y j es el nivel vibrónico perturbador perteneciente al estado 1A_1 . A partir de estas estimaciones y para $K_a=1$, se estima el valor del elemento de matriz vibrónico $\langle i | W_{RT} | j \rangle$ en 80 cm^{-1} .

Basándonos en el cálculo de los niveles de energía vibrónicos presentado en la referencia [*A. Aljoh, 1990*], calculamos las diferencias de energía entre los sobretonos perturbados y los posibles sobretonos perturbadores. En las Tablas VIII y IX, se muestran los coeficientes de mezcla totales para el sobretono (0,13,0) y (0,15,0) respectivamente obtenidos de las expresiones (3) y (4) una vez conocidos los elementos de matriz vibrónicos correspondientes al acoplamiento Renner-Teller y la diferencia de energía entre los sobretonos perturbados del estado 1B_1 y los posibles sobretonos perturbadores del estado 1A_1 .

TABLA IX. *Coefficientes de mezcla del sobretono $(0, \nu_2', 0)$ en el estado 1B_1 con y los sobretonos $(0, \nu_2'', 0)$ en el estado 1A_1 como posibles perturbadores.*

$(\nu_2' - \nu_2'')$	ΔE (cm ⁻¹)	$(\beta_{ij})^2$
13 ---- 12	1579	$2.5 \cdot 10^{-3}$
13 ---- 13	591	$1.7 \cdot 10^{-2}$
13 ---- 14	766	$1.1 \cdot 10^{-2}$
13 ---- 15	2148	$1.4 \cdot 10^{-3}$

$$(\beta_i)^2 = \sum_j (\beta_{ij})^2 = 3.2 \cdot 10^{-2}$$

TABLA X. *Coefficientes de mezcla del sobretono $(0, \nu_2', 0)$ en el estado 1B_1 con los sobretonos $(0, \nu_2'', 0)$ en el estado 1A_1 como posibles perturbadores.*

$(\nu_2' - \nu_2'')$	ΔE (cm ⁻¹)	$(\beta_{ij})^2$
15 ---- 13	2235	$1.3 \cdot 10^{-3}$
15 ---- 14	878	$8.1 \cdot 10^{-3}$
15 ---- 15	504	$2.3 \cdot 10^{-3}$
15 ---- 16	1919	$1.7 \cdot 10^{-3}$

$$(\beta_i)^2 = \sum_j (\beta_{ij})^2 = 3.4 \cdot 10^{-2}$$

De los datos en las Tablas IX y X, se observa que el carácter 1A_1 que tiene el nivel vibracional (0,13,0) es del mismo orden que el carácter 1A_1 que tiene el nivel vibracional (0,15,0) y su valor es alrededor de un 3%; lo mismo ocurre con los valores de las constantes de desactivación de los dos sobretonos mencionados que son similares. Los errores que pueden acompañar a estos cálculos dependen principalmente de los errores en la determinación de las posiciones de los orígenes de las bandas vibrónicas del estado 1A_1 como posibles perturbadores calculados por Alijah et al y para los que no se dispone de datos experimentales. Diferencias de 200 cm^{-1} [W.H.Green, 1991], darían lugar a una variación de un orden de magnitud en los coeficientes de mezcla, estando así de acuerdo con los cálculos "ab initio" de Green et al. La falta de dependencia de las constantes de desactivación experimentales de estos sobretonos con el número cuántico rotacional podría ser debida tanto a la falta de dependencia rotacional de la interacción Renner-Teller como a la rápida transferencia de energía rotacional. La falta de datos acerca de las constantes de relajación rotacional en los niveles vibracionales excitados del estado 1A_1 no nos permite discutir nuestros datos experimentales en función de la expresión (1) desde un punto de vista cuantitativo.

4.3.3. Cálculo del parámetro β_{ij} (efecto spin-órbita)

A pesar de que la interacción spin-órbita de primer orden entre los estados 1B_1 y 3B_1 está prohibida, Alijah y Duxbury encontraron que el efecto del acoplamiento entre los estados 1B_1 y 3B_1 a través del estado 1A_1 es tan grande como el efecto del acoplamiento entre los estados 1A_1 y 3B_1 [A.Alijah, 1990]. Como se ha mencionado anteriormente, en el caso del acoplamiento spin-órbita, las perturbaciones están localizadas en unos pocos niveles perturbadores, por lo tanto se cumplen las condiciones para la aplicación de la teoría de cruce intersistema inducido por colisión (CIISC).

Estas perturbaciones localizadas en pocos niveles perturbadores del estado electrónico 3B_1 se comprueban mediante estudios realizados por McKellar et al. Los elementos de matriz del acoplamiento spin-órbita entre los estados 1A_1 y 3B_1 han sido establecidos para los estados vibracionales (0,0,0), (0,1,0), (1,0,0) y (0,0,1) del estado electrónico 1A_1 por [H.Petek, 1985 y 1987]. Los elementos de matriz observados entre

el estado 1A_1 y 3B_1 en la región de energía comprendida entre 3000 y 6000 cm^{-1} por encima del origen del estado 3B_1 son del orden de 3.2 cm^{-1} , mientras los cálculos "ab initio" indican que estos son del orden de 6 cm^{-1} [A.R.W. McKellar, 1983]. La magnitud de estos elementos de matriz cerca de 20000 cm^{-1} por encima del origen del estado 3B_1 depende fuertemente del solapamiento de Frank-Condon entre los niveles vibrónicos acoplados. La densidad de estados de los niveles vibracionales del triplete 3B_1 a 20000 cm^{-1} por encima del origen del mismo es de 1/30 cm^{-1} aproximadamente (basado en cuenta directa usando las frecuencias de las tensiones y la flexión). Debido a la interacción singlete-triplete, para cada J hay tres estados N. Por tanto la densidad de tripletes que pueden estar acoplados a cada singlete a 20000 cm^{-1} por encima del origen del estado 3B_1 es de 1/10 cm^{-1} .

La información existente en la literatura sobre el acoplamiento entre los estados 1B_1 y 3B_1 nos permite estimar los coeficientes de mezcla spin-órbita de los niveles estudiados en esta memoria afectados por este tipo de perturbación, en concreto los niveles (0,13,0) 3_{13} y (0,15,0) 4_{13} . El nivel vibracional (0,13,0) del estado 3B_1 se considera como el posible nivel perturbador de importancia para los niveles estudiados, debido a que el resto de los niveles vibracionales del estado fundamental están más distanciados. Por lo tanto la diferencia de energía ΔE^0 que aparece en la expresión (4) sería muy grande dando lugar a coeficientes de mezcla muy pequeños. El coeficiente de mezcla para los niveles rotacionales activos Zeeman estudiados en este trabajo (0,13,0) 3_{13} y (0,15,0) 4_{13} se estimó utilizando las expresiones (3) y (4). En primer lugar, se calculó el elemento de matriz que aparece en el numerador de la expresión (4). En segundo lugar, se estimaron las diferencias de energía entre los niveles perturbados y perturbadores basándonos en los cálculos presentados en la referencia [A. Alijah, 1990].

A continuación se describe el cálculo de los elementos de matriz. Empleando las aproximaciones de Born-Oppenheimer y de la flexión semirígida [A.R.W. McKellar, 1983] las autofunciones vibrónicas de los estados 1B_1 y 3B_1 se pueden escribir como producto de una parte electrónica $\psi_e^{b,x}$, una parte de rotación-flexión $\psi_{rf}^{b,x}$ y una parte de tensión $\psi_t^{b,x}$ (b y x indican las autofunciones vibrónicas de los estados electrónicos 1B_1 y 3B_1 respectivamente):

$$\psi_{rve}^b = \psi_e^b \psi_{rf}^b \psi_t^b \quad (8)$$

y

$$\psi_{rve}^x = \psi_e^x \psi_{rf}^x \psi_t^x \quad (9)$$

El elemento de matriz del operador del acoplamiento spin-órbita tiene la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} W_{so} &= \langle \psi_{rve}^x | H_{so} | \psi_{rve}^b \rangle \\ &= \langle \psi_t^x | \psi_t^b \rangle \langle \psi_{rf}^x | H_{so}^{xb}(\rho) | \psi_{rf}^b \rangle \end{aligned} \quad (10)$$

donde $\langle \psi_t^x | \psi_t^b \rangle$ es el elemento de matriz de solapamiento entre los modos de las tensiones simétricas y antisimétricas. Este factor ha sido calculado numéricamente por McKellar et al [A.R.W. McKellar, 1983]. y su valor cuando $v_1^x = v_3^x = 0$ y $v_1^b, v_3^b = 0$ es :

$$\langle v_1^x | v_1^b \rangle \langle v_3^x | v_3^b \rangle = \langle 00 | 00 \rangle = 0.97 * 0.97 = 0.94 \quad (11)$$

$\langle \psi_{rf}^x | H_{so}^{xb}(\rho) | \psi_{rf}^b \rangle$ es el elemento de matriz de rotación-flexión; que contiene el elemento de matriz spin-órbita electrónico $H_{so}^{xb}(\rho)$.

$$H_{so}^{xb}(\rho) = \langle \psi_e^x | H_{so} | \psi_e^b \rangle \quad (12)$$

Para el cálculo del elemento de matriz para los estados de rotación-flexión $\langle \psi_{rf}^x | H_{so}^{xb}(\rho) | \psi_{rf}^b \rangle$ se factoriza ψ_{rf} de la manera siguiente.

$$\psi_{rf}^i = \sum_{K, v_2} C_i^J(K, v_2) |JK\rangle \phi_{K, v_2}^i(\rho) \quad (13)$$

donde $C_i^J(K, v_2)$ son los coeficientes de expansión determinados en la diagonalización del Hamiltoniano, $|J, K\rangle$ es la función de onda rotacional de un trompo simétrico (para el estado 3B_1 se utiliza la notación $|N, K\rangle$) y $\phi_{K, v_2}^i(\rho)$ es la función de onda de flexión que depende de K (por el efecto de distorsión centrífuga que tiene la rotación sobre la función de potencial de flexión [**Bunker, 1977**]) y del ángulo de flexión ρ . Los elementos de matriz de rotación-flexión tienen la siguiente expresión:

$$\langle \psi_{rf}^x | H_{so}^{xb}(\rho) | \psi_{rf}^b \rangle = \sum_{K, K', v_2, v_2'} C_x^N(K, v_2) C_b^J(K', v_2') * \\ \langle NK | JK' \rangle * \langle \phi_{K, v_2}^x(\rho) | H_{so}^{xb} | \phi_{K', v_2'}^b(\rho) \rangle \quad (14)$$

donde los coeficientes

$$C_x^N(K, v_2) \approx C_b^J(K', v_2') \approx 1 \quad (15)$$

para energías por encima de la barrera de la linealidad [**U. Bley, 1989**].

Los elementos de matriz vibrónicos:

$$\langle \phi_{K, v_2}^x(\rho) | H_{so}^{xb}(\rho) | \phi_{K', v_2'}^b(\rho) \rangle \quad (16)$$

han sido calculados por *[A.Alijah, 1990]*. Sus valores aparecen en la Tabla XI. Para el cálculo del factor rotacional $\langle NK | JK' \rangle$ se utilizaron las expresiones obtenidas por Stevens *[C.G.Stevens, 1973]*. Sus valores se reflejan en la Tabla XII.

TABLA XI. Elementos de matriz spin-órbita vibrónicos entre los estados electrónicos 1B_1 y 3B_1 en unidades de cm^{-1} . Valores tomados de la referencia [A.Alijah, 90]

$(0, \nu_2, 0)^a$	$(0, 13, 0)^b$ $K_a=1$	$(0, 14, 0)^b$ $K_a=0$	$(0, 15, 0)^b$ $K_a=1$
$(0, 11, 0)$	1.9	0	-0.7
$(0, 12, 0)$	2.3	0	-0.3
$(0, 13, 0)$	-0.6	0	0.7
$(0, 14, 0)$	-2.6	0	1.0
$(0, 15, 0)$	0.3	0	-0.2

a- Posibles sobretonos perturbadores del estado electrónico 3B_1 .

b- Sobretonos perturbados del estado electrónico 1B_1 .

TABLA XII. Expresiones del factor rotacional $\langle NK | JK' \rangle$.

ΔJ	ΔK	$\langle NK JK' \rangle$
+1	0	$+[(J-K+1)(J+K+1)/(J+1)(2J+1)]^{1/2}$
0	0	$+ [K/\{J(J+1)\}]^{1/2}$
-1	0	$-[(J^2-K^2)/J(2J+1)]^{1/2}$

Una vez calculado el factor rotacional, se multiplica su valor por los valores correspondientes al elemento de matriz vibrónico calculado por Alijah et al. y al elemento de matriz $\langle \psi^x | \psi^b \rangle$ calculado por McKellar et al. para obtener el elemento de matriz rovibrónico del operador de acoplamiento spin-órbita H_{so} entre los niveles rotacionales perturbados 3_{13} del sobretono (0,13,0) y 4_{13} del sobretono (0,15,0) y los posibles niveles perturbadores pertenecientes al estado electrónico 3B_1 . Una vez conocido el numerador en la expresión (4), se estimó el denominador, que representa la diferencia de energía entre los niveles acoplados. Esta diferencia se estimó basándonos en el diagrama de niveles de energía rotacional para niveles rotacionales en los estados electrónicos 1B_1 y 3B_1 dado por Alijah y Duxbury [A.Alijah, 1990]. A continuación se presentan los valores calculados de los coeficientes de mezcla en los niveles (0,13,0) 3_{13} y (0,15,0) 4_{13} en las Tablas XIII y VIX respectivamente.

TABLA XIII. Valores de los parámetros requeridos para el cálculo de los coeficientes de mezcla entre el nivel seleccionado perturbado por spin-órbita en el sobretono 1B_1 (0,13,0) 3_{13} y los posibles niveles rotacionales perturbadores en el sobretono 3B_1 (0,13,0) J_{KaKc} junto con los coeficientes de mezcla.

1B_1 J_{KaKc}	3B_1 J_{KaKc}	$\Delta E(\text{cm}^{-1})^a$	$W_{so}(\text{cm}^{-1})$	$(\beta_{ij})^2$
$3_{13}---$	2_{1+}	95	-0.41	$1.9 \cdot 10^{-5}$
$3_{13}---$	2_{1-}	81	-0.41	$2.6 \cdot 10^{-5}$
$3_{13}---$	3_{1+}	14	-0.16	$1.3 \cdot 10^{-4}$
$3_{13}---$	3_{1-}	54	-0.16	$8.8 \cdot 10^{-6}$
$3_{13}---$	4_{1+}	-7	0.35	$2.5 \cdot 10^{-3}$
$3_{13}---$	4_{1-}	-74	0.35	$2.2 \cdot 10^{-5}$

$$(\beta_j)^2 = \sum_i (\beta_{ij})^2 = 2.7 \cdot 10^{-3}$$

a- Diferencias de energía entre el nivel rotacional perturbado 3_{13} en el sobretono (0,13,0) y los posibles niveles perturbadores en el sobretono 3B_1 (0,13,0). Los signos + y - que aparecen como subíndice en el número cuántico rotacional del estado 3B_1 representan la simetría con respecto al centro de inversión.

TABLA XIX. Valores de los parámetros requeridos para el cálculo de los coeficientes de mezcla entre un nivel seleccionado perturbado por spin-órbita en el sobretono 1B_1 (0,15,0) 4_{13} y los posibles niveles rotacionales perturbadores en el sobretono 3B_1 (0,14,0) J_{Ka} junto con los coeficientes de mezcla.

1B_1 $J_{KaKc} \text{---} J_{KaKc}$	3B_1	$\Delta E(\text{cm}^{-1})^a$	$W_{so}(\text{cm}^{-1})$	$(\beta_{ij})^2$
$4_{13} \text{---} 3_{1+}$		-63	0.69	$1.2 \cdot 10^{-4}$
$4_{13} \text{---} 3_{1-}$		-112	0.69	$3.8 \cdot 10^{-5}$
$4_{13} \text{---} 4_{1+}$		-203	0.21	$1.1 \cdot 10^{-6}$
$4_{13} \text{---} 4_{1-}$		-133	0.21	$2.5 \cdot 10^{-6}$
$4_{13} \text{---} 5_{1+}$		-210	-0.6	$8.2 \cdot 10^{-6}$

$$(\beta_j)^2 = \sum (\beta_{ij})^2 = 1.7 \cdot 10^{-4}$$

a- Diferencias de energía entre el nivel perturbado 4_{13} en el sobretono (0,15,0) y los posibles niveles rotacionales perturbadores en el sobretono 3B_1 (0,14,0).

Los coeficientes de mezcla debidos a la perturbación spin-órbita, indican que el carácter triplete que tienen los dos niveles rotacionales activos Zeeman oscila entre 10^{-2} % para el nivel 4_{13} (0,15,0) y 10^{-1} % para el nivel 3_{13} (0,13,0) aproximadamente. Errores de unos pocos cm^{-1} pueden hacer variar los valores de los coeficientes de mezcla spin-órbita de entre uno y dos ordenes de magnitud. Teniendo esto en cuenta, estos coeficientes serían comparados con aquellos entre los estados 1A_1 y 3B_1 calculados por Bley y Temps [*U.Bley, 1993*] que oscilan entre el 1 y el 50%.

Las constantes de desactivación de los niveles rotacionales en los sobretonos (0,13,0) y (0,15,0) que están perturbados por la interacción spin-órbita, como se ha visto anteriormente y en el caso de los átomos pesados, son notablemente mayores que las constantes de desactivación de aquellos niveles perturbados solamente por el efecto Renner-Teller. Esto indica que los pequeños coeficientes de mezcla (spin-órbita) además del acoplamiento inducido por el colisionante tienen un efecto observable en las constantes de desactivación globales.

Los niveles rotacionales excitados con $K_a = 0$ pertenecientes al CH_2 1B_1 (0,14,0) no están perturbados por otros estados electrónicos. La ausencia del efecto Renner-Teller en los niveles mencionados, implica la ausencia de la interacción spin-órbita. Sin embargo, cuando están presentes los efectos del trompo asimétrico [*A.Alijah, 1990*], los niveles rotacionales con $K_a = 0$ se pueden ver acoplados con otros niveles rotacionales con $K_a = 2$ del mismo sobretono, donde los últimos podrían estar perturbados tanto por Renner-Teller como por spin-órbita jugando así el papel de los niveles llamados "gateway", desde los cuales se transfiere la energía a los estados electrónicos 1A_1 y 3B_1 . Para los niveles con $K_a = 1$ del CH_2 1B_1 , el acoplamiento con los niveles rovibrónicos pertenecientes al CH_2 1A_1 es directo.

La falta de datos sobre la relajación rotacional para los sobretonos perturbadores altamente excitados no nos permite hacer un análisis cuantitativo de los resultados para verificar la aplicabilidad de la teoría de cruce intersistema desarrollada por Gelbart y Freed.

Los niveles rotacionales con $K_a \neq 0$ afectados tanto por la perturbación Renner-Teller como por la interacción spin-órbita no presentan una dependencia con el número cuántico rotacional, indicando así que este tipo de perturbaciones junto con el efecto de la transferencia de energía rotacional borran la selectividad rotacional que se manifiesta en las constantes de desactivación para los niveles con $K_a = 0$, en los cuales se descarta la mezcla directa con otros estados electrónicos.

El grado de perturbación inducido por la interacción spin-órbita es mayor en el sobretono (0,13,0) (del orden de 0.1 %) que el grado de perturbación en el sobretono (0,15,0) (del orden 0.02 %). Este resultado podría interpretarse como una cierta contradicción, sin embargo se observa que el grado de perturbación debido al efecto Renner-Teller es de uno a dos ordenes de magnitud mayor que el grado de perturbación debido a la interacción spin-órbita aproximadamente. Por lo tanto, el efecto Renner-Teller es predominante de manera que se deja de notar el efecto debido a la interacción spin-órbita intramolecular.

4.4. CONCLUSIONES

*.- La desactivación de los niveles rovibrónicos del $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1 (0, v_2, 0)$ está gobernada por fuerzas atractivas de largo alcance como lo predicen tanto el modelo de Parmenter como el modelo de las fuerzas multipolares.

La desactivación del metileno $\ ^1\text{B}_1$ por gases nobles es un proceso fotofísico que daría lugar a la relajación electrónica de la molécula. Los procesos de relajación rotacional y vibracional también pueden contribuir a la constante de desactivación global medida experimentalmente.

*.- De los datos experimentales, se aprecia que el comportamiento cinético de los niveles rotacionales en el sobretono $(0, 14, 0)$ es distinto del comportamiento de los niveles rotacionales en los sobretonos $(0, 13, 0)$ y $(0, 15, 0)$, donde en el sobretono $(0, 14, 0)$ se puede inferir la existencia de diferentes mecanismos de desactivación (como lo revela la dependencia de las constantes de desactivación con el número cuántico rotacional), mientras en el resto de los sobretonos estudiados estos mecanismos se reducen a uno sólo.

*.- Al aplicar el modelo de Parmenter a los datos cinéticos experimentales, se observa un posible efecto de átomo pesado. Este efecto se aprecia únicamente en el sobretono $(0, 14, 0)$ y en el caso del Xe en los niveles rotacionales bajos 0_{00} y 2_{02} . Sin embargo, este efecto es claramente apreciable en los tres sobretonos estudiados $(0, 13, 0)$, $(0, 14, 0)$ y $(0, 15, 0)$ en el caso del Kr y el Xe al aplicar el modelo de las fuerzas multipolares. Esta diferencia puede ser debida a que el potencial intermolecular en el modelo de las fuerzas multipolares está explícitamente expresado.

*.- En lo que se refiere a la aplicación de la teoría de cruce intersistema inducido por colisión, la falta de datos sobre las constantes de desactivación rotacional en los sobretonos perturbadores altamente excitados no nos permite hacer un análisis cuantitativo de los resultados experimentales para examinar la aplicabilidad de la expresión $k_{\text{CHSC}} = (\beta_j)^2 k_{\text{rot}}$ en el $\text{CH}_2 \ ^1\text{B}_1$.

*.- Las constantes de desactivación de los niveles rotacionales con $K_a \neq 0$ estudiados (acoplados directamente con niveles rovibrónicos del estado electrónico 1A_1 , o a través de este con niveles rovibrónicos del estado electrónico fundamental 3B_1) no presentan una dependencia con el número cuántico rotacional. Mientras que las constantes de desactivación de los niveles rotacionales con $K_a = 0$ dependen del número cuántico rotacional. Esto indica que la selectividad rotacional o la termalización del sistema molecular estudiado puede verse afectada principalmente por el tipo de perturbación que sufren los niveles rotacionales en cuestión y secundariamente por la transferencia de energía rotacional.

*.- Los sobretonos (0,13,0) y (0,15,0) tienen el mismo grado de acoplamiento debido a la perturbación Renner-Teller, esto concuerda con los valores de las constantes de desactivación correspondientes a estos sobretonos.

*.- En los sobretonos (0,13,0) y (0,15,0), los niveles rotacionales estudiados están todos afectados por el acoplamiento debido a la perturbación Renner-Teller. Algunos niveles en estos sobretonos están afectados además por la interacción spin-órbita, estos últimos tienen constantes de desactivación mayores en el caso de los átomos pesados. Esto puede ser debido a la suma de dos efectos: la perturbación intramolecular y la perturbación inducida por el colisionante.

*.- Teniendo en cuenta los errores que pueden tener lugar en el cálculo de los coeficientes de mezcla, los grados de acoplamiento entre los estados electrónicos 1A_1 y 3B_1 serían comparables con los grados de acoplamiento entre los estados electrónicos 1B_1 y 3B_1 .

*.- La presencia de acoplamientos intramoleculares en los niveles rotacionales inicialmente preparados, permite considerarlos como niveles llamados "gateway", desde los cuales tiene lugar la transferencia de energía a otros estados electrónicos.

*.- La ausencia del efecto Renner-Teller en los niveles con $K_a=0$ implica la ausencia de la interacción spin-órbita. Sin embargo, cuando están presentes los efectos del trompo asimétrico, estos niveles pueden verse acoplados con otros niveles rotacionales con $K_a=2$ en el mismo sobretono, donde estos últimos podrían estar acoplados con niveles de otro estado electrónico y a estos niveles también se les llama niveles "gateway".

*.- La presencia de acoplamientos originados por los efectos Renner-Teller, y por la interacción spin-órbita en los niveles rotacionales estudiados dentro de los sobretonos (0,13,0) y (0,15,0) explicaría porqué las constantes de desactivación de estos niveles son mayores que las constantes de desactivación de aquellos niveles rotacionales estudiados que son libres de perturbaciones interelectrónicas.

V. BIBLIOGRAFIA

-
- * A.Frad, F.Lahmani, A.Tramer y C.Tric.
J. Chem. Phys. 60 (1974) 4419
 - * A.O.Langford, H.Petek y C.B.Moore.
J. Chem. Phys. 78 (1983) 6650
 - * A.H.Laufer y R.A.Keller.
J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 61
 - * A.H.Laufer y A.M.Bass.
J. Phys. Chem. 78 (1974) 1344
 - * A.Alijah and G.Duxbury
Mol.Phys. 70 (1990) 605
 - * A.R.W.Mckellar, P.R.Bunker, T.J.Sears, K.M.Evensun, R.J.Ssaykally, and
S.R.Langhoff
J.Chem.Phys. 79 (1983) 5251
 - * A.Costela.
"Láseres de colorantes orgánicos" en "Láseres", editado por
C.S.I.C., Madrid, (1986).
 - * B.B.Snavely.
"Organic dye laser" en "organic molecular photophysics", editado por
J.Wiley, Bristol, (1973).
 - * B.R.Johnson
J.Chem.Phys. 67 (1977) 4086
 - * B.R.Henry and M.Kasha
Ann.Rev.Phys.Chem. 19 (1968) 161
 - * C.A.Thayer y J.T.Yardley.
J. Chem. Phys. 61 (1974) 2487
 - * C.G.Stevens and J.C.D.Brand
J.Chem.Phys. 58 (1973) 3324
 - * C.Loeth, Y.H.Meyer y F.Bos.
Opt.Comm. 16 (1976) 310
 - * C.Dilauro
J.Mol.Spectr. 35 (1970) 461
 - * C.A.Thayer y J.T.Yardley.
J. Chem. Phys. 57 (1972) 3992

-
- * Ch.Jungen and A.J.Merer
Mol.Phys. 40 (1980) 1
 - * Ch.Jungen, K.E.J.Hallin and A.J.Merer
Mol.Phys. 40 (1980) 25. idem, Mol.Phys. 40 (1980) 65
 - * D.C.Darwin, A.T.Yonney, H.S.Johnston y C.B.Moore.
J. Phys. Chem. 93 (1989) 1074
 - * D.L.Holtrmann, E.K.C.Lee and R.Nanes
J.Chem.Phys. 77 (1982) 5327
 - * E.Hirota
Discus.Faraday soc. 71 (1981) 203
 - * "Eight Peak Index of Mass Spectra", third edition.
The Royal Society of Chemistry, Nottingham, (1983).
 - * F.P.Scäffer.
"Dye Lasers", Scottish summer school, (1982).
 - * F.P.Scäffer.
"Liquid Lasers", en " Laser Handbook" vol. 1, pág. 369, editado por
North-Holland, Amsterdam, (1972).
 - * F.Su, F.B.Wampler, J.W.Bottenhein, D.L.Thorsell, J.G.Calvert y E.K.Danon.
Chem. Phys. Lett. 51 (1977) 150
 - * F.Hong, y H.Haken.
Opt.Comm. 64 (1987) 454.
 - * F.Hong, y H.Haken.
J.Opt.Soc.Am. B5 (1988) 899.
 - * F.Hong, y H.Haken.
Phys. Rev. A 36 (1987) 4802.
 - * G.Herzberg and J.W.C.Johns
Proc.Roy.Soc. A 295 (1966) 106
 - * G.Herzberg
" Electronic Spectra of Polyatomic Molecules "
 - * G.Herzberg and E.Teller
Z.Physik.Chem. B 21 (1933) 410

-
- * G.V.Hatland, D.Qin and H.L.Dai
J.Chem.Phys. 98 (1993) 6906
 - * G.Duxbury
J.Chem.Soc.Faraday.Trans. 2 78 (1982) 1433
 - * G.W.King, R.M.Hainer y P.C.Cross.
J. Chem. Phys. 11 (1943) 27
 - * H.Petek, D.J.Nesbitt, C.B.Moore, f.W.Birss and D.A.Rasmay
J.Chem.Phys. 86 (1987) 1189
 - * H.Petek, D.J.Nesbitt, D.C.Darwin and C.B.Moore
J.Chem.Phys. 86 (1987) 1172
 - * H.B.Lin y M.R.Topp.
Chem. Phys. Lett. 84 (1977) 251.
 - * H.Fallyn.
J. Am. Chem. Soc. 2 (1975) 353.
 - * H.J.Seguin, K.Manes y J.Tulip.
Rev. Sci. Instrum. 43 (1972) 1134.
 - * H.M.Lin, M.Seaver, K.Y.Tang, A.E.W.Knight y C.S.Parmenter.
J. Chem. Phys. 70 (1979) 5442
 - * H.Lefebvre-Brion y R.W.Field.
"Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules" Academic, New York (1986)
 - * I.Shoshan, N.N.Danon y U.P.Oppenheim.
J. Appl. Phys. 48 (1977) 4495.
 - * I.Shoshan y U.P.Oppenheim.
Opt. Comm.25 (1978) 375.
 - * I.G.Moreno, E.R.Levoy, C.B.Moore and G.Duxbury
J.Chem.Phys. 98 (1993) 873
 - * I.G.Moreno, J.M.Figuera, M.Castillejo y J.C.Rodríguez.
J. Chem. Phys.
 - * J.J.Ewing.
Phys.Today, 31 (1987) 32.

-
- * J.J.Ewing,
"Eximer Lasers" en "Laser Handbook", vol. 3, pág. 135, editado por North-Holland, (1979).
 - * J.F.Johnson.
"Tunable Dye Laser", editado por Coherent Inc. Academic press, (1987).
 - * J.B.Birs.
"Photophysics of Aromatic Molecule", editado por Wiley, London, (1970).
 - * J.T.Yardley.
J. Chem. Phys. 56 (1972) 6192
 - * J.Dannon, S.V.Filseth, D.Feldmann, H.Zacharias, C.H.Dugan y K.H.Welge.
Chem. Phys. 29 (1978) 345
 - * J.N.Murrell
"The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecule", editado por Champan y Hall, London, (1963).
 - * J.M.M.Lopez.
Tesis Doctoral, (1989).
 - * J.T.Hougen
Can.J.Phys. 42 (1964) 433
 - * J.Jortner, S.A.Rice and R.M.Hochstrasser
Adv.Photochem. 7 (1969) 149
 - * J.M.figuera, I.G.Moreno, J.C.Rodríguez y H.A.Zeaiter.
Chem. Phys. Lett. 183 (1991) 577
 - * J.A.Bell.
J. Phys. Chem. 75 (1971) 1537
 - * J.E.Slewyn, J.I.Steinfeld.
Chem. Phys. Lett. 4 (1969) 217
 - * K.G.Spears y M. El-Maguch.
Chem. Phys. 24 (1977) 65
 - * K.F.Freed
Chem.Phys.Lett. 37 (1976) 47. idem, J.Chem.Phys. 64 (1976) 1604
 - * K.C.Kulander y J.S.Dahler.
J. Phys. Chem. 80 (1976) 2881

-
- * L.G.Anderson, G.S.Parmenter, H.M.Poland y J.D.Ran.
Chem .Phys. Lett. 8 (1971) 232
 - * L.G.Anderson, G.S.Parmenter y H.M.Poland.
Chem. Phys. 1 (1973) 401
 - * Li Li, Qing Shi Zhu, A.M.Lyyra, T.J.Wang, W.C.Stwalley, R.W.Field y
M.H.Alexander.
J. Chem. Phys. 97 (1992) 8835
 - * M.N.R.Ashfold, M.A Fullstone, G.Hancock y G.Duxbury.
Mol. Phys. 45 (1982) 887
 - * M.G.Littmann y H.J.Metcalf.
Appl. Opt. 17 (1978) 2224.
 - * M.G.Littmann.
Appl. Opt. 23 (1984) 4465.
 - * M.J.McKee, J.Banic, A.Jares y B.P.Stoicheff.
IEEE. J.Quantum Electronics QE-15 (1979) 332.
 - * M.N.R.Ashfold, G.Hancock, G.W.Ketley y J.P.Minshull-Beech.
J. Photochem. 12 (1980) 75
 - * M.N.R.Ashfold, M.A.Fullstone, G.Hancock y G.W.Ketley.
Chem. Phys. 55 (1981) 245
 - * M.Lavollée y A.Tramer.
Chem. Phys. Lett. 47 (1977) 523
 - * M.A.Ratner and B.R.Sundheim
Chem.Phys.Lett. 10 (1971) 56
 - * M.Castillejo, J.M.Figuera, I.G.Moreno y J.Medina.
Chem. Phys. Lett. 157 (1989) 41
 - * M.Castillejo, J.M.Figuera, H.A.Zeaiter and M.Oujja
Chem.Phys.Lett. 214 (1993) 227
 - * M.Yen Chu y J.S.Dahler.
Mol. Phys. 27 (1974) 1045
 - * M.Castillejo, A.Costela, A.Kastbery, J.P Marangos, M.H.R.Hutchinson y
J.P.Connerade.
J. Photochem. Photobiol. A 61 (1991) 289

-
- * N.F.Mott y S.W.Massey.
"The theory of Atomic Collision" Oxford University, London (1965)
 - * P.P.Sorokin y J.R.Lankard.
IBM, J.Res.Dev. 10 (1966) 162.
 - * P.Burlamacchi, R.Pratesi y R.Salimbeni.
Appl. Opt. 14 (1975) 1311.
 - * P.Seybold y M.Gutermann.
Chem. Rev. 65 (1965) 413.
 - * P.R.Bunker and B.M.Landesberg
J.Mol.spectr. 67 (1977) 344
 - * P.W.Fairchild, G.P.Smith and D.R.Crosley
J.Chem.Phys. 79 (1983) 1795
 - * Questec.
"Technical Note n° 1" (1983).
 - * Questec.
"Technical Note n° 2" (1983).
 - * R.S.Smith y L.F.Dimauro.
Appl.Opt. 26 (1987) 855.
 - * R.Wallensteiny T.W.Hansch.
Opt. Comm. 14 (1975) 353.
 - * R.Burnham y N.Djen.
Appl. Phys. Lett. 29 (1976) 707.
 - * R.Burnham.
Opt. Comm. 24 (1978) 16.
 - * R.S.Taylor y K.E.Leopold.
Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 81.
 - * R.S.Rze.
IEEE, J. Quant. Electr. QE-15 (1979) 1338.
 - * R.Nuttal, A.Laufer y M.V.Kilday.
J. Chem. Therm. 3 (1971) 167.

-
- * R. Renner
Z. Physik. 92 (1934) 172
 - * R.J. Butcher, S. Saito and E. Hirota
J. Chem. Phys. 80 (1984) 4000
 - * R.A. Beyer y W.C. Lineberger.
J. Chem. Phys. 62 (1975) 4024
 - * R. Naaman, D.M. Lubman y R.N. Zare.
Chem. Phys. 32 (1978) 17
 - * R.N. Rudolph y S.J. Strickler.
J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 3871
 - * R. Van der Werf y J. Kommandeur.
Chem. Phys. 16 (1976) 125
 - * R. Van der Werf, E. Shutten y J. Kommandeur.
Chem. Phys. 16 (1976) 151
 - * S.J. Strickler y R.N. Rudolph.
J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 3326
 - * S.G. Schulman.
"Modern Fluorescence Spectroscopy" Vol. 2, pág. 239, editado por Wehry, New York, (1976).
 - * T.W. Hansch.
"Atomic Physics", Vol. 3, editado por S.J. Smith y G.K. Walters, Plenum Press, New York, (1973).
 - * T. Suzuki, S. Saito and E. Hirota
Can. J. Phys. 62 (1984) 1328
 - * T.W. Eder y R.W. Carr.
J. Chem. Phys. 53 (1970) 2258
 - * U. Bley and F. Temps
J. Chem. Phys. 2 98 (1993) 1058
 - * W.M. Gelbart and K.F. Freed
Chem. Phys. Lett. 18 (1973) 470
 - * W.H. Green, N.C. Handey, D.J. Knowlesky, S. Carter.
J. Chem. Phys. 94 (1991) 118

-
- * W.Brawn, A.M.Bass y M.J.Pilling.
J. Chem. Phys. 52 (1970) 5131

 - * W.McFadden.
"Technique of Combined Gas Chromotography Mass Spectroscopy", editado por J.Wiley, New York, (1973).

 - * W.R.Harp y R.S.Rasmussen.
J. Chem. Phys. 15 (1947) 778.

 - * W.F.Arendale y W.H.Flecher.
J. Chem. Phys. 26 (1957) 793

VI. APENDICE

```

6 REM KEY OFF:SCREEN 2:CLS
10 REM *****
20 REM ***** CONTROL MONOCROMADOR *****
30 REM *****
32 LOCATE 14,25:PRINT "CONTROL DEL MOTOR PASO A PASO";
34 LOCATE 16,25:PRINT " y TOMA DE DATOS CON BOXCAR"
36 LOCATE 23,20:PRINT "Enciende la interfase y pulsa una tecla";
37 A$=INKEY$:IF A$="" THEN 37
40 GOSUB 1000:REM INICIALIZACION
45 GOSUB 1440
50 GOSUB 1100:REM MENU INICIAL
60 GOSUB 1440
80 GOSUB 1300
100 END
1000 SCREEN 2:CLS
10005 DIM MEN%(4500),T(2,31)
1007 DIM LDO(1000),V(1000),SIGMA(1000),I(100)
1010 'OPEN "COM1:9600,N,8,2,CS3000,DS,CD" AS #1
1020 'PRINT #1,"          "
1030 'PRINT #1,"MR;I1;MS;W100"
1040 MOT=1:S=1
1          0          4          1
L=1200:LI=L/1200:INICIA=0:TIPOG=3:MEN=0:TESTT=2:UTIM=2!:DISC$
="A":TANT=.5
1      0      4      2          D      A      T      A
12.71,4.3,3.18,2.78,2.57,2.45,2.36,2.31,2.26,2.23,2.2,2.18,2.16,2.14,2.13,2.12,2.
11,2.10,2.09,2.09,2.08,2.07,2.07,2.06,2.06,2.06,2.05,2.05,2.05,2.04,1.96
1      0      4      3          D      A      T      A
63.66,9.92,5.84,4.6,4.03,3.71,3.50,3.35,3.25,3.17,3.11,3.05,3.01,2.98,2.95,2.92,2.
.9,2.88,2.86,2.84,2.83,2.82,2.81,2.8,2.79,2.78,2.78,2.76,2.76,2.75,2.58
1044 DATA

```

```
636.62,31.60,12.92,8.61,6.87,5.96,5.41,5.04,4.78,4.59,4.44,4.32,4.22,4.14,4.07,4.
01,3.96,3.92,3.88,3.85,3.82,3.79,3.77,3.74,3.72,3.71,3.69,3.67,3.66,3.65,3.29
1045 FOR I=0 TO 2
1046 FOR J=1 TO 31
1047 READ T(I,J)
1048 NEXT J
1049 NEXT I
1050 RETURN
1100 CLS:GOSUB 1400
1120 LOCATE 8,31:PRINT "MENU PRINCIPAL"
1130 LOCATE 11,24:PRINT "1. CAMBIO DE FECHA Y HORA"
1140 LOCATE 12,24:PRINT "2. SALIDA AL MS-DOS"
1150 LOCATE 13,24:PRINT "3. INICIALIZACION MOTOR"
1160 LOCATE 14,24:PRINT "4. BARRIDO"
1162 LOCATE 15,24:PRINT "5. GESTION/GRAFICAS DE FICHEROS"
1163 LOCATE 16,24:PRINT "6. INSTALACION Y AJUSTE"
1165 GOSUB 1200
1175 NO=6:GOSUB 1500
1179 ON I GOSUB 2000,3000,4000,5000,7000,3100
1180 RETURN
1200 LOCATE 18,21:PRINT "Fecha: ";DATE$;:PRINT "   Hora: ";TIME$;
1210 RETURN
1300 LINE (151,51)-(449,69),0,BF
1310 LINE (151,71)-(449,130),0,BF
1320 RETURN
1400 LINE (150,131)-(450,131)
1405 LINE (147,47)-(453,153),,B
1410 LINE (150,50)-(450,150),,B
1415 LINE (150,70)-(450,70)
1417 LINE (150,131)-(450,131)
1420 RETURN
```

```
1440 X1=285:X2=315:Y1=95:Y2=105
1450 FOR I=1 TO 9
1460 Y1=Y1-5:Y2=Y2+5:X1=X1-5:X2=X2+5
1470 LINE(X1+3,Y1+3)-(X2-3,Y2-3),0,BF
1472 LINE(X1-3,Y1-3)-(X2+3,Y2+3),,B
1475 LINE(X1,Y1)-(X2,Y2),,B
1480 NEXT I
1481 FOR I=1 TO 5
1482 X1=X1-15:X2=X2+15
1483 LINE(X1,Y1-2)-(X2,Y2+2),0,BF
1485 LINE(X1-3,Y1-3)-(X2+3,Y2+3),,B
1487 LINE(X1,Y1)-(X2,Y2),,B
1488 NEXT I
1489 LINE(147,47)-(453,153),0,BF
1490 RETURN
1500 I=1:NC=0:GOSUB 1600
1505 A$=INKEY$
1506 IF LEN(A$)=2 THEN IND=ASC(RIGHT$(A$,1)) ELSE IND=0:GOTO 1510
1507 IF IND=80 THEN GOSUB 1600:I=(I MOD NO)+1:GOSUB 1600
1508 IF IND=72 THEN GOSUB 1600:I=I-1:IF I=0 THEN I=NO:GOSUB 1600
ELSE GOSUB 1600
1510 II=INSTR(" 123456",A$)-1
1512 IF II>0 AND II<=NO THEN GOSUB 1600:I=II:GOSUB 1600:RETURN
1515 IF A$=CHR$(32) THEN GOSUB 1600:I=(I MOD NO)+1:GOSUB 1600
1517 IF A$=CHR$(13) THEN RETURN
1530 GOTO 1505
1540 RETURN
1600 IF NC=0 THEN NC=1 ELSE NC=0
1605 LINE(159,80+(I-1)*8-1)-(441,80+I*8-1),NC,B:RETURN
2000 CLS:GOSUB 1440
2005 GOSUB 1400
```

```

2010 GOSUB 1300
2020 LOCATE 8,25:PRINT "1. CAMBIO DE HORA Y FECHA"
2030 LOCATE 11,25:PRINT "1. Cambio de hora"
2040 LOCATE 12,25:PRINT "2. Cambio de fecha"
2050 LOCATE 13,25:PRINT "3. Volver al menu principal"
2060 GOSUB 1200
2070 NO=3:GOSUB 1500
2080 ON I GOTO 2200,2200,2600
2200 REM cambio de hora
2210 LINE (155,110)-(445,128),0,BF
2220 LINE (155,110)-(445,128),,B
2225 IF I=1 THEN 2230 ELSE 2260
2230 LOCATE 16,23:INPUT "Hora actual (hh:mm): ",HORA$
2240 TIME$=HORAS
2250 GOTO 2000
2260 LOCATE 16,23:INPUT "Fecha actual (mm-dd-aa): ",FECHA$
2270 DATE$=FECHA$
2280 GOTO 2000
2600 GOSUB 1300
2610 GOTO 1100
3000 REM SALIDA AL SISTEMA OPERATIVO
3010 CLOSE #1
3020 CLS
3030 END
3100 REM INSTALACION
3105 GOSUB 1300
3110 LOCATE 8,25:PRINT "6. INSTALACION Y AJUSTE"
3120 LOCATE 10,21:PRINT "Disco de datos      : ";DISC$
3130 LOCATE 11,21:PRINT "Num. lineas red      :";L
3131 LOCATE 12,21:PRINT "Tipo de grafica(1-4) :";TIPOG
3132 LOCATE 13,21:PRINT "Motor(1=Lento,2=Rap/lento):";MOT

```

```
3133 LOCATE 14,21:PRINT "Tiempo entre disparos(sg.):";UTIM
3135 LOCATE 15,21:PRINT "Test T (1=95,2=99,3=99.9) :";TESTT+1
3137 LOCATE 16,21:PRINT "Minimo % medidas validas :";TANT*100
3138 LOCATE 10,49:INPUT "",A$
3139 IF A$ < > " " THEN DISC$=A$
3140 LOCATE 11,49:INPUT "",B:IF B < > 0 THEN L=B:LI=L/1200
3155 LOCATE 12,49:INPUT "",B:IF B < > 0 THEN TIPOG=B
3160 LOCATE 13,49:INPUT "",B:IF B < > 0 THEN MOT=B
3165 LOCATE 14,49:INPUT "",B:IF B < > 0 THEN UTIM=B
3175 LOCATE 15,49:INPUT "",B:IF B < > 0 THEN TESTT=B-1
3190 LOCATE 16,49:INPUT "",B:IF B < > 0 THEN TANT=B/100
3200 GOTO 4600
3210 RETURN
3500 OPEN "COM1:9600,N,8,2,CS3000,DS,CD" AS #1
3510 PRINT #1,"          "
3520 PRINT #1,"MR;I3;MS;W100"
3530 PRINT #1,"S6=5"
3540 RETURN
4000 GOSUB 1300
4005 IF INICIA=0 THEN GOSUB 3500:INICIA=1
4010 LOCATE 8,24:PRINT "3. INICIALIZACION MOTOR"
40165 GOSUB 4800
4021 LOCATE 11,21:PRINT "1. Ajuste automatico a cero"
4030 LOCATE 12,21:PRINT "2. Ajuste a cualquier long. de onda"
4040 LOCATE 13,21:PRINT "3. Vuelve al menu principal"
4100 GOSUB 1200
4110 NO=3:GOSUB 1500
4120 ON I GOTO 4200,4400,4600
4200 REM puesta a 0
4210 PRINT #1,"SD=64;SD=72;SD=104;SD=120"
4220 PRINT #1,"?D"
```

```

4230 INPUT #1,D
4240 IF D >= 128 THEN GOTO 4220
4250 PRINT #1,"SD=0"
4260 LDO=0
4270 GOTO 4600
4400 REM PUESTA A CUALQUIER LONGITUD DE ONDA
      ' LOCATE 4,21:INPUT"CALIBRADO,LAMC,POSC",LC,PC
4405 GOSUB 1310
4407 LOCATE 12,21:PRINT "Posicion tornillo actual (Div.): "
4409 LOCATE 13,21:PRINT "Long. de onda deseada (Ams): "
4410 LOCATE 12,50:INPUT "",PTA
4412 LOCATE 13,50:INPUT "",P
      A=1.66*1500/50 + 5631 : REM: A ordenada en el origen
      LDO = A - (1.66/50)*PTA
4414 LINE (155,110)-(445,128),,B
4416 LOCATE 16,22:PRINT USING "Longitud de onda: #####.## Ams";ldo
4420 INCRE=P-LDO
4430 INS=ABS(INCRE*120.11*2)
4432 IF MOT=1 THEN IMOTOR=10000 ELSE IMOTOR=70
4435 IF ABS(INCRE)>IMOTOR THEN GOSUB 4440 ELSE GOSUB 4500
4437 GOTO 4600
4440 I=0:C=0:GOSUB 4550
4450 IF INCRE>0 THEN PRINT #1,"C;SD=8;SD=40;SD=56" ELSE PRINT
#1,"SD=64;SD=72;C;SD=104;SD=120"
4460 PRINT #1,"?C":INPUT #1,C:I=I+C:IF I<INS THEN GOSUB 4550:GOTO
4460 ELSE PRINT #1,"SD=0"
4470 PRINT #1,"SD=0;?C"
4480 INPUT #1,C
4490 GOSUB 4550
4492 LDO=LL
4494 INCRE=-SGN(INCRE)*(I-INS)/(50*LI):INS=ABS(I-INS)

```

```

4496 GOSUB 4500
4498 RETURN
4500 IF INCRE > 0 THEN PRINT #1, "S5=0" ELSE PRINT #1, "S5=5"
4510 FOR I=1 TO INS*2
4520 IF I/2 > INT(I/2) THEN PRINT #1, "SB2=1" ELSE
PRINT #1, "SB2=0"
4530 IF I/50=INT(I/50) THEN GOSUB 4550
4540 NEXT I
4542 GOSUB 4550
4544 RETURN
4550 LL=LDO+INCRE*(I/(INS*2))
4560 LOCATE 16,40:PRINT USING"#####.##";LL
4570 RETURN
4600 GOSUB 1300
4610 GOTO 1100
4795 LDO=LDO+INCRE*(I/INS)
4800 LINE (155,110)-(445,128),,B
4810 LOCATE 15,21:PRINT "Numero lineas/mm. de la red: ";L
4820 LOCATE 16,28:PRINT "Quieres cambiarlo (S/N)"
4830 A$=INKEY$
4840 IF A$="S" OR A$="s" THEN LOCATE 16,28:INPUT"Nuevo num. de lineas:
",L:LI=L/1200:RETURN
4850 IF A$="N" OR A$="n" THEN RETURN
4860 GOTO 4830
4870 RETURN
5000 GOSUB 1300
5010 LOCATE 8,34:PRINT "4. BARRIDO"
5011 IF INICIA=1 THEN 5020 ELSE GOSUB 3500:INICIA=1
5012 LOCATE 11,25:PRINT "CUIDADO, NO SE HA AJUSTADO"
5013 LOCATE 12,24:PRINT "LA POSICION DEL MOTOR"
5014 LOCATE 13,28:PRINT "Quiere seguir (S/N)"

```

```

5015 A$=INKEY$
5016 IF A$="S" OR A$="s" THEN GOSUB 4800:GOSUB 1310:GOTO 5020
5017 IF A$="N" OR A$="n" THEN INICIA=0:CLOSE #1:GOTO 4600
5018 GOTO 5015
5019 GOSUB 1310
5020 LOCATE 11,21:PRINT "Longitud de onda inic. (Ams): "
5021 LOCATE 12,21:PRINT "Longitud de onda final (Ams): "
5030 LOCATE 13,21:PRINT "Intervalo de medida (Ams): "
5040 LOCATE 14,21:PRINT "Num. disparos por long. onda: "
5050 LOCATE 15,21:PRINT "Resolucion motor(Ams): "
5051 LOCATE 16,21:PRINT"Nombre fichero de Salida: "
5052 LOCATE 11,50:IF P=0 THEN INPUT " ",P ELSE PRINT P
5053 LOCATE 12,51:INPUT "",LF
5054 LOCATE 13,51:INPUT "",IN
5055 LOCATE 14,51:INPUT "",D
5056 LOCATE 15,51:INPUT "",RES
5057 LOCATE 16,48:INPUT "",NAM$:NAM$=NAM$+".dat"
5058 TIM=(UTIM+.5)*(D+1)*(1+ABS(LF-P)/IN)/60
5059 LOCATE 24,10:PRINT "Tiempo aprox. del experimento min."
      LOCATE 24,50:PRINT USING"####";TIM
      PRINT" Quiere seguir (S/N)"
5060 A$=INKEY$
5061 IF A$="s" OR A$="S" THEN GOSUB 9800:GOTO 5064
5062 IF A$="N" OR A$="n" THEN GOSUB 9800:GOTO 5019
5063 GOTO 5060
5064 GOSUB 1200:GOSUB 1310:LOCATE 12,27:PRINT "DATOS DEL
EXPERIMENTO"
5066 LOCATE 14,22:PRINT "Sustancia: "
5068 LOCATE 15,22:PRINT "Presion (con Unids.): "
5069 LOCATE 16,22:PRINT "Voltaje Max. (V.) : "
5070 LOCATE 14,33:INPUT "",SUST$

```

```

5072 LOCATE 15,44:INPUT "",PRES$
5074 LOCATE 16,44:INPUT "",VMAX
5075 FECH$=DATE$
5076 GOSUB 8000
5078 GOSUB 5500
5079 GOSUB 9800:GOSUB 9850
5089 GOSUB 8500
5100 END
5500 NPUN=ABS((LF-P)/IN)+1
5510 SIGNO=SGN(LF-P)
5520 X=(IN*122.11*2)
5525 GOSUB 9800:LOCATE 24,30:PRINT "COMIENZA EL BARRIDO";:SOUND
100,1.25
5526 OPEN NAM$ FOR OUTPUT AS #2
5527 PRINT #2,SUST$:PRINT #2,PRES$:PRINT #2,FECH$
5528 PRINT #2,VMAX,P,LF,D,IN,RES
5530 FOR J=1 TO NPUN
5540 LDO(J)=P+IN*(J-1)*SIGNO
5570 SUMA=0 :SUMESQ=0
5580 FOR I=1 TO D
5620 PRINT #1, USING "?#";1;
5630 PRINT #1,
5640 PRINT #1, "S6=0;S6=5"
5650 I(I)=I:
INPUT #1,I(I)
5660 I(I)=I(I)*S :SUMA=SUMA+I(I) :SUMESQ=SUMESQ+I(I)*I(I)
5665 GOSUB 9900
5670 REM SOUND 0,(UTIM-.2)*185690
NEXT I
5700 IF D=1 THEN CUT=1:GOTO 5835
5710 MEDIA=SUMA/D

```

```

5720 SIGMA=SQR (ABS((SUMESQ/D)-(MEDIA*MEDIA)))/SQR(D-1)
5730 IF D >=31 THEN TT=31 ELSE TT=D-1
5740 INTERV=T(TESTT,TT)*SIGMA:CUT=0:SUMA=0:SUMESQ=0
5750 FOR I=1 TO D:REM ciclo de adquisicion y promediado de datos para cada
lambda
5760 IF (I(I) <(MEDIA-INTERV)) OR (I(I) > (MEDIA+INTERV)) THEN
GOTO 5790
5770 SUMA=SUMA +I(I):SUMESQ=SUMESQ+I(I)*I(I)
5780 CUT=CUT+1
5790 NEXT I
5795 IF CUT >31 THEN TT=31 ELSE TT=CUT-1
5800 SIGMA(J)=T(1,TT)*SQR(ABS((SUMESQ/CUT)-(MEDIA*MEDIA)))/SQR(C
UT-1)
5805 V(J)=SUMA/CUT: REM promedio: suma int./ No. de puntos-----
5810 IF CUT <=TANT*D THEN GOSUB 9800:LOCATE 24,17:PRINT "GRUPO
DE MEDIDAS DEFECTUOSAS: REPETICION DE PROCESO";:GOTO 5570 ELSE
GOSUB 9950
5825 V(J)=SUMA/CUT
5830 IF (TIPOG=3 OR TIPOG=4) AND J=1 THEN 5850
5835 ON TIPOG GOSUB 9500,9550,9610,9600:REM presentacion en pantalla-----
5850 PRINT #2,LDO(J),V(J),SIGMA(J),CUT/D: REM grabacion disco-----
5868 IF J=NPUN THEN 5930
5870 IF SIGNO=1 THEN PRINT #1,"S5=0" ELSE PRINT #1,"S5=5"
5920 FOR I=1 TO 2*X
5925 IF I/2 > INT(I/2) THEN PRINT #1, "SB2=1" ELSE PRINT #1, "SB2=0"
5927 NEXT I
5930 NEXT J
5940 CLOSE:INICIA=1:RETURN
6 0 0 0
REM*****
6010 REM GUARDA LOS DATOS EN FICHERO:REM datos ya almacenados punto

```

a punto OJO!!

```

6           0           2           0
REM*****
6030 OPEN NAM$ FOR OUTPUT AS #2
6034 PRINT #2,SUST$:PRINT #2,PRES$:PRINT #2,FECH$
6036 PRINT #2,VMAX,P,LF,D,IN,RES
6040 FOR I=1 TO NPUN
6050  PRINT #2,LDO(I),V(I),SIGMA(I),CUT
6060 NEXT I
6070 CLOSE #2
6080 RETURN
7000 REM graficas de ficheros
7005 GOSUB 1300
7010 LOCATE 8,22:PRINT "5. GESTION/GRAFICAS DE FICHEROS"
7020 LOCATE 11,25:PRINT "1. Ver directorio disco"
7030 LOCATE 12,25:PRINT "2. Cargar un fichero"
7040 LOCATE 13,25:PRINT "3. Cambio de nombre"
7050 LOCATE 14,25:PRINT "4. Borrar un fichero"
7055 LOCATE 15,25:PRINT "5. Volver al menu principal"
7060 GOSUB 1200
7070 NO=5:GOSUB 1500
7080 ON I GOTO 7200,7400,7600,7400,4600
7200 CLS
7210 LOCATE 1,32:PRINT "DIRECTORIO DEL DISCO:":PRINT
7220 FILES "*.dat"
7230 LOCATE 24,25:PRINT "Pulse cualquier tecla para continuar";
7240 A$=INKEY$
7250 IF A$="" THEN 7240
7260 CLS:GOSUB 1440:GOSUB 1400
7270 GOTO 7000
7400 REM carga /borra ficheros
    
```

```

7410 GOSUB 1310
7420 LOCATE 14,25:INPUT "Nombre del fichero: ",NAM$:NAM$=NAM$+".dat"
7430 NUM$=NAM$
7442
OPEN NAM$ FOR INPUT AS #2
7444 INPUT #2,SUST$:INPUT #2,PRES$:INPUT #2,FECH$
7446 INPUT #2,VMAX,P,LF,D,IN,RES
7450 II=0
7460 WHILE NOT EOF(2)
7470 II=II+1
7480 INPUT #2,LDO(II),V(II),SIGMA(II),CUT
7490 WEND
7493 CLOSE #2
7495 NPUN=II
7500 GOSUB 1300:LINE (151,149)-(449,131),0,BF
7505 LOCATE 8,27:PRINT "FICHA DEL EXPERIMENTO:"
7506 LOCATE 10,21:PRINT "Fichero : ";LEFT$(NAM$,LEN(NAM$)-4)
7507 LOCATE 11,21:PRINT "Fecha : ";FECH$
7510 LOCATE 12,21:PRINT "Sustancia: ";SUST$
7515 LOCATE 13,21:PRINT "Presion : ";PRES$
7520 LOCATE 14,21:PRINT USING"Extremos de barrido (Ams):
####.#/####.#";P;LF
7530 LOCATE 18,21:PRINT "Voltaje entrada (V.) :";VMAX
7535 LOCATE 16,21:PRINT "Resolucion (Ams.) :";RES
7540 LOCATE 15,21:PRINT "Intervalo de medida (Ams) :";IN
7545 LOCATE 17,21:PRINT "Num. disparos/long. onda :";D
7560 LOCATE 23,21:PRINT "Quieres representacion grafica (S/N)"
7570 A$=INKEY$
7580 IF A$="s" OR A$="S" THEN GOSUB 8000:GOSUB 8980:GOTO 8500
7590 IF A$="n" OR A$="N" THEN CLS:GOSUB 1400:GOTO 7000
7595 GOTO 7570

```

```

7600 GOSUB 1310
7610 LOCATE 13,21:INPUT "Nombre actual del fichero: ",N$
7620 LOCATE 15,21:INPUT "Nombre nuevo del fichero: ",M$
7630 NAME N$+".dat" AS M$+".dat"
7640 GOTO 7000
7990 END
8000 YMAX=1:YMIN=-.05:XMIN=P:XMAX=LF
8005 IF XMIN>XMAX THEN SWAP XMIN,XMAX : REM SUB. DE
PREPARACION PANTALLA-----
8010 CLS
8015 LINE (3,196)-(636,178),,B
8020 GOSUB 9800:GOSUB 9850
8060 VIEW(64,1)-(638,165),,1
8070 WINDOW (XMIN,YMIN)-(XMAX,YMAX)
8090 IF (XMAX-XMIN)>600 THEN XP=100:XG=500 ELSE XP=10:XG=50
8140 B$="Longitud de onda (Ams.)"
8150 LOCATE 22,15+(32-LEN(B$)/2):PRINT B$
8190 B$="INTENSIDAD"
8200 FOR I=1 TO LEN(B$)
8210 YY=11-LEN(B$)/2
8220 LOCATE YY+I,1:PRINT MID$(B$,I,1)
8230 NEXT I
8240 FOR I=1 TO 6 :REM VALORES ORDENADA -----
8250 J=1.2-.2*I : IF J<0.000001 THEN J=0
8260 K=1+4*(I-1)
8270 IF I>2 THEN K=K-1
8280 LOCATE K,4:PRINT USING"###.##";J
8290 NEXT I
8300 LOCATE 22,6:PRINT USING "####.##" ;XMIN;
8301 LOCATE 22,75:PRINT USING"####.##" ;XMAX;
8305 FOR I=0 TO 1 STEP .1

```

```
8307 LINE (XMIN,I)-(.01*(XMAX-XMIN)+XMIN,I)
8310 NEXT I
8312 FOR I%=INT(XMIN) TO XMAX
8314 IF I% MOD XP=0 THEN LINE(I%,YMIN)-(I%,.6*YMIN)
8316 IF I% MOD XG=0 THEN LINE(I%,YMIN)-(I%,.3*YMIN)
8318 NEXT I%
8320 RETURN
8500 VIEW:WINDOW SCREEN (0,0)-(639,199):MEN=1
8510 GET(147,47)-(453,153),MEN%
8530 GOSUB 1440:GOSUB 1405
8540 LOCATE 8,32:PRINT "MENU GRAFICO";
8550 LOCATE 11,25:PRINT "1. Oculta/muestra Menu"
8560 LOCATE 12,25:PRINT "2. Cambiar parametros";
8570 LOCATE 13,25:PRINT "3. Cambio tipo grafica";
8580 LOCATE 14,25:PRINT "4. Volver menu principal";
8590 LOCATE 15,25:PRINT "5. Representacion simultanea"
8595 LOCATE 16,25:PRINT "6. Grabar fichero"; REM datos grabados previamante
OJO!!!
8600 NO=6:GOSUB 1500
8610 IF I=6 THEN PUT (147,47),MEN%,PSET:GOSUB 6000:GOTO 8500
8620 ON I GOTO 9000,8700,8900,9100,11000
8700 IF MEN=0 THEN MEN=1:GOSUB 1440:GOSUB 1400
8705 GOSUB 1300
8710 LOCATE 8,25:PRINT "CAMBIO DE PARAMETROS"
8720 LOCATE 13,22:PRINT "Long. de onda inicial(Ams):";XMIN
8730 LOCATE 14,22:PRINT "Long. de onda final (Ams):";XMAX
8740 LOCATE 15,22:PRINT "Voltaje max. (mV)      ";VMAX
8750 LOCATE 13,50:INPUT "",A
8760 IF A < > 0 THEN XMIN=A
8770 IF A < P AND A < > 0 THEN 8750
8777 LOCATE 14,50:INPUT "",A
```

```
8780 IF A < > 0 THEN XMAX=A
8785 IF (A > LF OR A < P) AND A < > 0 THEN 8770
8790 LOCATE 15,50:INPUT "",A
8800 IF A < > 0 THEN VMAX=A
8820 GOSUB 8010
8825 GOSUB 8980
8830 GOTO 8500
8900 IF MEN=0 THEN MEN=1:GOSUB 1440:GOSUB 1400
8905 GOSUB 1300
8910 LOCATE 8,28:PRINT"CAMBIO MODO GRAFICO":REM default lines-----
8920 LOCATE 11,26:PRINT "1. Puntos simples"
8925 LOCATE 12,26:PRINT "2. Puntos con error exp."
8927 LOCATE 13,26:PRINT "3. Lineas"
8930 LOCATE 14,26:PRINT "4. Lineas con error exp."
8940 NO=4:GOSUB 1500:TIPOG=I
8955 VIEW(64,1)-(638,165),,1
8957 WINDOW (XMIN,YMIN)-(XMAX,YMAX)
8960 CLS
8970 GOSUB 8305
8980 IF TIPOG > 2 THEN V=1 ELSE V=0
8982 FOR J=1+V TO NPUN
8984   ON TIPOG GOSUB 9500,9550,9610,9600
8986 NEXT J
8990 GOTO 8500
9000 IF MEN=0 THEN MEN=1:GOTO 8500
9005 IF MEN=1 THEN MEN=0:PUT (147,47),MEN%,PSET
9015 A$=INKEY$
9017 I=INSTR(" 12345",A$)-1
9018 IF I > 0 THEN 8610
9020 GOTO 9015
9100 CLS:INICIA=0
```

```

9110 GOTO 4600
9500 PSET (LDO(J),V(J)/VMAX): REM situa dato-----
9510 RETURN
9550 LINE (LDO(J),(V(J)+SIGMA(J))/VMAX)-(LDO(J),(V(J)-SIGMA(J))/VMAX)
9560 RETURN :REM une datos con linea-----
9600 LINE (LDO(J),(V(J)+SIGMA(J))/VMAX)-(LDO(J),(V(J)-SIGMA(J))/VMAX)
9610 LINE (LDO(J-1),V(J-1)/VMAX)-(LDO(J),V(J)/VMAX)
9620 RETURN
9800 LOCATE 24,2:PRINT STRING$(78,32);
9810 RETURN
9850 LOCATE 24,2:PRINT "Sust.: ";SUST$;
9860 LOCATE 24,39:PRINT "Presion: ";PRE$;
9870 LOCATE 24,63:PRINT "Fecha: ";FECH$;
9875 RETURN
9900 LOCATE 24,2:PRINT "L.de O.";
PRINT USING"####.###";LDO(J);:PRINT"A";
9910 PRINT " MEDIDA No";:PRINT USING"###";I;
9920 PRINT" VALOR ";
      PRINT USING "#.###";I(I);: PRINT "V ";
9930 PRINT " Media:"::PRINT USING "#.###";SUMA/I;
9940 RETURN : REM presenta en pantalla datos de un punto para una lambda
9950 GOSUB 9800
9960 LOCATE 24,3:PRINT "Resultado final para";
9970 LOCATE 24,24:PRINT USING"###.###";LDO(J);
      LOCATE 24,29:PRINT"nm:";
      LOCATE 24,33:PRINT"V=";
      LOCATE 24,35:PRINT USING"###.###";V(J);
      LOCATE 24,38:PRINT" +/-";
      PRINT USING "#.###";SIGMA(J);
      LOCATE 24,49:PRINT " DATOS VALIDOS";
      LOCATE 24,65:PRINT USING"###";CUT;

```

```
SOUND 150,2.0
9980 RETURN :REM presenta en pantalla resultados promedio para cada lambda
11000 IF MEN=0 THEN MEN=1:GOSUB 1440:GOSUB 1400
11010 GOSUB 1300
11020 LOCATE 8,30:PRINT "REPRESENTACION SIMULTANEA"
11030 LOCATE 13,26:INPUT "Nombre del fichero: ",NOM$:NOM$=NOM$+".dat"
11031 PUT (147,47),MEN%,PSET
11032 VIEW(64,1)-(638,165),,1
11034 WINDOW (XMIN,YMIN)-(XMAX,YMAX)
11036 GOSUB 9800
11038 NUM$=NUM$+" + "+LEFT$(NOM$,LEN(NOM$)-4):LOCATE 24,4:PRINT
"Representacion simultanea: ";NUM$;
11040 OPEN NOM$ FOR INPUT AS #2
11050 INPUT #2,A$:INPUT #2,A$:INPUT #2,A$
11060 INPUT #2,A,A,A,A,A,A
11070 II=0
11080 WHILE NOT EOF(2)
11090 II=II+1
11100 INPUT #2,LDO(II),V(II),SIGMA(II),CUT
11110 WEND
11120 CLOSE #2
11130 NPUN=II
11500 GOTO 8980
```