

MACARENA GARAY SALAZAR



\* 5 3 0 9 6 0 7 6 5 9 \*

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

QUIMILUMINISCENCIA POR HACES MOLECULARES:

DINAMICA DE LAS REACCIONES DE

$\text{Ca}(^3\text{P}_J, ^1\text{D}_2)$  CON  $\text{HBr}$  Y  $\text{RX}$

( $\text{X} = \text{I}, \text{OH}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$  Y  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ )

DIRECTOR: ANGEL GONZALEZ UREÑA

DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA

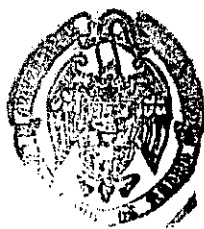
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

e

INSTITUTO PLURIDISCIPLINAR

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

MADRID, MARZO 1996



*A mi Familia y a Jacobo*

*Esta memoria que se presenta como Tesis Doctoral representa el esfuerzo y la colaboración de muchas personas sin las cuales este trabajo habría resultado prácticamente imposible y a quienes quiero agradecer su apoyo.*

*En primer lugar deseo destacar al Director de esta tesis, Angel González Ureña, en quien he encontrado un estímulo constante así como una gran ayuda e interés en el desarrollo de este trabajo. Por su dedicación y la ilusión demostrada a lo largo de estos años.*

*A Enrique Verdasco y a Marta Menéndez, a quienes agradezco con especial cariño su ayuda y su inestimable amistad. Por enseñarme la técnica con infinita paciencia por su parte, por compartir tantos experimentos y dedicarme largas horas de trabajo, por conseguir animarme en los momentos difíciles y celebrar conmigo los pequeños y grandes acontecimientos.*

*A Jose Manuel Garcia Tijero con quien he realizado un gran número de experimentos, a Jose María Orea con el que he compartido la etapa final y decisiva de la tesis y a Miguel de Castro por su importante colaboración en este trabajo, hoy son también grandes amigos.*

*A Stefan Skowronek, Jorge Castaño, Belén Bescós, Víctor Zapata y Agustín Laplaza, con los que he compartido grandes momentos dentro y fuera de los laboratorios; por su apoyo y su amistad. Con ellos, el trabajo ha resultado una gran experiencia personal.*

*A Gloria Tardajos por el gran interés mostrado en el último periodo de la tesis.*

*A Cristina Perdiguero, con quien entré en el laboratorio por primera vez; ella es responsable en gran medida de que me iniciara en este proyecto. Por la ilusión con que ha seguido el desarrollo de la tesis.*

*Gracias también a todos mis compañeros del Departamento con los que he compartido día a día este trabajo y en los que he encontrado siempre un fuerte apoyo y comprensión.*

*A los Oficiales de Laboratorio del Departamento de Química Física, Antonio Nuñez y Luis Domínguez; a Asunción García Sousa, a María José Gallego y al resto del personal del Instituto Pluridisciplinar, con quienes he podido contar siempre para todo, incluso a última hora y con prisas.*

*A todos los miembros de los Talleres Mecánicos, especialmente a Jesús Herrero y a Segundo Sánchez por el esfuerzo e interés demostrados. A los miembros de los Talleres de Vidrio, del Taller de Electrónica y Servicio de Nitrógeno Líquido, quienes me han atendido siempre con la mejor predisposición. A Ángel González González, por dibujar con gran celeridad buena parte de la figuras de esta tesis.*

*Y finalmente destaco a mi Familia, a mis Padres y Hermanos, para quienes todos los agradecimientos resultarían escasos, sin ellos no habría sido capaz de llevar a cabo tal empresa. Por su apoyo incondicional y la ilusión y el ánimo que me han infundido. Y junto a ellos incluyo a Jacobo, con quien he compartido cada momento, cada pequeña frustración y cada alegría a lo largo de estos años.*

*Parte de este trabajo se ha llevado a cabo en el marco de una colaboración científica, a través de una Acción Integrada Hispano-Francesa con el laboratorio Aimé-Cotton, Profesor R. Vetter y Photophysique Moléculaire, Profesor G. Taïeb, a los que agradezco su participación e interés. Asimismo, deseo mencionar la colaboración con el grupo de la Universidad de Perugia y en especial destacar al Profesor V. Aquilanti.*

*Al Ministerio de Educación y Ciencia por la Beca del Programa Sectorial de Formación de Profesorado y Personal Investigador disfrutada durante el periodo comprendido entre el 1 de Enero de 1992 y el 31 de Diciembre de 1995. A la Fundación Ramón Areces por la Beca disfrutada desde el 1 de Enero de 1996 hasta la actualidad.*

*Este trabajo ha sido financiado por la D.G.I.C.Y.T., proyecto PB91/357 y parcialmente por la Fundación Ramón Areces.*

# INDICE

1	INTRODUCCION	1
2	SISTEMA EXPERIMENTAL	12
2.1	MAQUINAS DE HACES MOLECULARES	13
2.2	TIPOS DE EXPERIMENTOS REALIZADOS	24
2.2.1	Ca* + HBr	24
2.2.2	Ca* + RI	24
2.2.3	Ca* + ROH	25
2.3	REACTIVOS	25
2.3.1	Haces moleculares supersónicos	25
2.3.1.1	Formación	25
2.3.1.2	Caracterización: densidad y distribución de velocidades	26
2.3.2	Haces atómicos excitados electrónicamente	31
2.3.2.1	Formación: Horno de alta temperatura	31
2.3.2.2	Caracterización: densidad y distribución de velocidades, en la máquina haz-haz	37
2.3.2.3	Detector Optico Multicanal. Cámara haz-gas	41
2.3.3	Gas y célula de reacción	42
2.4	MEDIDA DE LOS PRODUCTOS QUIMILUMINISCENTES	46
2.4.1	Quimiluminiscencia haz-haz	46
2.4.2	Quimiluminiscencia haz-gas	50
2.5	DESCRIPCION DE UN EXPERIMENTO	50
2.5.1	Preparación del experimento	51

2.5.2 Realización del experimento	52
<b>3 RESULTADOS Y ANALISIS</b>	<b>54</b>
3.1 HACES ATOMICO-MOLECULARES Y ENERGIA MEDIA DE LOS EXPERIMENTOS	55
3.1.1 Haz supersónico - Caracterización del haz de HBr	56
3.1.2 Caracterización del haz de Ca metaestable	63
3.1.3 Energía media de colisión en los experimentos	67
3.1.3.1 Experimentos haz-gas	67
3.1.3.2 Experimentos haz-haz	68
3.2 SISTEMA Ca + HBr	78
3.2.1 Quimiluminiscencia haz-gas	78
3.2.1.1 Energética y espectros de quimiluminiscencia	78
3.2.1.2 Secciones reactivas en unidades absolutas y reparto electrónico	86
3.2.1.3 Espectroscopia de emisión de los radicales CaBr y CaCl	90
3.2.1.4 Medidas de polarización	100
3.2.2 Quimiluminiscencia haz-haz	102
3.2.2.1 Experimentos a 60° - Un estado reactivo	109
3.2.2.2 Experimentos a 60° y 90° - Dos estados reactivos	123
3.3 SISTEMA Ca + RX (R = CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> y <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ; X = I, OH)	134
3.3.1 Reacción Ca + RI → CaI + R (R=CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> y <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	134
3.3.1.1 Energética y espectros de quimiluminiscencia	134
3.3.1.2 Secciones reactivas en unidades absolutas	135
3.3.1.3 Espectroscopia de emisión del radical CaI	139
3.3.2 Reacción Ca + ROH → CaOH + R (R = CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> y <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	145
3.3.2.1 Energética y espectros de quimiluminiscencia	145
3.3.2.2 Secciones reactivas en unidades absolutas	149

<b>4 DISCUSION</b>	<b>156</b>
4.1 SISTEMA $\text{Ca} + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr} + \text{H}$	157
4.1.1 Secciones reactivas estado a estado en unidades absolutas y reparto electrónico y vibro-rotacional de productos	157
4.1.2 Del grado de polarización al alineamiento rotacional de los productos	161
4.1.3 Funciones de excitación del sistema $\text{Ca}(^3\text{P}_1, ^1\text{D}_2) + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}(\text{A,B}) + \text{H}$	172
4.1.3.1 Funciones de excitación del $\text{Ca}(^1\text{D}_2)$	179
4.1.3.2 Funciones de excitación del $\text{Ca}(^3\text{P}_1)$	185
4.2 SISTEMAS $\text{Ca} + \text{RX} \rightarrow \text{CaX} + \text{R}$	192
4.2.1 Secciones reactivas en unidades absolutas	192
4.2.1.1 Sistema $\text{Ca}(^3\text{P}_1, ^1\text{D}_2) + \text{RI}$ , ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ y $n\text{-C}_3\text{H}_7$ )	192
4.2.1.2 Sistema $\text{Ca}(^3\text{P}_1, ^1\text{D}_2) + \text{ROH}$ , ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ y $n\text{-C}_3\text{H}_7$ )	197
4.2.2 Mecanismos de reacción y efecto del grupo radical	200
<b>5 CONCLUSIONES</b>	<b>213</b>
<b>APENDICE I TECNICA DE TIEMPO DE VUELO</b>	<b>221</b>
AI.1 TECNICA DE TIEMPO DE VUELO	222
AI.2 DISTRIBUCIONES TEMPORALES - DISTRIBUCION DE VELOCIDADES EN EL HAZ	223
AI.3 QUIMILUMINISCENCIA POR TIEMPO DE VUELO - FUNCION DE EXCITACION	229
<b>APENDICE II SIMULACION DE LOS ESPECTROS DE QUIMILUMINISCENCIA</b>	<b>244</b>
AII.1 INTRODUCCION	245
AII.2 DATOS DE ENTRADA	245
AII.2.1 Constantes espectroscópicas	245
AII.2.2 Intensidad de las líneas	246

---

AII.2.3 Variación isotópica	249
AII.3 BANDA MOLECULAR B, $^2\Sigma_{1/2} - X, ^2\Sigma_{1/2}$	249
AII.3.1 Niveles vibro-rotacionales y propiedades de simetría del estado $^2\Sigma$	249
AII.3.2 Reglas de selección $^2\Sigma_{1/2} - ^2\Sigma_{1/2}$	252
AII.3.3 Factores <i>Hönl-London</i> $^2\Sigma_{1/2} - ^2\Sigma_{1/2}$	254
AII.4 BANDA MOLECULAR A, $^2\Pi_{1/2,3/2} - X, ^2\Sigma_{1/2}$	255
AII.4.1 Niveles vibro-rotacionales y propiedades de simetría del estado $^2\Pi$	255
AII.4.2 Reglas de selección $^2\Pi_{1/2,3/2} - ^2\Sigma_{1/2}$	259
AII.4.3 Factores <i>Höln-London</i> $^2\Pi_{1/2,3/2} - ^2\Sigma_{1/2}$	261
AII.5 ESPECTRO SIMULADO	264
APENDICE III PUBLICACIONES RELACIONADAS CON EL PRESENTE TRABAJO	265
BIBLIOGRAFIA	267

# INDICE DE FIGURAS

2.1 Alzado de la máquina de haces moleculares donde se han realizado los experimentos de cruce de haces.	14
2.2 Alzado de la cámara de alto vacío donde se han llevado a cabo los experimentos haz-gas.	15
2.3 Interior de la máquina (no a escala) donde se realizan los experimentos de cruce de haces moleculares.	17
2.4 Esquema del interior de la cámara haz-gas (no a escala), donde además se indican los diferentes elementos y electrónica utilizados en la detección.	18
2.5 Esquema del disco modulador del haz supersónico y circuito electrónico integrado en el dispositivo de referencia.	29
2.6 Esquema de la electrónica utilizada en la caracterización del haz supersónico. Medida de la densidad en la parte superior y de la distribución de velocidades en la inferior.	30
2.7 Esquema a escala del horno de alta temperatura.	35
2.8 Esquema del circuito de calefacción del horno de alta temperatura y descarga eléctrica para la excitación electrónica del haz de Ca.	36
2.9 Esquema del telescopio instalado en la brida superior de la cámara C-II.	40

---

2.10	Esquema de la línea de vidrio y línea de acero instaladas para la inyección de gases en la célula de reacción.	45
2.11	Esquema de medidas durante un experimento de quimiluminiscencia en cruce de haces.	48
2.12	Esquemas electrónicos correspondientes a las medidas de quimiluminiscencia en cruce de haces.	49
3.1	Onda total de modulación del haz supersónico de HBr, donde aparecen el pulso ancho ( $\sim 2$ ms) y el estrecho ( $\sim 60$ $\mu$ s).	61
3.2	Tiempo de vuelo del haz supersónico de HBr.	64
3.3 (a)	Tiempos de vuelo de los dos estados metaestables medidos con pulsos de descarga de 2 $\mu$ s.	71
3.3 (b)	Tiempos de vuelo de los dos estados metaestables medidos con pulsos de descarga de 18 $\mu$ s.	72
3.4	Distribuciones de velocidad normalizadas a 1 en el área, correspondientes a los haces: (1) supersónico de HBr/H <sub>2</sub> , (2) atómico de Ca* y Maxwelliana a la temperatura del horno (línea a trazos) y (3) gas reactivo HBr a 300 K.	73
3.5 (a)	Energía de colisión media en los experimentos de cruce de haces. Sistema de detección: analizador de ondas.	74
3.5 (b)	Energía de colisión media en los experimentos de cruce de haces. Sistema de detección: contador multicanal.	75
3.6	Resolución energética en los experimentos de tiempo de vuelo en cruce de haces.	76
3.7	Diagrama energético del sistema $\text{Ca} + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr} + \text{H}$ .	79

- 3.8 Espectros de quimiluminiscencia en condiciones haz-gas del sistema:  $\text{Ca}^* + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}^* + \text{H}$ , tomados con igual presión de gas y diferente relación de metaestables. 82
- 3.9 Espectros de quimiluminiscencia en condiciones haz-gas del sistema:  $\text{Ca}^* + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}^* + \text{H}$ , a dos presiones de gas HBr diferentes. 84
- 3.10 Respuesta global del sistema de detección. Superior: curvas de respuesta espectral según la red de difracción utilizada. Inferior: dependencia espacial del detector. 85
- 3.11 Representación gráfica de la variación del cociente de intensidades de quimiluminiscencia (de los estados  $\text{CaBr}(\text{A})$  y  $\text{CaBr}(\text{B})$ ) y reactivo  $\text{Ca}(^1\text{D}_2)$ , con la densidad de gas. 89
- 3.12 Espectro de emisión del radical  $\text{CaBr}$  recién formado en la reacción  $\text{Ca}^* + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}(\text{A}, \text{B}) + \text{H}$ , en condiciones haz-gas. 92
- 3.13 Espectro de emisión del radical  $\text{CaCl}$ , recién formado en la reacción  $\text{Ca}^* + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{A}, \text{B}) + \text{H}$ , en condiciones haz gas. 93
- 3.14 (a) Espectros de emisión experimental y simulado del  $\text{CaBr}$ , con las constantes recogidas en la tabla 3.6 y los parámetros que se muestran en la tabla 3.8. 98
- 3.14 (b) Espectros de emisión experimental y simulado del  $\text{CaCl}$ , con las constantes espectroscópicas recogidas en la tabla 3.7 y los parámetros que se muestran en la tabla 3.8. 99
- 3.15 Espectros de quimiluminiscencia del  $\text{CaBr}$ , polarizados en las direcciones perpendicular (superior) y paralela (inferior) a la dirección del haz atómico. 101

- 3.16 (a) y (b) Evolución temporal de las señales de quimiluminiscencia en cruce de haces, correspondiente a los dos estados excitados del CaBr: A y B. Medidas con el analizador de ondas. 104-105
- 3.17 - 3.18 Evolución temporal de las señales de quimiluminiscencia en cruce de haces, correspondiente a los dos estados excitados del CaBr: A y B. Medidas con el contador multicanal. 106-107
- 3.19 -3.22 Función de excitación y constante específica, obtenida del cociente directo de los resultados experimentales para la reacción:  $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}(\text{A}) + \text{H}$ . 111-117
- 3.23 - 3.24 Función de excitación, obtenida del cociente directo de los resultados experimentales para la reacción:  $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}(\text{B}) + \text{H}$ . 119-121
- 3.25 Funciones de excitación estado a estado, correspondientes a los dos estados reactivos para ambos canales quimiluminiscentes estudiados:  $\text{Ca}(^3\text{P}_1, ^1\text{D}_2) + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}(\text{A,B}) + \text{H}$ , obtenidas por simulación de los resultados de quimiluminiscencia por tiempo de vuelo. 125
- 3.26 - 3.33 Simulación de los perfiles temporales de quimiluminiscencia utilizando las funciones de excitación mostradas en la figura 3.25. 126-133
- 3.34 Diagrama energético del sistema  $\text{Ca} + \text{RI} \rightarrow \text{CaI} + \text{R}$ , ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  y  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ). 136
- 3.35 Espectros de quimiluminiscencia en condiciones haz-gas del sistema  $\text{Ca}^* + \text{RI} \rightarrow \text{CaI}^* + \text{R}$ , ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  y  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ). 137

- 3.36 Representación lineal del *Modelo de los dos estados reactivos* para las tres reacciones  $\text{Ca}^* + \text{RI} \rightarrow \text{CaI}^* + \text{R}$ , ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  y  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ). 138
- 3.37 Espectro de emisión del radical  $\text{CaI}$ , donde se muestran las secuencias vibracionales de las dos bandas moleculares indicadas. 140
- 3.38 Espectro de emisión del radical  $\text{CaI}$  experimental y simulado. 144
- 3.39 Diagrama energético del sistema  $\text{Ca} + \text{CH}_3\text{OH}$ . 146
- 3.40 Diagrama energético del sistema  $\text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . 147
- 3.41 Espectros de quimiluminiscencia en condiciones haz-gas de los sistemas  $\text{Ca}^* + \text{ROH}$ , ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  y  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ). 151
- 3.42 Espectros de quimiluminiscencia en condiciones haz-gas de los sistemas  $\text{Ca}^* + \text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{Ca}^* + \text{N}_2\text{O}$ . 152
- 3.43 Espectros de quimiluminiscencia en condiciones haz-gas de los sistemas  $\text{Ca}^* + \text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{Ca}^* + \text{H}_2\text{O}_2$ . 153
- 3.44 Espectros de quimiluminiscencia análogos a los mostrados en la figura 3.41, en los que se ha seleccionado la banda A-X del producto  $\text{CaOH}$ . 154
- 3.45 Representación lineal del *Modelo de los dos estados reactivos* para la reacción  $\text{Ca}(^3\text{P}_j, ^1\text{D}_2) + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CaOH}(\text{A,B}) + \text{CH}_3$ . 155
- 4.1 Diagrama de correlaciones adiabáticas según los grupos de simetría  $\text{C}_{\infty\text{v}}$  y  $\text{C}_s$ . 162
- 4.2 Distribuciones vibracionales y rotacionales de los productos  $\text{CaBr}$  y  $\text{CaCl}$ . 163

- 4.3 Suma vectorial de momentos angulares en sistemas cinemáticamente restringidos. Adaptado de la referencia 152(b). 170
- 4.4 Representación del modelo *Momento angular orbital de los productos constante* para los sistemas  $\text{Ca} + \text{HX}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$  y  $\text{Br}$ . 171
- 4.5 Representación conjunta de las funciones de excitación y su ajuste suave, de los canales quimiluminiscentes,  $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}(\text{A,B}) + \text{H}$  mostradas en las figuras 3.20 y 3.24. 175
- 4.6 (a) Representación conjunta de las funciones de excitación mostradas en las figuras 3.19 - 3.21. 176
- 4.6 (b) Representación conjunta de las funciones de excitación mostradas en las figuras 3.23 - 3.24. 177
- 4.7 Potenciales teóricos para el sistema  $\text{Ca} + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl} + \text{H}$ . Adaptado de la referencia 156(a). 180
- 4.8 Diagrama energético similar al mostrado en la figura 3.7, en el que se incluye la energía umbral para la reacción quimiluminiscente del  $^3\text{P}_J$ . 188
- 4.9 Diagrama energético del sistema  $\text{Ca} + \text{HBr}$ , que combina la reacción bimolecular junto a la fotoiniciada a partir del complejo de van der Waals. 191
- 4.10 Representación gráfica del efecto del grupo radical en las familias de reacciones:  $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{ROH}$ ,  $\text{Ca}(^3\text{P}_J, ^1\text{D}_2) + \text{RI}$ ,  $\text{K} + \text{RI}$ , ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  y  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ). 202
- 4.11 Simulación del espectro del  $\text{CaI}$  con diferentes repartos electrónicos. 206

4.12 Configuraciones de ataque en los mecanismos de reacción propuestos.	212
AI.1 Determinación experimental del desfase geométrico en el sistema de modulación del haz supersónico.	226
AI.2 Función de distribución de velocidades del haz supersónico en la escala temporal. Representación de $g(t)$ y $F(T)$ .	227
AI.3 (a) y (b) Ajustes por simulación de los resultados de quimiluminiscencia por tiempo de vuelo, con las funciones de excitación que se muestran en la parte inferior.	233-235
AI.4 (a) y (b) Ajustes considerando un solo estado reactivo de las señales de quimiluminiscencia, $I_{CaBr,A}$ , medidas en los experimentos a $60^\circ$ con el analizador de ondas.	238
AI.5 (a) y (b) Ajustes considerando un solo estado reactivo de las señales de quimiluminiscencia, $I_{CaBr,A}$ , medidas en los experimentos a $60^\circ$ con el contador multicanal.	241
AII.1 Esquema de niveles del estado $^2\Sigma_{1/2}$ , caso (b) de Hund y diagrama de acoplamientos que lo caracteriza.	251
AII.2 Transiciones permitidas en $^2\Sigma_{1/2} - ^2\Sigma_{1/2}$ .	253
AII.3 Esquema de niveles del estado $^2\Pi_{1/2,3/2}$ , caso (a) de Hund, junto al diagrama vectorial de acoplamientos.	257
AII.4 Diagrama de niveles y tránsitos permitidos en $^2\Pi_{1/2,3/2} - ^2\Sigma_{1/2}$ .	263

# INDICE DE TABLAS

2.1 Evolución temporal de la presión en el interior de la máquina durante un experimento de cruce de haces.	19
2.2 Propiedades de los estados metaestables del átomo de calcio.	34
3.1 Condiciones de detección y caracterización del haz supersónico de HBr.	62
3.2 Características del haz supersónico utilizado en los experimentos.	63
3.3 Densidad de átomos en los estados del Ca: $^3P_J$ y $^1D_2$ en el haz.	66
3.4 Condiciones experimentales de medida en los experimentos haz-gas, para la reacción $Ca(^1D_2) + HBr$ .	80
3.5 Secciones de quimiluminiscencia de la reacción $Ca(^1D_2) + HBr$ y reparto electrónico.	88
3.6 Constantes espectroscópicas del radical CaBr en $cm^{-1}$ y factores Franck-Condon de los primeros estados $v'-v''$ .	95
3.7 Constantes espectroscópicas del radical CaCl en $cm^{-1}$ y factores Franck-Condon de los primeros estados $v'-v''$ .	96
3.8 Temperaturas de vibración y rotación que caracterizan las distribuciones de población correspondientes, en los productos de reacción: $Ca(^1D_2) + HX \rightarrow CaX^* + H$ .	97

3.9	Secciones de quimiluminiscencia en unidades absolutas para la familia $\text{Ca}^* + \text{RI} \rightarrow \text{CaI} (\text{A,B}) + \text{R}$ , ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ y $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ).	139
3.10	Constantes espectroscópicas del radical $\text{CaI}$ en $\text{cm}^{-1}$ y factores Frank-Condon de los primeros estados $v'-v''$ .	142
3.11	Parámetros que caracterizan las poblaciones vibracional y rotacional de los estados A y B del $\text{CaI}$ recién formado.	143
3.12	Secciones de quimiluminiscencia en condiciones haz-gas de la serie: $\text{Ca}({}^3\text{P}_J, {}^1\text{D}_2) + \text{ROH} \rightarrow \text{CaOH}(\text{A y B}) + \text{R}$ , ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ y $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ).	150
4.1	Valores de $D_0^0(\text{CaBr})$ publicados.	157
4.2	Secciones de cruce, $\sigma_c$ , para los dos sistemas: $\text{Ca}({}^1\text{D}_2) + \text{HX}$ , $\text{X} = \text{Cl}$ y $\text{Br}$ .	159
4.3	Magnitudes de interés en el cálculo de $D_0^0(\text{Ca}\cdots\text{HBr})$ .	190
4.4	Valores de $\sigma_{\text{at}}$ y $\Phi^{\text{at}}_{\text{Q}}$ de cada estado reactivo para los sistemas $\text{Ca}^* + \text{RI}$ , ( $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ y $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ).	194
4.5	Valores de $R_c$ , $\sigma_c$ , y $\Phi^c_{\text{Q}}$ de cada estado reactivo para los sistemas $\text{Ca}^* + \text{RI}$ , ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ y $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ).	196
4.6	Valores de $\Phi^{\circ}_{\text{Q}}$ de las reacciones quimiluminiscentes $\text{Ca}^* + \text{RI}$ .	197
AII.1	Factores <i>Hönl-London</i> para la transición ${}^2\Sigma_{1/2} - {}^2\Sigma_{1/2}$ .	255
AII.2	Factores <i>Hönl-London</i> para la transición ${}^2\Pi_{1/2,3/2} - {}^2\Sigma_{1/2}$ .	262

**CAPITULO PRIMERO:  
INTRODUCCION**

En el marco de la Cinética Química, la principal finalidad de la Dinámica Molecular es el estudio de los procesos físico-químicos elementales y en concreto, la dilucidación de los mecanismos y la descripción de la topología de las superficies de energía potencial por las que transcurren<sup>1-4</sup>.

Su consolidación y desarrollo como disciplina propia en las últimas décadas, están íntimamente ligados al avance de nuevas teorías y técnicas experimentales. En este sentido, la técnica de Haces Moleculares representa el método más directo de estudio experimental de la reacción química, debido a la posibilidad que ofrece de aislar las colisiones eliminando con ello los problemas derivados de las múltiples colisiones reactivas y de reacciones secundarias<sup>5-9</sup>.

El primer haz atómico lo formó L. Dunoyer<sup>10</sup>, en 1911, con átomos de sodio y lo caracterizó a partir de consideraciones geométricas. Posteriormente, en los experimentos de O. Stern y W. Gerlach<sup>11</sup> se utilizó un haz de átomos de plata para evidenciar la presencia del momento magnético de espín. A principios de la década de los treinta, los experimentos en llama de sistemas quimiluminiscentes que realizó M. Polanyi<sup>12</sup> constituyeron las bases de la Dinámica Molecular de las Reacciones Químicas. Sin embargo, el primer experimento en el que se consigue estudiar una reacción química por la técnica de haces moleculares no se realizó hasta 1955, para el sistema  $K + HBr \rightarrow KBr + H$ <sup>13</sup>.

En los años siguientes y gracias al desarrollo de las técnicas de vacío y a la aparición de detectores universales, se diversifican y completan numerosos estudios reactivos. Las medidas de dispersión angular de producto, la determinación experimental de secciones diferenciales y su dependencia con la energía de colisión, conducen a un notable avance en la caracterización y clasificación de mecanismos de reacción: directos de abstracción (en sistemas que presentan secciones reactivas altas, como  $M + X_2$ , donde  $M$  = metal alcalino y  $X$  = halógeno), de rebote (en los sistemas:

M + HX con secciones reactivas más bajas) o mecanismos complejos con formación de intermedios de reacción<sup>14-17</sup>. En nuestro laboratorio de Haces Moleculares de la Facultad de Ciencias Químicas, se empezó en el campo de la Dinámica Molecular a nivel experimental, trabajando en este tipo de experimentos<sup>18-21</sup>, con la familia de reacciones: M + RX, donde M = Na, Rb y Cs; X = Br, I y R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> y *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>22-28</sup>. Se investigaron diferentes aspectos como la existencia de umbrales, los efectos del átomo atacante, del grupo radical y del halógeno.

Posteriormente, el advenimiento de la tecnología láser y su aplicación al estudio de las reacciones químicas se podría decir que constituye una “revolución” en la química experimental<sup>29-31</sup>. Las diferentes técnicas que se desarrollan se basan en general, en los procesos de bombeo y análisis. Mediante el bombeo, el láser no sólo facilita la preparación de los reactivos en estados electrónicos de espín-orbital<sup>32</sup> y vibro-rotacionales específicos<sup>33,34</sup> sino que hace posible controlar también la orientación espacial del orbital atómico de la especie reactiva<sup>35</sup>. Por otro lado, el análisis por fluorescencia inducida<sup>36</sup> por láser permitirá conocer las distribuciones de energía interna con que se forman los productos de reacción, y por análisis de los perfiles Doppler<sup>37,38</sup>, su distribución de velocidades. En nuestro laboratorio de Haces Moleculares se desarrolló también la técnica de análisis por fluorescencia inducida por láser gracias a la cual se abordaron diversos estudios experimentales, entre los que se podrían resaltar los de quimionización, con la determinación de la reactividad del proceso en función de la energía de colisión y del estado espín-orbital del átomo atacante<sup>39</sup>.

Otras técnicas de detección o de estudio de reacciones químicas, que se vienen utilizando cada vez con mayor frecuencia en el diseño de nuevos experimentos, son por ejemplo: la detección por absorción multifotónica resonante<sup>40</sup> (conocida comúnmente como REMPI del inglés *Resonantly-Enhanced MultiPhoton Ionization*), la espectroscopia Raman anti-stokes coherente<sup>41</sup> (CARS del inglés, *Coherent Anti-stokes Raman Spectroscopy*) u otras menos convencionales que involucren la combinación de uno o más láseres para inducir reacciones, preparar los reactivos y analizar o detectar los productos. Recientemente, la detección por REMPI, se ha

instalado y puesto a punto en una de las máquinas de haces moleculares de la Unidad de Láseres y Haces Moleculares del Instituto Pluridisciplinar<sup>42</sup>. Dicho montaje experimental permite estudiar la espectroscopia de moléculas de van der Waals de átomos metálicos, formadas por vaporización láser de éstos y expansión hidrodinámica en haz molecular<sup>43</sup>. En la misma Unidad, se dispone también de una nueva técnica de análisis por ablación y fluorescencia inducida por láser de especies adsorbidas<sup>42</sup>, con la que se han llevado a cabo numerosos trabajos de determinación de trazas metálicas y especies contaminantes<sup>44</sup> y se ha extendido a estudios reactivos que han resultado en la obtención de constantes cinéticas de reacciones secundarias<sup>45</sup>.

Por otra parte, el estudio experimental de los procesos de fotodisociación representa asimismo un área importante para el desarrollo de la Dinámica Molecular en la última década. Se pueden considerar como precursores de especies reactivas<sup>46,47</sup> o como sistemas semi-reativos<sup>48</sup> en los que es posible controlar la distribución del momento angular total del sistema. Relacionadas con tales experimentos, se han puesto a punto las técnicas recientes de detección por espectroscopia translacional de fotofragmentos<sup>49</sup> y por generación de imágenes<sup>50</sup>, utilizando detectores con resolución espacial.

Otro campo que atrae la atención de numerosos grupos de investigación<sup>51,52</sup> es el dedicado a la dinámica de reacciones heterogéneas, gas-superficie, y la interacción adicional de la radiación láser. El montaje de sistemas experimentales de ultra alto vacío necesarios para disponer de superficies perfectamente limpias y caracterizadas, junto a la disponibilidad de la tecnología láser, permite investigar y ahondar en el estudio de toda una variedad de procesos como la quimisorción, fisorción, fotodesorción, disociación de especies adsorbidas, etc., en presencia de distintos tipos superficies metálicas y radiaciones láser. Actualmente, en la Unidad de Láseres y Haces Moleculares del Instituto Pluridisciplinar se llevan a cabo experimentos de ionización inducida por láser de moléculas halogenadas adsorbidas en una superficie metálica, realizando la detección por espectrometría de masas en tiempo de vuelo<sup>42</sup>. Se han estudiado efectos como la selectividad vibracional asociada a procesos de absorción multifotónica<sup>53-55</sup>.

Finalmente, aunque sin pretender con ello completar una revisión actualizada de las técnicas experimentales en Dinámica Molecular, deben mencionarse las que permiten “observar” en tiempo real la evolución desde reactivos a productos o bien los procesos de disociación<sup>56</sup>. La escala temporal de tales mecanismos es del orden del picosegundo, de manera que mediante pulsos de radiación láser de unos pocos femtosegundos ha sido posible “congelar” el proceso químico y observar directamente el estado de transición. El avance en la tecnología electrónica y la gran sofisticación de los sistemas láser ha abierto las puertas de todo un campo de investigación gracias al cual se ha podido medir la secuencia temporal de la reacción química<sup>57</sup>.

En este trabajo, hemos abordado el estudio de sistemas quimiluminiscentes de especies metaestables en condiciones haz-gas y cruce de haces. Desde principios de los años setenta, el estudio de sistemas quimiluminiscentes viene recibiendo gran atención por varias razones; desde un punto de vista más práctico o aplicado, representan sistemas interesantes en el descubrimiento de nuevos láseres químicos en el visible<sup>58</sup>, o simplemente como fuentes de luz en general<sup>59</sup> e incluso en aplicaciones analíticas<sup>60</sup>. Si bien, la importancia fundamental de los sistemas quimiluminiscentes en el visible/ultravioleta radica en su notable contribución al campo de la Dinámica Molecular, ya que corresponden a los sistemas reactivos más sencillos que transcurren en más de una superficie de energía potencial<sup>61,62</sup>.

El análisis adecuado de la luz emitida por los productos recién formados en la reacción, proporciona una cantidad de información importante acerca de la reactividad, de las distribuciones energéticas de productos, de la estereodinámica de la reacción, de las posibles configuraciones reactivas, energías de disociación, etc.

En nuestro laboratorio de haces moleculares de la Facultad de Ciencias Químicas, se disponía de un montaje experimental, de relativa sofisticación, que permitía estudiar sistemas quimiluminiscentes en condiciones de cruce de haces y/o haz-gas<sup>63,64</sup>. En él, se habían llevado a cabo un gran número de experimentos que dieron lugar a resultados interesantes entre los que cabe destacar: las secciones de quimiluminiscencia en unidades absolutas<sup>65-67</sup> de los sistemas: Ca metaestable con

moléculas halogenadas, SF<sub>6</sub>, Cl<sub>4</sub>C y HCl, y la variación de las secciones con la energía de colisión, es decir, las funciones de excitación<sup>68-70</sup> para: Ca\* + SF<sub>6</sub>, Ca\* + N<sub>2</sub>O y Ca\* + HCl. Incluyendo en el sistema experimental, la interacción haz-láser, los experimentos de fluorescencia inducida por láser en haz molecular<sup>71</sup>, permitieron obtener los tiempos de vida del primer estado electrónico excitado del radical CaCl. Además, con objeto de investigar la estereodinámica de la reacción cinemáticamente restringida, Ca\* + HCl, se abordaron las medidas de quimiluminiscencia polarizada en condiciones haz-gas<sup>72</sup>, investigando el alineamiento rotacional del diátomo formado en la reacción.

Como parte del trabajo experimental que se presenta en esta tesis, se ha modificado ligeramente la máquina de haces moleculares original y se ha montado un nuevo sistema haz-gas totalmente independiente en el laboratorio de la Unidad de Láseres y Haces Moleculares del Instituto Pluridisciplinar. Trabajando en ambas máquinas, se han realizado los experimentos de sistemas reactivos que forman el cuerpo de esta tesis.

Así, la reacción quimiluminiscente que representa el sistema central de la tesis: Ca\* + HBr, se ha estudiado a la luz de los resultados obtenidos previamente para el sistema análogo<sup>64</sup>, Ca\* + HCl, con objeto de ahondar en la comprensión y caracterización de ambos sistemas. Se trata de una reacción atractiva por varias razones; en primer lugar y como comprobó B. Soep<sup>73</sup>, debe presentar secciones de quimiluminiscencia altas, o al menos superiores a las del Ca\* + HCl. Tal resultado facilitaría en principio investigar su dinámica con mayor resolución en la energía de colisión y confirmar así los mecanismos de captura electrónica propuestos por Zare<sup>35</sup> para este tipo de sistemas. Además, por su combinación de masas, *pesado + pesado-ligero* → *pesado-pesado + ligero*, la distribución del momento angular en los productos, fundamentalmente momento rotacional, reflejaría una fuerte anisotropía que se detectaría a partir de la polarización de la emisión quimiluminiscente. La determinación del alineamiento rotacional a baja energía de colisión permitiría aplicar modelos cinemáticos a fin de caracterizar el alineamiento en todo un intervalo de energía.

Los únicos estudios experimentales existentes sobre este sistema se deben al grupo de B. Soep<sup>73</sup>, con los experimentos de reacciones fotoiniciadas en complejos de van der Waals. Mediante la expansión hidrodinámica de las especies reactivas, Ca + HBr, se forman las moléculas débilmente enlazadas de van der Waals, Ca...HBr. La absorción de un fotón de longitud de onda adecuada, conduce a la emisión de quimiluminiscencia de las especies producto: CaBr(A,B) + H, a través de una serie de transiciones discretas que determinan la estructura del espectro de acción. Confirman así la existencia de estados electrónicos excitados cuasienlazados de la molécula de van der Waals, que evolucionan a productos a través de la excitación local de sus modos internos. Observan la fuerte dependencia del cociente de estados electrónicos quimiluminiscentes, CaBr(A)/CaBr(B), con la longitud de onda de excitación de la molécula de van der Waals.

Estos experimentos permiten acceder a la región de transición entre reactivos y productos del conjunto de superficies de energías de potencial que gobiernan la reacción quimiluminiscente bimolecular estudiada por cruce de haces.

Existen otros estudios interesantes de quimiluminiscencia en condiciones haz-gas, de sistemas similares: Ca(<sup>3</sup>P<sub>1</sub>, <sup>1</sup>D<sub>2</sub>) + RBr, R = Br, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub> y C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH, en los que se observa una importante selectividad espín-orbital (<sup>3</sup>P<sub>0,1,2</sub>) en la reacción quimiluminiscente y se determinan las secciones reactivas globales en unidades absolutas<sup>74</sup>. Por otra parte, la reacción Ca(<sup>3</sup>P<sub>1</sub>) + CH<sub>3</sub>Br, ha sido objeto de estudios cinéticos en la formación del radical CaBr en sus diferentes estados electrónicos<sup>75</sup>.

Sobre esta molécula, CaBr, existe un número reducido de trabajos. Los tiempos de vida de sus estados excitados A y B, se han determinado en estudios experimentales<sup>76</sup> y teóricos<sup>77</sup> sobre la estructura electrónica de los monohaluros de metales alcalinotérreos; en los que se aplican distintos modelos electrostáticos para estimar algunas propiedades importantes como la energía de disociación, los niveles electrónicos, los momentos de transición, etc. Además, cabe anticipar la discrepancia encontrada en las energías de disociación de esta molécula<sup>73,77-81</sup> y destacar con ello

la obtención de dicha magnitud como uno de los resultados que se desprenden de este trabajo.

Otra parte importante de la tesis, lo constituye el estudio reactivo de las familias:  $\text{Ca}^* + \text{RI}$  y  $\text{Ca}^* + \text{ROH}$ . En concreto nos interesó investigar la influencia del radical alquílico,  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$  y  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ , en las reacciones quimiluminiscentes, con objeto de poder caracterizar en términos generales la configuración de ataque del átomo metálico respecto de la molécula, en la colisión reactiva.

Sobre los sistemas  $\text{M}$  (alcalinotérreo) +  $\text{RI}$  ( $\text{R} =$  radical alquílico) se publicaron los primeros trabajos<sup>82</sup> con objeto de comparar la dinámica de los átomos alcalinos y alcalinotérreos. En particular, para el  $\text{Ca} + \text{CH}_3\text{I}$ , se observó un comportamiento similar en cuanto a las distribuciones angulares del producto dispersado. Se evidenció experimentalmente el tipo de mecanismo directo y de rebote en la formación del  $\text{CaI}$  en su estado fundamental. Posteriormente, gracias a los experimentos de fluorescencia inducida por láser<sup>83</sup> en condiciones haz-gas, se caracterizó la distribución vibro-rotacional del radical  $\text{CaI}$  y se aplicaron algunos modelos para estimar la distribución del momento lineal de los productos.

La dinámica de los canales quimiluminiscentes no se ha desarrollado en igual medida debido, probablemente, a la dificultad que presenta el análisis espectroscópico de la emisión del radical  $\text{CaI}$ . Existen trabajos<sup>84</sup> que proporcionan las secciones globales de quimiluminiscencia en unidades absolutas para la reacción  $\text{Ca}^* + \text{CH}_3\text{I}$ , en los que se determina así mismo, la selectividad espín-orbital del estado reactivo  $^3\text{P}_1$  y se propone el mecanismo “de rebote” directo en la colisión reactiva  $\text{Ca}(^3\text{P}_1) + \text{CH}_3\text{I}$ .

En cuanto a la caracterización espectroscópica de los primeros estados electrónicos A y B del radical  $\text{CaI}$ , es preciso mencionar el análisis realizado por R. W. Field y colaboradores<sup>85</sup> y el trabajo reciente de S. Stolte<sup>86</sup> y colaboradores, en el que revisan algunas constantes vibracionales. El estado electrónico del  $\text{CaI}$ , ( $\text{D}, ^2\Sigma^+$ ), se ha observado experimentalmente a través de la emisión ultravioleta correspondiente a la transición  $\text{D} \rightarrow \text{X}$  y de cuyo análisis de han obtenido algunas de las constantes espectroscópicas de dicho estado excitado<sup>87</sup>.

Los trabajos experimentales en condiciones de colisión única, sobre los sistemas quimiluminiscentes  $\text{Ca}^* + \text{ROH}$ , donde R se refiere a los grupos OH, t-BuO y  $\text{NO}_2$ , se deben fundamentalmente a J. M. Parson y colaboradores<sup>88,89</sup>. Sin embargo, en ninguno de ellos han abordado las reacciones con los alcoholes de bajo peso molecular estudiadas en esta tesis. De hecho, las moléculas investigadas contienen todas ellas el enlace O-O que sufre el ataque del átomo metálico, con el posterior mecanismo de migración del grupo alquílico.

Las reacciones  $\text{Ca}^* + \text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , se habían llevado a cabo con anterioridad en sistemas experimentales de flujo<sup>90</sup>, donde cabe esperar la existencia de colisiones secundarias resultan inevitables. En tales circunstancias, se observó la formación de los monoalcóxidos de calcio excitados electrónicamente,  $\text{CaOR}^*$ , y se caracterizó así su emisión molecular. Debido al carácter isoelectrónico con el CaF y la localización del electrón desapareado en torno al átomo metálico principalmente, las bandas moleculares CaOR (A-X) y CaOR (B-X) se detectaron en la misma zona espectral que las correspondientes del monofluoruro.

Así pues, tras la visión general sobre algunas de las técnicas desarrolladas en el marco de la Dinámica Molecular y la presentación y justificación de los sistemas que se estudiarán en este trabajo junto a la recopilación de los resultados que sobre ellos se ha encontrado en la bibliografía, se procede a desarrollar los objetivos globales de este trabajo:

- Para los tres sistemas quimiluminiscentes abordados en esta tesis:  $\text{Ca}^* + \text{HBr}$ ,  $\text{Ca}^* + \text{RI}$  y  $\text{Ca}^* + \text{ROH}$ , se determinarán primeramente las secciones de quimiluminiscencia en unidades absolutas de los diferentes canales reactivos accesibles y el correspondiente rendimiento cuántico de cada uno. En todos los casos, se compararán los resultados con los mismos publicados con anterioridad cuando los hay, o con los provenientes de modelos sencillos.
- Se analizarán los espectros de quimiluminiscencia de los tres sistemas, identificando las especies responsables de la emisión y determinando las

distribuciones de energía interna que generan la reacción química. Se abordará, además, el correspondiente análisis para el sistema  $\text{Ca}^* + \text{HCl}$ , a fin de compararlo con el del  $\text{Ca}^* + \text{HBr}$ . Las medidas de polarización de este último sistema, conducirán a la determinación del alineamiento rotacional de los productos como consecuencia de la combinación de masas que presentan.

- Se realizará el estudio dinámico del sistema  $\text{Ca}^* + \text{HBr}$ , determinando cómo varía la sección reactiva con la energía disponible. Los resultados y la interpretación formulada, deberán reflejar la riqueza de procesos implicados en la colisión reactiva, gobernados por el escenario de múltiples superficies de energía potencial que participan en la reacción. La gran resolución energética de estos resultados permitirá determinar con precisión energías umbrales en las funciones de excitación y con ello las energías de disociación de las especies involucradas.
- Para  $\text{Ca}^* + \text{RI}$  y  $\text{Ca}^* + \text{ROH}$ , se llevará a cabo el análisis comparativo de las secciones reactivas en función del tamaño del radical con objeto de proponer el mecanismo de reacción que justifique las observaciones resultantes.

Finalmente y a modo de anticipo se enumeran los principales logros de los estudios llevados a cabo en esta tesis:

### **Ca + HBr**

- a) Se evidencia experimentalmente la existencia de dos posibles saltos electrónicos en la reacción:  $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}(\text{A,B}) + \text{H}$ , accesibles a partir de una determinada energía umbral, aún cuando se trata de reacciones exotérmicas.
- b) Se obtiene la energía de disociación del radical  $\text{CaBr}$  y del complejo de van der Waals,  $\text{Ca}\cdots\text{HBr}$ , a partir de la combinación adecuada con los resultados publicados por B. Soep y colaboradores<sup>73</sup>.
- c) Se determina el reparto electrónico y vibro-rotacional de los productos de reacción y su alineamiento rotacional.

**Ca + RI y Ca + ROH**

- a) Se identifica la especie responsable de la quimiluminiscencia en las reacciones  $\text{Ca}^* + \text{ROH}$  y se analiza la distribución vibro-rotacional del producto  $\text{CaI}$ .
- b) Se determina el efecto del grupo radical en las dos familias de reacciones y su posible explicación a la luz de las diferentes configuraciones de ataque del átomo metálico respecto de la molécula.
- c) Se completa los estudios sobre la dinámica de las reacciones de los alcoholes con los metales alcalinotérreos, revelando importantes conclusiones como es la formación del monohidróxido de calcio en el canal quimiluminiscente, frente a la de los alcóxidos de bario en el mismo canal reactivo<sup>91,92</sup>.

**CAPITULO SEGUNDO:  
SISTEMA EXPERIMENTAL**

## 2.1 MAQUINAS DE HACES MOLECULARES

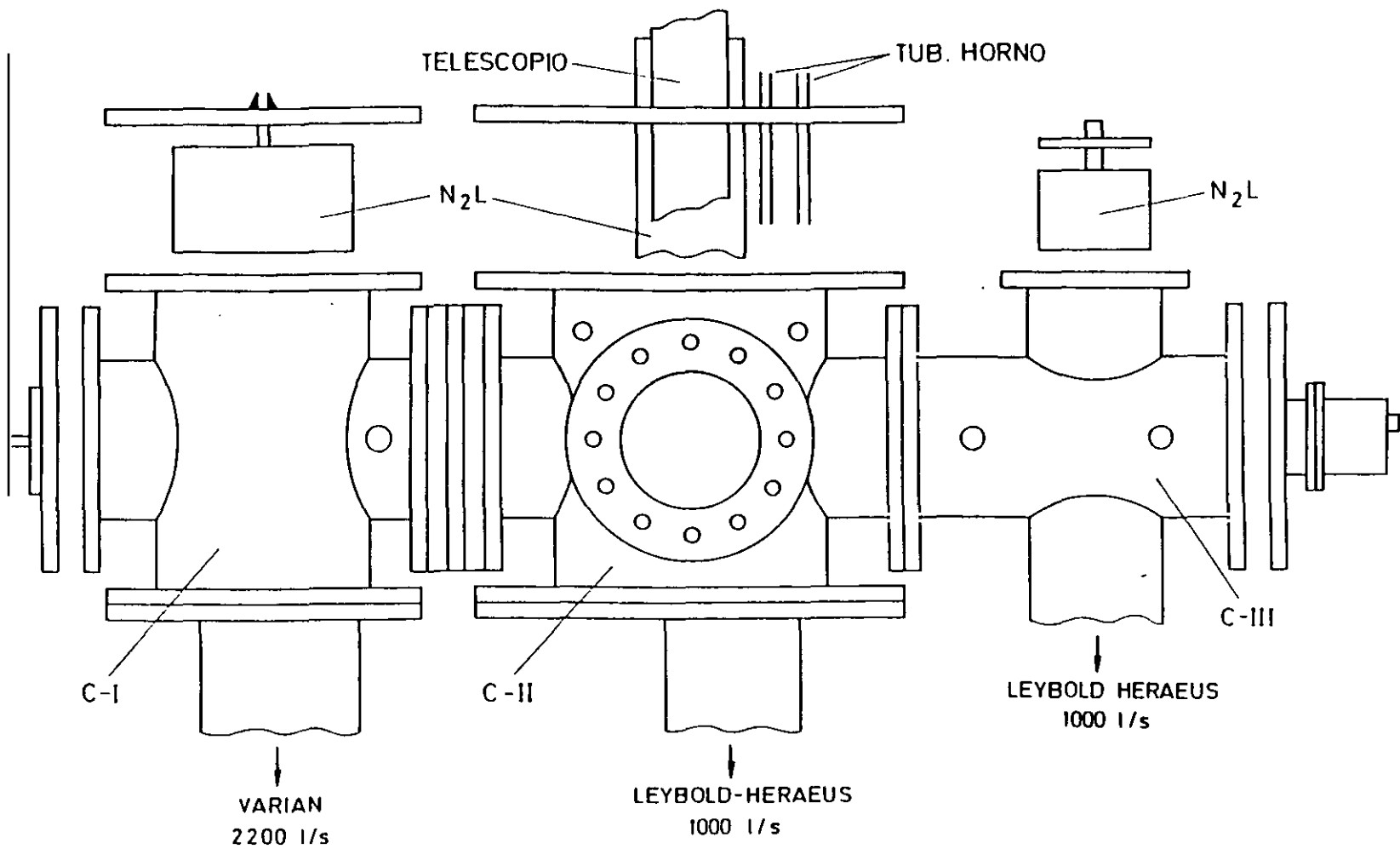
Las máquinas en las que se han llevado a cabo los experimentos han sido diseñadas en nuestro laboratorio y construidas en los talleres de la Universidad Complutense de Madrid.

A continuación se describen las dos máquinas simultáneamente, ya que en gran medida poseen características comunes; para referirse a la máquina de haces moleculares instalada en la Facultad de Ciencias Químicas se utiliza el nombre de “máquina haz-haz”, puesto que es donde se han llevado a cabo experimentos de cruce de haces atómico-moleculares. La técnica experimental haz-gas se ha instalado y puesto a punto en el Instituto Pluridisciplinar de esta Universidad, dentro de la Unidad de Láseres y Haces Moleculares y a ella nos referiremos con el nombre de “máquina haz-gas”.

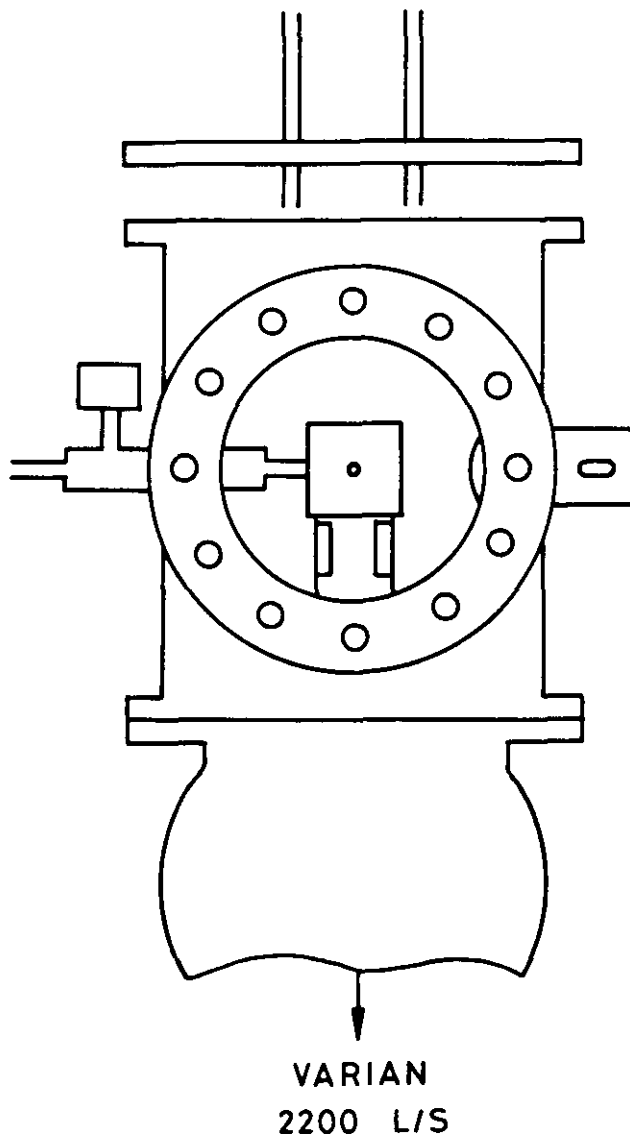
Las figuras 2.1 y 2.2 muestran el alzado de ambas máquinas. La máquina haz-haz, ampliamente descrita en trabajos y tesis anteriores<sup>63,64</sup> consta de tres cámaras de acero inoxidable comunicadas entre sí y aisladas del exterior mediante bridas de acero, duraluminio o metacrilato, produciéndose el sellaje a vacío tanto entre las cámaras como entre éstas y las bridas mediante juntas de vitón. La máquina haz-gas está formada por una única cámara de acero inoxidable.

En la máquina haz-haz, cada cámara tiene una función específica y en su interior se forman y se cruzan dos haces atómico-moleculares, y se detectan éstos junto a los productos de reacción. En el interior de la cámara haz-gas se forma igualmente el haz atómico, se introduce el gas reactivo y se detectan los productos de las colisiones reactivas al mismo tiempo que el haz atómico excitado. En ambas máquinas existen ventanas que permiten el acceso a su interior, utilizando para su cierre, bridas y pasamuros adecuados provistos de juntas tóricas de vitón.

Figura 2.1.- Alzado de la máquina de haces moleculares donde se han realizado los experimentos de cruce de haces.



**Figura 2.2.-** Alzado de la cámara de alto vacío donde se han llevado a cabo los experimentos haz-gas.

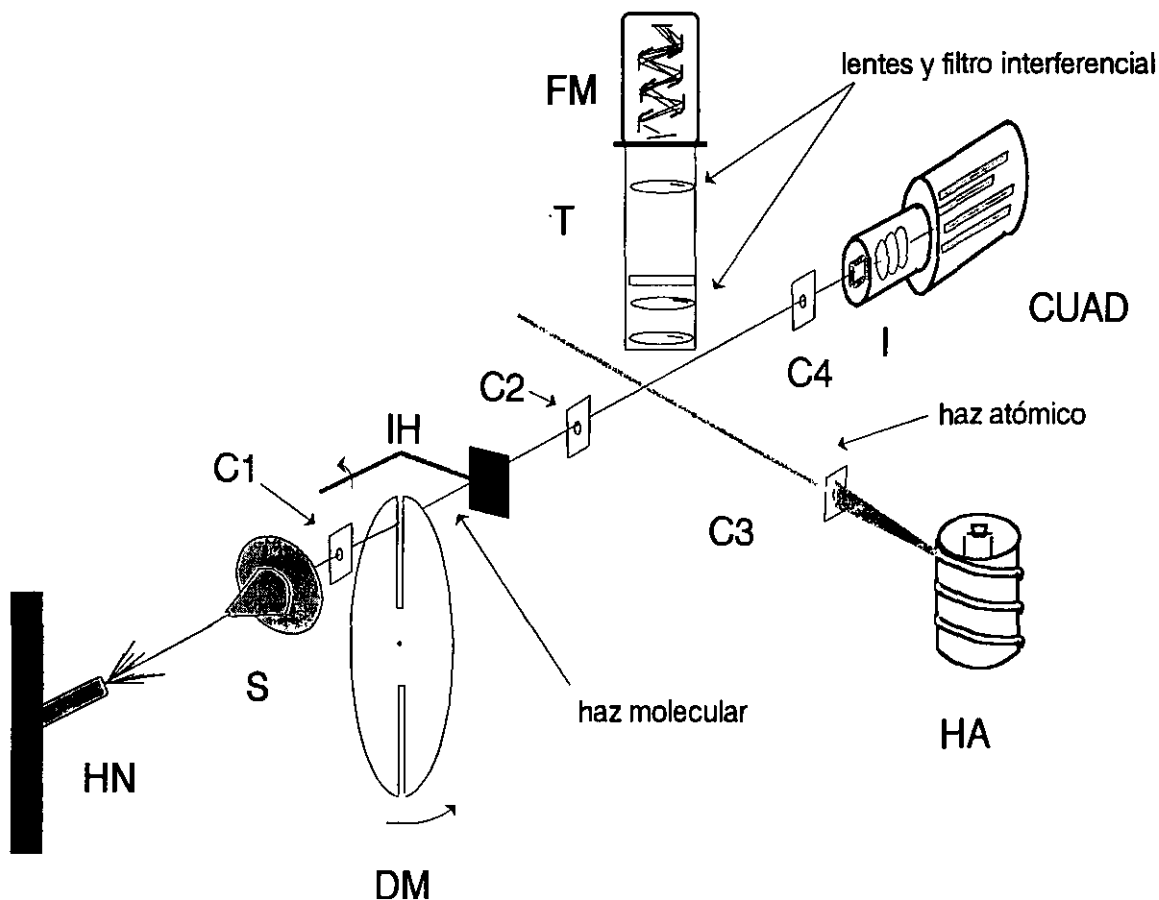


En las figuras 2.3 y 2.4 se muestran esquemas del interior de cada máquina, en los que se ha señalado el camino que siguen los haces. En las dos figuras aparecen los diferentes dispositivos necesarios para la realización de los experimentos, que serán descritos a lo largo de este capítulo.

El vacío en la máquina haz-haz se consigue mediante dos bombas rotatorias (Balzers, mod. DUO 060 A y Leybold-Heraeus mod. D60-A) con velocidad nominal de bombeo de  $60 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  en la zona de 760 a 100 torr, y con tres bombas difusoras de aceite, una por cada cámara, dos de ellas con velocidad de bombeo nominal de  $1000 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$  a  $10^{-3}$  torr (Leybold-Heraeus mod. Leybodiff 1000) y la otra con velocidad nominal de bombeo de  $2200 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$  a partir de  $10^{-3}$  torr (VARIAN mod. VHS-6). La máquina haz-gas se evacua mediante una bomba rotatoria (Leybold-Heraeus mod. D60-A) y una bomba difusora de aceite (VARIAN mod. VHS-6). Las bombas rotatorias están protegidas de agentes corrosivos condensables mediante trampas de  $\text{N}_2$  líquido. Además de este sistema de bombeo mecánico y por difusión, existe en la máquina haz-haz, un sistema de criobombeo mediante un conjunto de trampas de  $\text{N}_2$  líquido, que permiten mejorar sensiblemente el vacío.

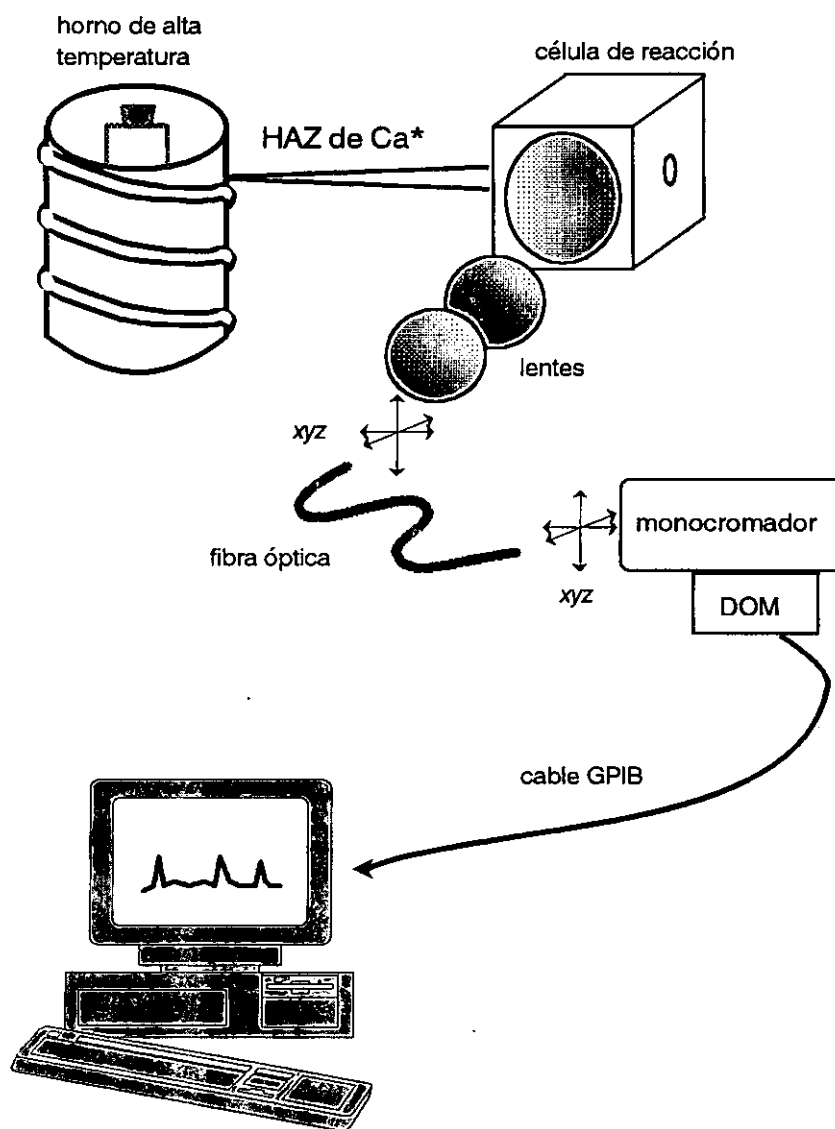
Para medir la presión se utilizan dos clases de manómetros. En la zona de 760 a  $10^{-3}$  torr se emplean manómetros de tipo *Pirani* (Leybold-Heraeus, mod. Thermorac TM 202 y Balzers mod. TPR010), uno por cada bomba rotatoria, basados en la conductividad de un filamento de resistencia constante<sup>93</sup>. En la máquina haz-haz, estos están conectados a un selector de medida (Leybold-Heraeus, mod. SM-16) que permite la lectura de seis puntos. En la máquina haz-gas la cabeza lectora está conectada a una unidad (Balzers mod. TPG300) que permite conocer la presión de diferentes medidores. En la zona de alto vacío se utilizan diferentes medidores en cada máquina. En la máquina haz-haz se utilizan tubos de ionización de tipo *Bayard-Alper* (Leybold-Heraeus mod. IM-20, con cabezas medidoras IR-20), cuyo fundamento físico se basa en la ionización de las moléculas por bombardeo de electrones emitidos por un filamento incandescente<sup>93</sup>. Estos tubos tienen una capacidad de medida en el intervalo de  $10^{-3}$  a  $10^{-9}$  torr y existe un tubo de ionización en cada una de las cámaras.

**Figura 2.3.-** Interior de la máquina (no a escala) donde se realizan los experimentos de cruce de haces moleculares.



- FM: fotomultiplicador  
 T: tubo telescópico  
 Cn: colimadores  
 HN: horno nozzle o tobera  
 S: skimmer o colimador troncocónico  
 DM: disco modulador  
 IH: interruptor de haz  
 HA: horno de alta temperatura  
 I: ionizador  
 CUAD: cuadrupolo

**Figura 2.4.-** Esquema del interior de la cámara haz-gas (no a escala), donde además se indican los diferentes elementos y electrónica utilizados en la detección, siendo DOM el detector óptico multicanal (véase el siguiente apartado 3.2.3).



En la cámara haz-gas se ha instalado un medidor de tipo *Penning* (Balzers mod IKR020) también basado en la ionización de moléculas, conectado a la unidad de control de presión antes mencionada. Esta unidad está provista de un sistema de regulación ajustable, que actúa como dispositivo de seguridad impidiendo el encendido del *Penning*, cuando la presión es elevada y por tanto su saturación.

A modo de resumen, en la tabla 2.1 se recoge la evolución temporal de la presión en el interior de las máquinas durante un experimento típico de cruce de haces.

En las fotografías 2.1 y 2.2 se muestra una vista general de ambas máquinas, en el laboratorio de Haces Moleculares del departamento de Química Física de la Facultad y en el laboratorio de la Unidad de Láseres y Haces Moleculares del Instituto Pluridisciplinar. Se pueden observar parte de los accesorios y electrónica utilizados en los experimentos.

**Tabla 2.1.-** Evolución temporal de la presión en el interior de la máquina durante un experimento de cruce de haces. En los experimentos haz-gas, la presión en la cámara es muy parecida a la de la cámara II de esta tabla, sustituyendo el haz supersónico por la inyección de gas.

OPERACIÓN	TIEMPO	$P_{C-I}$ /torr	$P_{C-II}$ /torr	$P_{C-III}$ /torr
- encendido de rotatorias	0	atmosférica	atmosférica	atmosférica
- encendido de difusoras	10 min.	$2 - 4 \cdot 10^{-2}$	$2 - 4 \cdot 10^{-2}$	$2 - 4 \cdot 10^{-2}$
- llenado trampas N <sub>2</sub> líq.	100 min.	$1 - 2 \cdot 10^{-5}$	$1 - 2 \cdot 10^{-5}$	$1 - 2 \cdot 10^{-5}$
- encendido horno	120 min.	$4 - 5 \cdot 10^{-6}$	$4 - 5 \cdot 10^{-6}$	$4 - 5 \cdot 10^{-6}$
- horno operativo: ~1000 K	150 min.	$4 - 5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
- introducción haz supersónico		$4 - 5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
- fin del experimento	12-16 h	$1 - 3 \cdot 10^{-6}$	$1 - 3 \cdot 10^{-6}$	$1 - 3 \cdot 10^{-6}$

*Fotografía 2.1.- Máquina instalada en el laboratorio de haces moleculares del Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias Químicas, en la que se han llevado a cabo los experimentos de cruce de haces. Junto a la máquina se muestra gran parte de la electrónica y del sistema de bombeo necesarios para la realización de los experimentos.*



*Fotografía 2.2.- Cámara haz-gas instalada en la Unidad de Láseres y Haces Moleculares del Instituto Pluridisciplinar. Asimismo, en la fotografía se distingue la célula de gas y el sistema de detección y de calefacción del horno de alta temperatura.*

## 2.2 TIPOS DE EXPERIMENTOS REALIZADOS

En este trabajo se han llevado a cabo diversos estudios reactivos, todos ellos involucrando los estados metaestables del átomo de Ca, a través de los tipos de experimentos que se enumeran a continuación.

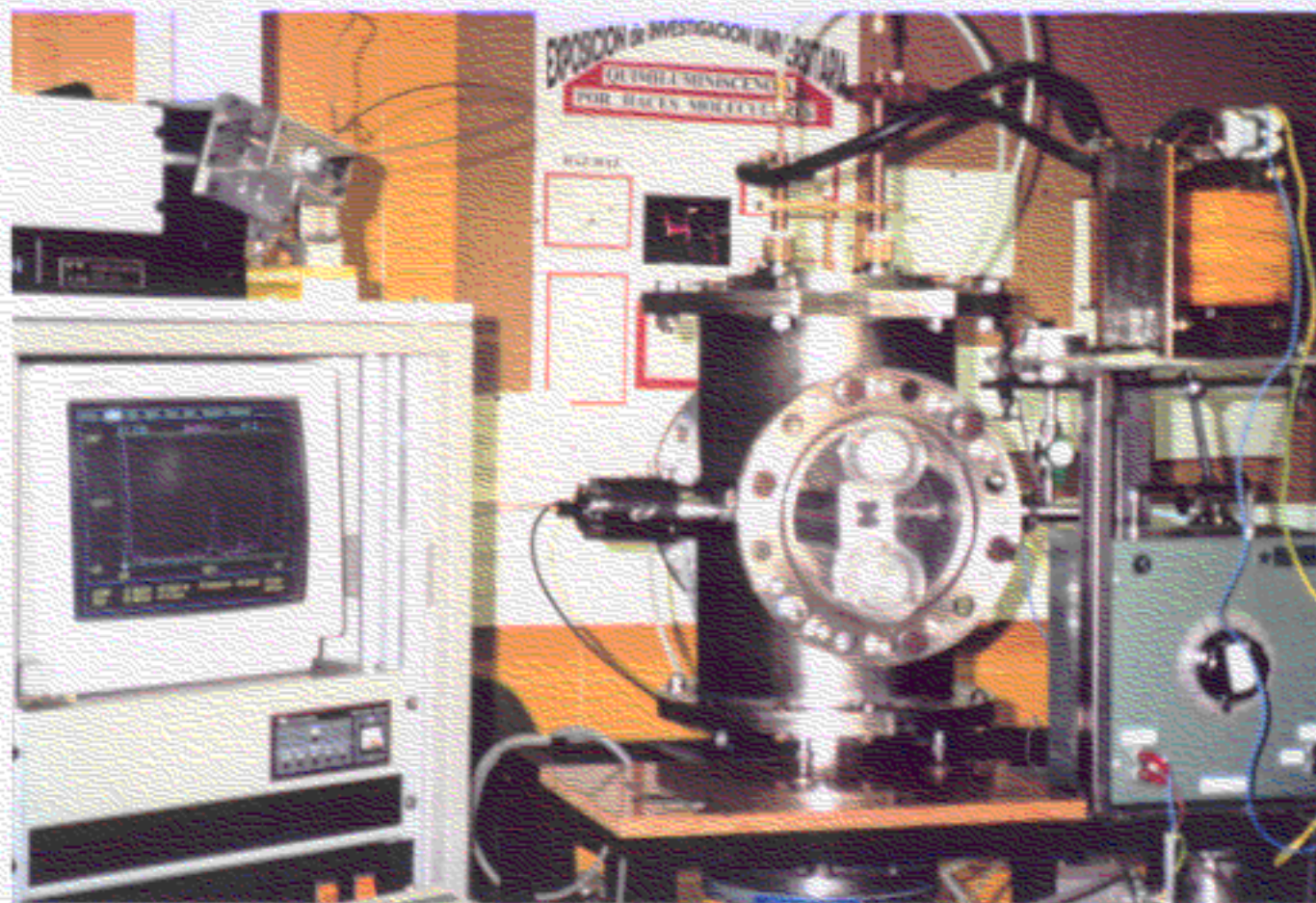
En primer lugar, se llevó a cabo la formación y caracterización de los haces utilizados, para lo cual se determinaron la densidad y la distribución de velocidades del haz efusivo de Ca excitado electrónicamente y del haz supersónico de HBr. Una vez caracterizados los haces reactivos, se procedió a la medida de los productos de reacción quimiluminiscentes en los sistemas:  $\text{Ca}^* + \text{HBr}$ ,  $\text{Ca}^* + \text{RI}$  y  $\text{Ca}^* + \text{ROH}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  y  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ), llevando a cabo los siguientes experimentos:

### 2.2.1 $\text{Ca}^* + \text{HBr}$

- Experimentos haz-gas, para la obtención de las secciones eficaces en valores absolutos de los dos canales quimiluminiscentes  $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr} (\text{A,B}) + \text{H}$  y el alineamiento rotacional de los productos recién formados.
- Experimentos haz-gas de los sistemas  $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HX} \rightarrow \text{CaX} (\text{A, B}) + \text{H}$ , ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ) con mayor resolución espectral para estudiar la distribución energética de los productos de reacción.
- Experimentos haz-haz por la técnica de tiempo de vuelo en cruce de haces moleculares, para la obtención de la función de excitación de los canales  $\text{Ca}(^3\text{P}_1, ^1\text{D}_2) + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr} (\text{A, B}) + \text{H}$ . Estos experimentos se han llevado a cabo a dos ángulos de colisión y con distintos sistemas de detección.

### 2.2.2 $\text{Ca}^* + \text{RI}$

- Experimentos en condiciones haz-gas, del haz de calcio excitado electrónicamente con los ioduros de alquilo:  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  y  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ ; para obtener las secciones de



quimiluminiscencia en unidades absolutas y estudiar la distribución energética en el radical  $\text{Ca}^*$  recién formado.

### 2.2.3 $\text{Ca}^* + \text{ROH}$

- Experimentos haz-gas para determinar la reactividad del mismo haz de especies metaestables con los tres alcoholes de bajo peso molecular:  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  y  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ; a través de las secciones de quimiluminiscencia.

## 2.3 REACTIVOS

### 2.3.1 Haces moleculares supersónicos

#### 2.3.1.1 Formación

Los haces supersónicos utilizados se forman en la cámara C-I de la máquina haz-haz (véase figura 2.1), donde se encuentra el horno de expansión hidrodinámica o tobera (conocido más comúnmente con el nombre inglés de horno *nozzle*). Este consiste en un tubo de vidrio de 6 mm de diámetro con un orificio en uno de sus extremos de 0.15 mm de diámetro. El otro extremo está conectado, a través de una unión recta comercial (CAJON, mod. SS-6-HRCG-4), a un tubo de acero inoxidable que se comunica, mediante otra unión recta comercial (Swagelok, mod. SS-10MO-6-6), con una línea de vidrio situada en el exterior.

La longitud total del tubo, el de vidrio más el de acero, es de 50 cm y está acoplado a una brida de metacrilato en la que además se dispone de un sistema de alineación en el plano  $xy$ , lo que permite optimizar la intensidad del haz durante el experimento. Al atravesar los gases el orificio de salida (de 150 micras) y pasar al interior de la cámara C-I, donde la presión no supera el valor de  $5 \cdot 10^{-4}$  torr, se produce un estrangulamiento del flujo y la expansión hidrodinámica<sup>94-98</sup>.

A 14 mm del orificio de salida del horno, existe un colimador cónico o también denominado *skimmer*, con un agujero de 0.3 mm de diámetro en su vértice.

La misión del *skimmer* es extraer una pequeña fracción de las moléculas procedentes de la expansión y reflejar el resto para que sean bombeadas, es decir, seleccionar aquellas moléculas con mayor grado de axialidad respecto a la dirección del orificio de salida del horno-*skimmer*. En la zona entre el horno y el *skimmer* las moléculas van sufriendo cada vez menos colisiones hasta que éste último es atravesado, pasando el haz a la cámara central, cámara C-II, donde la presión no supera  $5 \cdot 10^{-6}$  torr y donde queda definitivamente formado el haz supersónico.

La presión total en el interior de la tobera puede variarse de forma controlada en el intervalo de unas pocas decenas a varios centenares de torr; para ello, las sustancias que van a ser expandidas se introducen en el horno mediante la línea de vidrio exterior a la máquina y comunicada con ella a través de una tubería de cobre de 8 mm de diámetro. Toda la línea se bombea mediante una bomba rotatoria (Leybold-Heraeus, mod. D2-A) con velocidad nominal de bombeo de  $2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  en el intervalo de presiones de 760 a 100 torr.

En este trabajo se han utilizado haces supersónicos de HBr, para lo cual partimos de una mezcla comercial en  $\text{H}_2$  al 5% (HBr 99.8%, ARGON UN 1048). Debido a que el  $\text{Br}_2$  es reactivo con metales alcalinotérreos en estado metaestable se ha procurado eliminarlo de nuestro sistema. Así, la presencia de  $\text{H}_2$ , como gas transportador, permite minimizar la disociación del HBr, de acuerdo con el equilibrio  $2 \text{ HBr} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{Br}_2$ , en la botella que contiene el gas. Además, la posible existencia de impurezas de  $\text{Br}_2$  en la botella, se condensa en un serpentín intercalado en la línea de vidrio, que permanece a la temperatura aproximada de  $-10^\circ\text{C}$  utilizando una mezcla frigorífica de hielo-agua-NaCl, ( $P_{\text{Br}_2, \text{vapor}}(-10^\circ\text{C}) < 40 \text{ torr}$ )<sup>99</sup>. De este modo, hemos conseguido formar un haz de HBr en el que la cantidad de  $\text{Br}_2$  está por debajo de nuestro nivel de detección.

### ***2.3.1.2 Caracterización: densidad y distribución de velocidades***

Una vez formados los haces, la caracterización de éstos consiste en medir su densidad y distribución de velocidades. Para ambas medidas, se ha utilizado un detector universal que consiste en un ionizador por impacto electrónico (Extranuclear

Laboratories Inc. mod. 091-1) unido a un espectrómetro de masas cuadrupolar (Extranuclear Laboratories Inc. mod. 4-162-8). El detector se encuentra en la cámara C-III, donde llega el haz después de atravesar la cámara central, C-II (figuras 2.1 y 2.3).

Los cables de control de ambos aparatos se conectan a una brida UHV (Extranuclear Laboratories Inc. Flange Mounted Mass Filter) montada a su vez sobre otra mayor que aísla la cámara del exterior. Los cables se conectan a los controles del ionizador (Extranuclear Laboratories Inc. Ionizer Control. mod. 020-2) y del cuadrupolo (Extranuclear Laboratories Inc. Quadrupole Power Supply Model QPS con High Q-Head mod. 012-15). El control del cuadrupolo va conectado a la fuente de alimentación RF/DC (Extranuclear Laboratories Inc. mod. 450) para una corriente máxima de 300 mA. La alimentación eléctrica de todos los sistemas se realiza mediante un transformador-estabilizador de corriente (Extranuclear Laboratories Inc.  $4 \times 115$  V).

Para medir la densidad de estos haces es necesario su modulación debido a la baja señal ( $\sim 10^{-10}$  A) procedente del detector universal. Esta modulación permite mejorar el cociente señal/ruido ya que la señal se amplifica únicamente a la frecuencia de referencia. El sistema de modulación consiste en un disco que gira en el plano perpendicular a la dirección del haz supersónico situado en la cámara central. El disco posee dos tipos de ranuras, estrechas y anchas, intercaladas y enfrentadas entre sí, tal y como se muestra en la figura 2.5. Al girar el disco, las rendijas más anchas producen pulsos de haz cuadrados para la medida de su densidad; mientras que las rendijas estrechas se utilizan para generar la señal de referencia de modulación y para las medidas de distribución de velocidades en el haz.

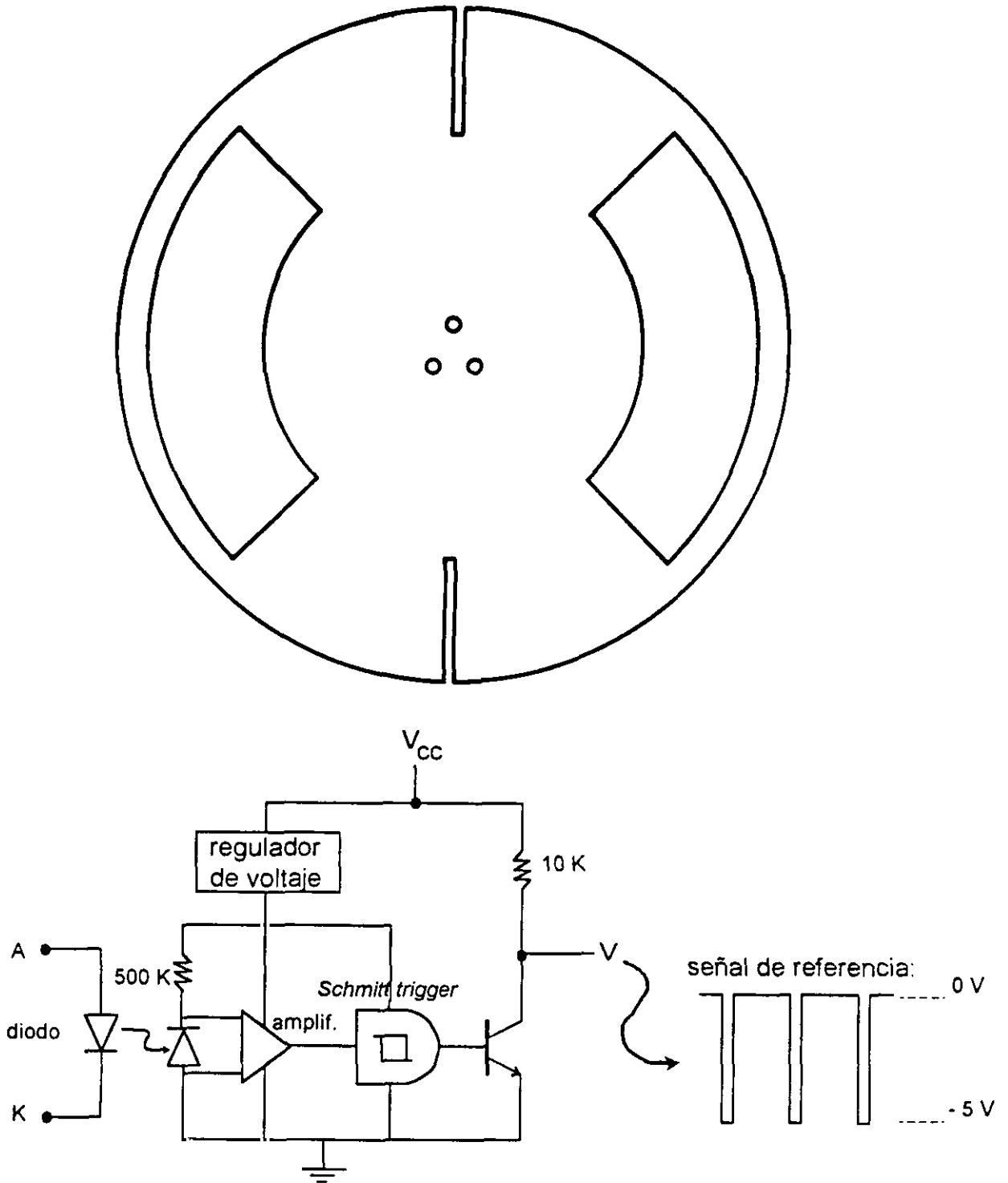
El movimiento del disco se consigue mediante un motor de corriente continua (Maxon DC mod. 2326.934-12.216-200) alimentado por una fuente estabilizada de corriente continua (Lambda mod. LP-520-FM-W) que permite variar la frecuencia de giro entre 0 a 140 Hz. La señal de referencia de la modulación del haz procede de un dispositivo electrónico (RS mod. 304-506) que consiste en un interruptor óptico con

un diodo emisor infrarrojo y un detector que incluye fotodiodo, amplificador, regulador de voltaje, circuito *Schmitt trigger* y salida entre 4.5 y 16 V. En la figura 2.5 se muestra el circuito eléctrico junto al esquema del dispositivo electrónico. Este va acoplado al soporte del disco modulador, de manera que al girar produce una señal de referencia en forma de onda cuadrada (tiempo de subida muy inferior a la anchura del pulso) como aparece en la figura 2.5.

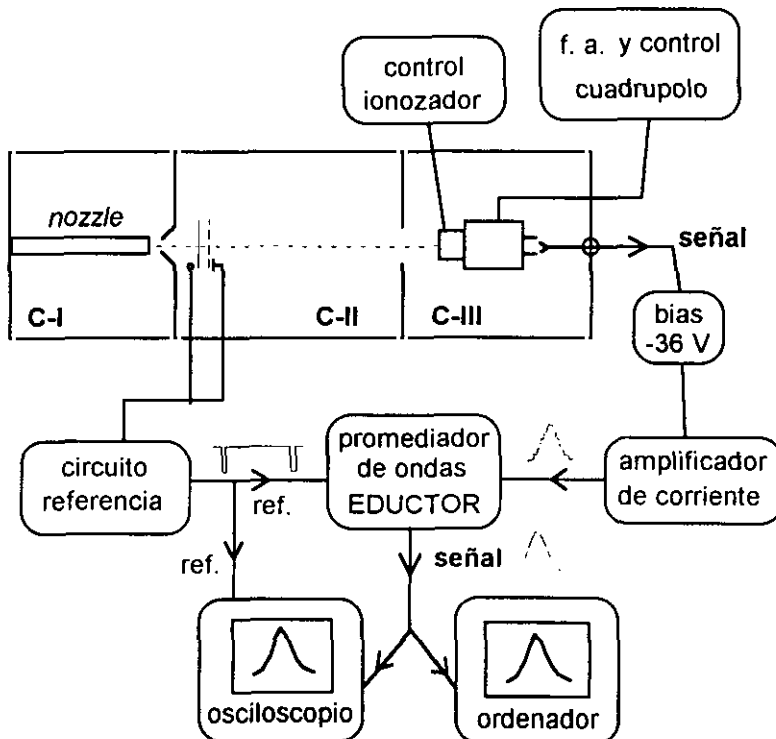
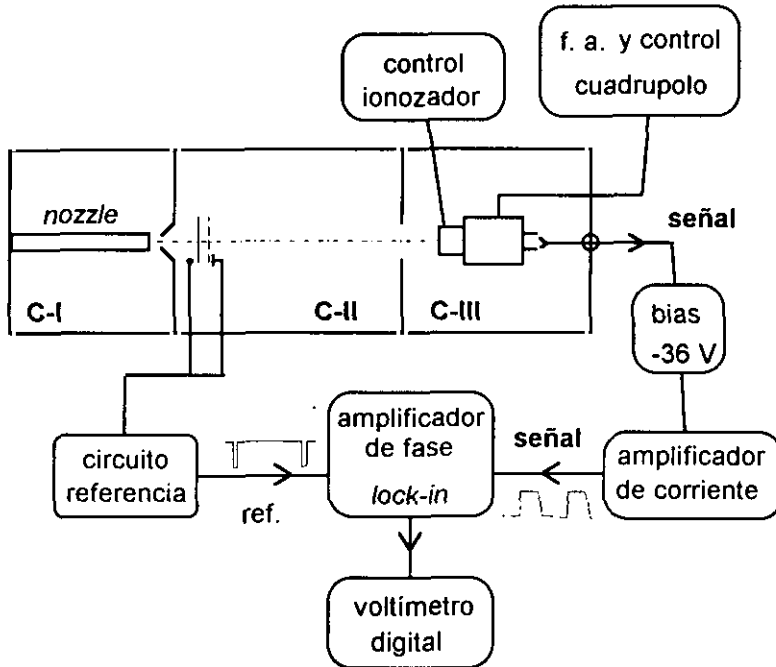
Para medir la densidad del haz, se lleva la señal procedente del cuadrupolo, a través de un bias, a un amplificador de corriente y de este a un amplificador de fase *lock-in*. La referencia se lleva también al amplificador de fase y la señal amplificada se puede leer en un voltímetro. En la figura 2.6, se muestra el esquema electrónico utilizado en este tipo de medidas.

Para obtener la distribución de velocidades en el haz se utiliza la técnica de “tiempo de vuelo”<sup>5,6</sup>, que consiste en medir la distribución temporal de un pulso de moléculas en el haz, que han viajado una distancia conocida: desde el disco modulador, donde se produce el pulso, hasta el detector universal. En este caso se selecciona el pulso de moléculas de unos pocos microsegundos, originado por las ranuras estrechas del disco, que gira en estos experimentos, a la máxima frecuencia con objeto de minimizar la incertidumbre del pulso en la escala temporal. La señal se extrae del cuadrupolo del mismo modo al descrito anteriormente, después del amplificador de corriente se lleva a un promediador de ondas o eductor y de ahí a un osciloscopio. En la figura 2.6 también se puede ver el esquema descrito, en el que la señal del osciloscopio se guarda en un ordenador a través de un convertidor analógico-digital y un programa de adquisición de datos para su posterior análisis y tratamiento.

Figura 2.5.- Esquema del disco modulator del haz supersónico y circuito electrónico integrado en el dispositivo de referencia.



**Figura 2.6.-** Esquema de la electrónica utilizada en la caracterización del haz supersónico. Medida de la densidad en la parte superior y de la distribución de velocidades en la inferior.



## 2.3.2 Haces atómicos excitados electrónicamente

### 2.3.2.1 Formación: Horno de alta temperatura

Los haces excitados electrónicamente se producen en el horno de alta temperatura, diseñado y puesto a punto en nuestro laboratorio<sup>63,64,116</sup>. En la figura 2.7 puede verse un esquema a escala del mismo. Este mismo horno está instalado en las dos máquinas donde se han llevado a cabo los experimentos, en la cámara C-II de la máquina haz-haz para los experimentos de cruce de haces o en la cámara haz-gas.

El horno, que tiene forma cilíndrica, consta de tres elementos principales y concéntricos entre sí: carcasa refrigeradora con elemento radiador, elemento calefactor y crisol. Los tres se hallan eléctricamente aislados mediante arandelas y piezas de material aislante (Dupont, mod. Vespel SP RES5565) requisito indispensable para que pueda producirse la descarga.

La carcasa, más externa, es de cobre y en ella se halla enrollada y soldada una tubería de cobre de 6 mm de diámetro exterior por donde circula el agua de refrigeración. En su interior se encuentra un tubo de acero inoxidable de 100 mm de longitud y 1 mm de espesor, que constituye el elemento radiador e impide que la radiación se disipe hacia el exterior; este elemento se ha omitido del esquema presentado en la figura 2.7 por claridad.

Concéntrico al conjunto carcasa-radiador se encuentra el elemento calefactor, de 175 mm de longitud y 36 mm de diámetro interior, con espesores de 0.15 mm en la parte superior y 0.25 mm en la inferior. Esta diferencia proporciona un gradiente de temperaturas en el crisol, con el que evitamos tener presiones de vapor demasiado altas y un elevado efecto termoiónico en la parte superior del elemento calefactor. La resistencia mecánica a altas temperaturas de este elemento del horno es crucial para la formación de haces de especies metaestables intensos y estables; ya que junto a la corriente de calefacción, el calefactor soporta las descargas eléctricas necesarias para excitar el haz, en los 0.15 mm de espesor que tiene. Por esta razón, en los experimentos que se presentan en esta tesis se ha empezado a utilizar un material con

tal característica para su construcción, como es la aleación de níquel, INCONEL 601<sup>93</sup>. Las aleaciones de níquel se caracterizan, en general, por presentar elevada resistencia a la corrosión y a la oxidación, y en particular, el INCONEL posee además gran resistencia mecánica a altas temperaturas mientras que su mecanización resulta similar a la del acero inoxidable.

El crisol es de acero refractario (Uginox, mod. 30/20 Mo) y está formado por un recipiente de 25 mm de diámetro exterior, 0.5 mm de espesor y 110 mm de longitud, donde se deposita la sustancia que se desea vaporizar. El cierre hermético del recipiente se consigue con un tapón troncocónico del mismo material que encaja perfectamente en la parte superior del mismo. A 27 mm de la parte superior, lleva un orificio de 0.4 mm de diámetro por donde sale el haz. El recipiente está sujeto al resto del horno mediante una varilla roscada M-4 de acero inoxidable en cuyo extremo se halla soldada una arandela de 28 mm de diámetro y 3 mm de espesor, que lo mantiene vertical sobre el eje longitudinal del horno.

El montaje del horno es una de las etapas previas al experimento, en la cual se trata de alinear perfectamente la salida del haz por el orificio del crisol, con los colimadores de los diferentes elementos. Para ello se debe tener en cuenta la temperatura que van a alcanzar cada una de las piezas y por tanto las dilataciones que sufrirán fundamentalmente en la dirección axial del horno. Se trata primero de montar las partes mas externas, la carcasa con el radiador y el calefactor, cuyo colimador es más alargado que los del resto de los elementos, para contemplar su mayor dilatación; y finalmente se coloca el crisol dejando su orificio cercano a la parte inferior de los colimadores para tener en cuenta su dilatación. En los experimentos de cruce de haces, todo el conjunto se alinea con el centro de colisión y en haz-gas con los colimadores de entrada y salida de la célula de reacción que se describirá más adelante.

En la figura 2.7 se pueden ver el resto de los elementos no descritos. Todo el conjunto del horno esta sujeto a dos tuberías de cobre paralelas entre sí, por donde circula el agua de refrigeración y la corriente de calefacción, mediante abrazaderas de

cobre conectadas al calefactor. Estas tuberías están a su vez sujetas a la brida superior de la cámara correspondiente (aisladas de la misma mediante piezas de teflón, para impedir el cortocircuito) y mantienen el horno suspendido en la máquina en posición vertical. Mediante tubo de teflón de 6 mm de diámetro y conectores comerciales (Swagelok, mod. B-6MO-6), estas tuberías se unen a la carcasa, cerrándose así el circuito de refrigeración pero impidiendo el cortocircuito del sistema de calefacción.

La corriente de calefacción que se aplica en las tuberías, procede de un transformador de bajo voltaje y alta intensidad, alimentado por un reostato Variac, con salida regulable entre 0 y 250 V, lo que permite modificar la temperatura del horno al variar el voltaje de calefacción. Con esta disposición, se consigue un horno de alta temperatura de gran capacidad y rápida calefacción, y un crisol con una buena cámara de vapor que impide proyecciones de líquido indeseables en la formación del haz.

La temperatura se mide con un pirómetro óptico (Leeds & Northrup, mod. 8627-6) en el intervalo de 800 a 1300 °C, a través de una ventana de metacrilato que existe en la brida lateral de cierre de la cámara. La lectura se corrige con la emisión del cuerpo negro y con el efecto de la ventana antes referida.

Una vez formado el haz en estado fundamental, se excita con una descarga de bajo voltaje, mediante una fuente de alimentación de corriente continua estabilizada; en los experimentos de cruce de haces utilizamos una fuente construida en nuestro laboratorio<sup>1</sup> (0-100 V y 0-4 A ó 0-50 V y 0-8 A), y en los experimentos haz-gas una fuente comercial (RS mod. IPSO 1603D, 0-60 V y 0-3 A). La descarga se puede establecer entre el crisol y la carcasa o entre éste y el calefactor. El efecto termoiónico anteriormente mencionado inicia la descarga, por sucesivas colisiones entre los átomos de calcio y los electrones emitidos por el elemento calefactor incandescente,

---

<sup>1</sup> La fuente de alimentación ha sido construida por Jorge Castaño Aspas a quien desco agradecer su esfuerzo y el trabajo desempeñado para ello.

estableciéndose una corriente constante a través del haz, que cierra el circuito y excita electrónicamente los átomos en el haz. Con el fin de eliminar los iones que pudieran producirse, el crisol se conecta siempre al polo negativo del circuito de la descarga, cuyo esquema se muestra en la figura 2.8.

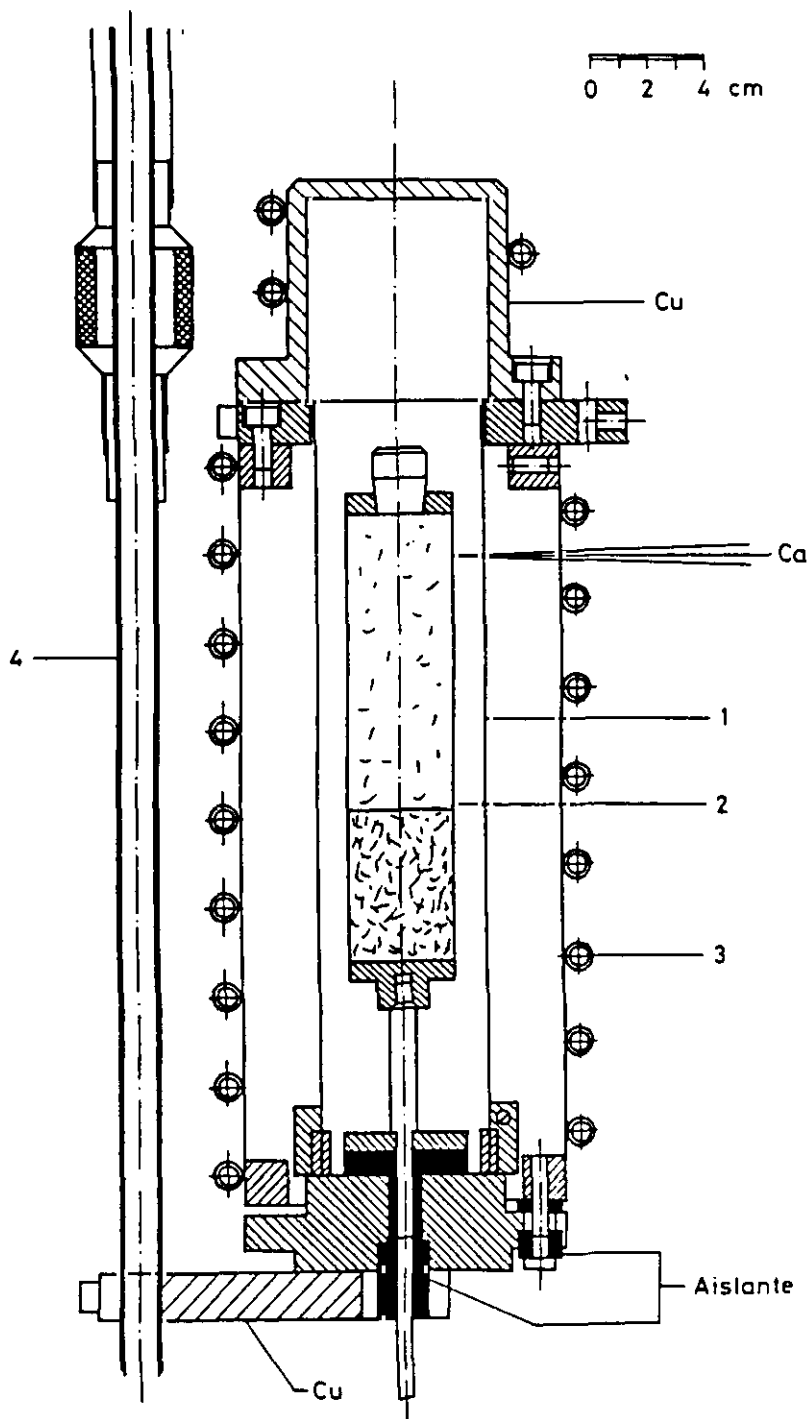
En este trabajo se han utilizado siempre haces atómicos de Ca, excitados a sus dos estados metaestables - con tiempos de vida del orden del ms - mediante las descargas mencionadas. En la tabla 2.2 se recogen los estados metaestables de Ca que viajan en el haz, junto al tiempo de vida, energía respecto del estado fundamental, y coeficientes de Einstein de las transiciones observadas de cada uno:  $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$  y  $^1D_2 \rightarrow ^1S_0$ .

**Tabla 2.2.- Propiedades de los estados metaestables del átomo de calcio<sup>100,101</sup>.**

Configuración, Término	$\tau$ / ms	J	Energía / $\text{cm}^{-1}$	$^2 A_{nm}$ / $\text{s}^{-1}$
		0	15157.910	----
4s( $^2S$ )4p, $^3P_J$	0.34 $\pm$ 0.02	1	15210.067	2895.5
		2	15315.948	----
4s( $^2S$ )3d, $^1D_2$	1.51 $\pm$ 0.13	2	21849.610	40

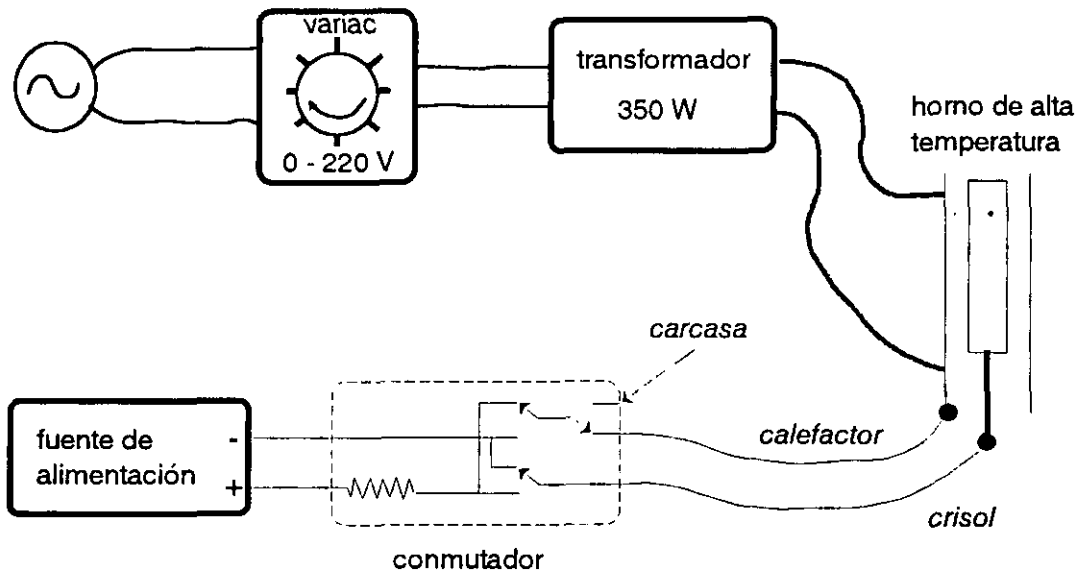
<sup>2</sup>Es bien sabido que el tiempo de vida de una especie excitada electrónicamente se define como el sumatorio:  $\tau = \sum (A_{nm})^{-1}$  sobre todos los posibles procesos de desactivación desde ese estado.

*Figura 2.7.- Esquema a escala del horno de alta temperatura.*



- (1) elemento calefactor
- (2) crisol con la sustancia que se desea evaporar
- (3) carcasa con serpentín de refrigeración
- (4) tuberías de conducción de la corriente de calefacción y el agua de refrigeración

Figura 2.8.- Esquema del circuito de calefacción del horno de alta temperatura y descarga eléctrica para la excitación electrónica del haz de Ca.



### 2.3.2.2 Caracterización: densidad y distribución de velocidades, en la máquina haz-haz

Para medir la densidad de los estados metaestables en el haz de Ca, se mide la intensidad de emisión correspondiente a la transición de cada estado al decaer al fundamental, por las transiciones arriba indicadas centradas en 657.46 y 457.67 nm respectivamente.

La detección se realiza en el centro de dispersión (véase la figura 2.3), mediante un sistema de lentes o telescopio que enfocan la luz que se emite en ese punto y la lleva hasta el detector. En la figura 2.9 se puede ver el esquema del telescopio, formado por tres lentes biconvexas de distancias focales 30 mm, 100 mm y 50 mm, montado sobre la brida superior de la cámara central.

Para seleccionar la longitud de onda de la transición a estudiar se utilizan filtros interferenciales (Melles Griot, mod. 03 FIV 048 para el  $^3P_1$  y 03 FIV 004 para el  $^1D_2$ ) con 40 y 10 nm de anchura a la mitad de altura (FWHM) respectivamente. Los filtros se insertan en el telescopio mediante soportes que se introducen en la zona donde los rayos son más paralelos de acuerdo a las características de los filtros<sup>3</sup>.

Acoplado al telescopio se sitúa el fotomultiplicador (Hamamatsu, mod. R943-02, con zócalo divisor de voltaje Hamamatsu mod. E2380-01) de diez etapas con fotocátodo de GaAs y respuesta espectral plana<sup>4</sup>, en torno al 60% en el intervalo de

---

<sup>3</sup> Un filtro interferencial es equivalente a un etalón *Fabry-Perot* de espesor pequeño<sup>93,102</sup>; es decir, se trata de una lámina de material óptico más o menos delgada, de manera que cuando la luz incide normal a su superficie la transmisión es máxima para espesores iguales a un número entero o semientero de longitudes de onda. Para construir un filtro de banda se superponen varias láminas con diferentes índices de refracción, luego están diseñados para ángulos de incidencia de 90°.

<sup>4</sup> La respuesta espectral, S en A/W, se define como la corriente generada en el fotocátodo partido por la potencia de luz incidente con longitud de onda dada<sup>93,102</sup>. Relacionada con esta magnitud, se

longitudes de onda de 300 a 800 nm. La luz que llega al fotocátodo provoca la emisión de electrones (fotoelectrones) en el interior del tubo, donde se enfocan y se llevan hasta la zona donde se multiplican por emisiones secundarias en diferentes etapas. La corriente amplificada se colecta en el ánodo como señal. El fotomultiplicador se alimenta con una fuente estabilizada de alto voltaje (Stanford, mod. PS350/500 V-25 W)

La señal del fotomultiplicador se lleva al amplificador de corriente y de ahí a un voltímetro para su lectura. El voltaje es proporcional a la densidad de átomos en el estado electrónico de partida, una vez corregido con la respuesta espectral del filtro interferencial, el rendimiento cuántico del fotocátodo y coeficiente de Einstein correspondiente.

Para obtener la distribución de velocidades de los haces se recurre de nuevo a la técnica de "tiempo de vuelo". En este caso, los pulsos de átomos se obtienen mediante descargas pulsadas en el haz, para lo cual se sustituye la fuente de alimentación de corriente continua por un generador de pulsos (Lyons Instrument mod. PG-75 A) que permite variar la anchura de un pulso (50 V de amplitud) de unos pocos a varias decenas de microsegundos. Se mide la evolución de la señal de átomos excitados, procedente del fotomultiplicador, en función del tiempo de llegada al centro de dispersión desde que se dispara el pulso de descarga. Para detectar esta señal se utiliza la técnica de conteo de fotones que consiste en detectar un pulso de voltaje por cada fotón que llega al fotomultiplicador. Para ello el detector debe ser capaz de amplificar la corriente de electrones, que produce el fotón incidente, lo suficiente como para generar un pulso de al menos 2 mV. Es decir, en estos experimentos se trabaja con alimentaciones de hasta 1700 V en el fotomultiplicador

---

define el rendimiento cuántico, QE, como la relación entre los electrones emitidos en el fotocátodo y los fotones incidentes con igual longitud de onda: y en términos de S, se puede expresar como

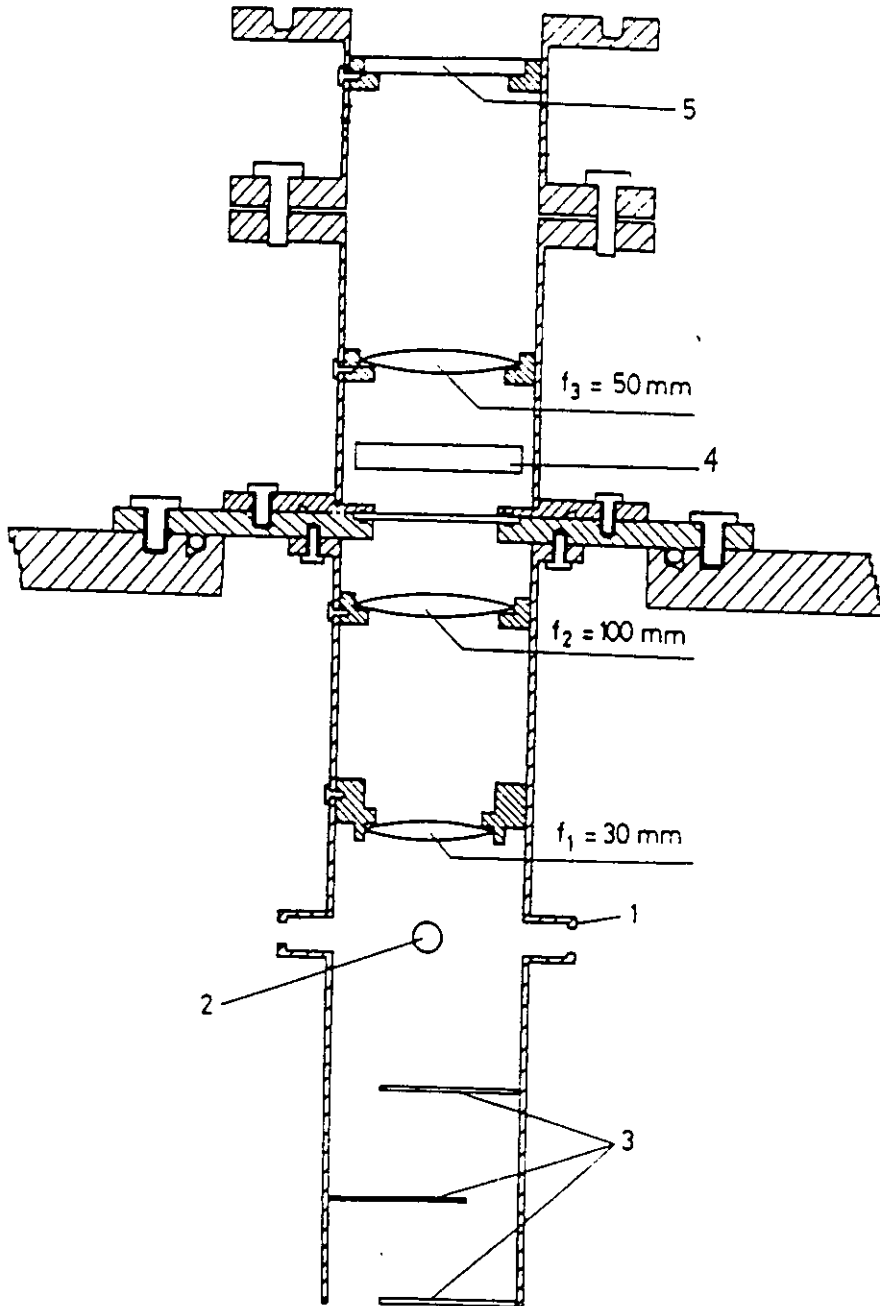
$$QE = \frac{S \cdot 1240}{\lambda} \times 100\%, \text{ donde } S \text{ está en } A/W \text{ y } \lambda \text{ en nanómetros.}$$

para conseguir amplificar a  $10^6$  la corriente que producen los fotones incidentes en el fotocátodo<sup>103</sup>.

La salida del fotomultiplicador pasa por dos amplificadores rápidos de voltaje (Nuclear Enterprises mod. EN 5297-G) y se lleva a un analizador multicanal (Stanford Research Systems mod. SR430) donde se divide toda la onda en intervalos de anchura variable (desde 5 nanosegundos a 10,5 microsegundos) y en cada uno se cuentan los pulsos que superan un valor umbral, discriminador que se puede variar desde -300 mV a +300 mV.

La onda así recogida no queda distorsionada por efecto del amplificador de corriente que se utiliza en las medidas del haz supersónico (efecto que se tendrá en cuenta en el análisis de los resultados, como se verá en el siguiente apéndice I) y puede proporcionar una mayor resolución temporal. Los resultados se guardan en disquete para ser convertidos y analizados posteriormente.

**Figura 2.9.-** Esquema del telescopio instalado en la brida superior de la cámara C-II.



- (1) colimador del haz supersónico.
- (2) colimador del haz atómico de Ca.
- (3) amortiguadores ópticos que impiden el paso de la luz al telescopio pero permiten el bombeo.
- (4) rendija para el soporte de filtros
- (5) polarizador

### 2.3.2.3 Detector Óptico Multicanal. Cámara haz-gas

Los haces atómicos de calcio metaestable formados durante los experimentos haz-gas se detectan mediante un analizador óptico multicanal (EG&G, Princeton Applied Research, OMA-III). Este sistema está constituido por un detector óptico multicanal de 700 fotodiodos de silicio de 0.025 mm de anchura (mod. 1455-700-G) y un módulo de detección (mod. 1462), acoplados a un generador de impulsos (mod. 1303) y a un amplificador de impulsos (mod. 1304). Todo el conjunto se halla acoplado a un monocromador (mod. 1228) de 0.32 m donde se pueden colocar redes de difracción de 147.5 y 1200 líneas/mm. El sistema detector multicanal-amplificador está controlado por ordenador a través de una interfase (mod.1461) y una tarjeta de comunicaciones GPIB (mod. GP488B).

Al llegar los fotones al detector, lo primero que encuentran es un fotocátodo de cuarzo. Los electrones emitidos por éste son acelerados hasta una placa intensificadora que consiste en un conjunto de finos tubos de cristal cuyas paredes son parcialmente conductoras. Los electrones son de nuevo acelerados a través de estos microcanales provocando colisiones con las paredes. En cada colisión se liberan electrones adicionales de modo que los canales actúan de multiplicadores de electrones. Al final de la placa microcanal hay una pantalla de fósforo en la que incide la avalancha de electrones provocando la emisión de fotones; y éstos llegan, a través de un conjunto de fibras ópticas hasta la red de fotodiodos<sup>104</sup>.

La temperatura de trabajo del detector es de -5°C para minimizar la emisión de electrones debida al calentamiento del detector o lo que se denomina “cuentas de oscuridad”. Para evitar que condense vapor de agua en la superficie del detector, éste se purga mediante una corriente de nitrógeno seco que elimina cualquier humedad existente en el aire. Es posible trabajar a temperaturas menores del detector para disminuir aún más la línea base de los espectros, aunque en nuestro caso no conseguimos mejorar así el cociente señal/ruido ya que la luz de la descarga y del horno incandescente introducen el ruido en los espectros, del mismo orden o superior al producido por las “cuentas de oscuridad”.

La eficiencia del intensificador junto a la posibilidad de realizar gran número de promedios o aumentar el tiempo de adquisición, proporcionan a la técnica una gran sensibilidad en la detección de señales luminosas como se comprobará en el capítulo de resultados y análisis.

En la figura 2.4 se muestra la disposición experimental dentro de la cámara de alto vacío, junto al detector y el ordenador que lo controla. Mediante un sistema de lentes: dos lentes de distancias focales 90 y 30 mm, se colecta la luz emitida dentro de la cámara haz-gas, y en concreto, dentro de la célula que se describirá a continuación. Gracias a un posicionador micrométrico *xy* se optimiza la entrada de la luz en una fibra óptica de cuarzo de 1 mm de diámetro (PCS 1000W) cuyo extremo está acoplado a la entrada del monocromador. De este modo, de toda la luz que se colecta en el experimento se selecciona un intervalo espectral centrado en la longitud de onda elegida, y se lleva al detector lineal de 700 fotodiodos, situado a la salida del monocromador.

La principal ventaja de este tipo de analizadores es que permiten medir todo un intervalo de longitudes de onda simultáneamente. De esta forma es posible ver en tiempo real la variación de señales luminosas que pueden estar separadas hasta 300 nm, según la red y el orden de difracción con que trabajemos en el monocromador. En nuestros experimentos, este detector nos ha permitido detectar y controlar simultáneamente la población de ambos estados metaestables del calcio, cuyas emisiones están separadas unos 200 nm aproximadamente.

### 2.3.3 Gas y célula de reacción

En la cámara haz-gas se ha instalado una célula de acero inoxidable a unos 10 centímetros del horno de alta temperatura, como puede verse en la fotografía 2.2 y en la figura 2.4. La célula de reacción es cúbica de 6 cm de lado. Su posición en el interior de la cámara queda fijada mediante un soporte, que permite variar la altura unos pocos milímetros, para optimizar la alineación con el haz de calcio.

El gas entra en la célula a través de un tubo de acero de 6 mm de diámetro exterior soldado a una de sus paredes y en la opuesta hay una ventana de vidrio BK-7 a través de la cual se realizan las medidas de la luz emitida en su interior durante un experimento. En las dos caras paralelas al horno de alta temperatura, se colocan colimadores de 4 mm de diámetros para la entrada y salida del haz de calcio, de manera que la detección del haz excitado electrónicamente se realiza en la dirección perpendicular al haz y a unos 13 cm de la formación de éste.

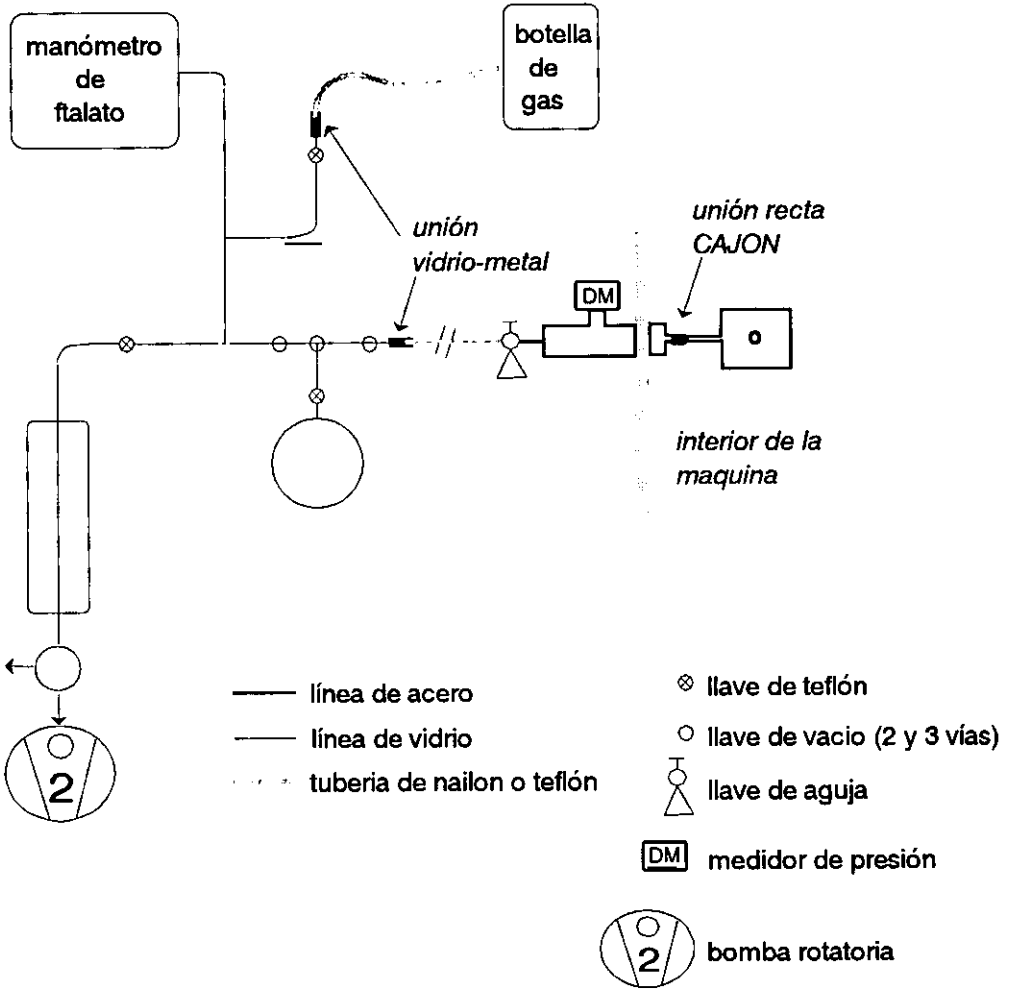
La presión de gas reactivo que hay en la célula se mide mediante un manómetro de capacitancia (Edwards, mod. Barocel 600) con capacidad de medida en el intervalo de 0 a 10 torr, conectado a una unidad de lectura (Edwards, mod. 1500). Este manómetro está acoplado a una línea de acero inoxidable que entra en la cámara de alto vacío a través de un pasamuros comercial, y se une al tubo de la célula mediante una unión recta (CAJON SS-4-UT-6). La entrada de gas en la línea de acero-célula de reacción se controla con una llave de aguja fina (Whitney, mod. SS-22RS6MM) situada entre la línea de acero y una tubería de nailon de 6 mm de diámetro conectada a una línea de vidrio. En la figura 2.10 se puede ver el esquema de la línea de vidrio junto a la de acero y la célula de reacción.

Gracias a esta línea de vidrio se pueden inyectar gases reactivos directamente de la botella que los contiene o desde los matraces con el líquido correspondiente, durante un mismo experimento. La línea posee un manómetro en U de ftalato de dibutilo que nos permite medir en el intervalo de 0 a 70 torr y esta bombeada por una bomba rotatoria (Torricelli-Telstar mod. P-3) con velocidad nominal de bombeo de  $3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  en el intervalo de 760 a 100 torr.

En este trabajo se han utilizado como gases reactivos: HBr diluido en  $\text{H}_2$  al 5%, HCl diluido al 5% en He (HBr 99.8%, ARGON UN 1048 y HCl 99.0%, ARGON UN 1050), alcoholes de bajo peso molecular  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  y *n*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  (metanol y *n*-propanol, purísimo PANREAC pureza mínima 99% y etanol de calidad espectroscopia uv-vis PANREAC, pureza mínima 99.8%) y los ioduros de alquilo  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  y *n*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$  (MERCK,  $\text{CH}_3\text{I}$ : Art. 6064,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ : Art 895 y *n*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ :

Art. 804788). Los dos primeros se han inyectado en la célula de reacción directamente de la botella que los contiene, mientras que los alcoholes y los ioduros de alquilo se han introducido desde los matraces tras desgasificarlos y sin posterior purificación.

Figura 2.10.- Esquema de la línea de vidrio y línea de acero instaladas para la inyección de gases en la célula de reacción.



## 2.4 MEDIDA DE LOS PRODUCTOS QUIMILUMINISCENTES

En este trabajo se han llevado a cabo estudios de sistemas quimiluminiscentes tanto en condiciones de cruce de haces como en haz-gas, donde la energía media de colisión es menor. En el capítulo de resultados veremos como es posible acceder a los estados excitados más bajos de productos partiendo de los reactivos en estado metaestable. Los detectores que se utilizan para los productos quimiluminiscentes son los mismos que nos han permitido detectar y caracterizar los haces atómicos excitados electrónicamente: detectores de luz.

### 2.4.1 Quimiluminiscencia haz-haz

Una vez formados y caracterizados el haz supersónico y el haz atómico de  $\text{Ca}^*$ , se detecta el cruce de ambos, que tiene lugar en el centro de dispersión como se indica en la figura 2.3. Los productos excitados electrónicamente emiten inmediatamente después de formados, ya que los tiempos de vida de los estados implicados en los tránsitos son del orden del nanosegundo<sup>76,77</sup>. Esta emisión es la que detectamos en el centro de colisión aislada de las emisiones atómicas mediante filtros interferenciales apropiados (CORIÓN P10-630-R y P10-610-R) centrados a 630 y 610 nm respectivamente y con anchuras de 10 nm a la mitad de la altura.

Con objeto de optimizar la señal de quimiluminiscencia, se llevan a cabo las primeras medidas modulando el haz supersónico y manteniendo el haz atómico de  $\text{Ca}^*$  continuo para tener mayor sensibilidad en la detección. De esta forma, la señal de quimiluminiscencia o de cruce estará modulada a la misma frecuencia que el haz supersónico. La señal se amplifica siguiendo el mismo esquema que el descrito para medir la densidad del haz supersónico mostrado en la figura 2.6.

Una vez optimizada la señal de cruce o señal de quimiluminiscencia se procede a pulsar la descarga eléctrica dejando el haz supersónico continuo. Ahora el haz pulsado es el de calcio metaestable y por tanto la quimiluminiscencia se detectará a la frecuencia de trabajo del generador de pulsos de descarga.

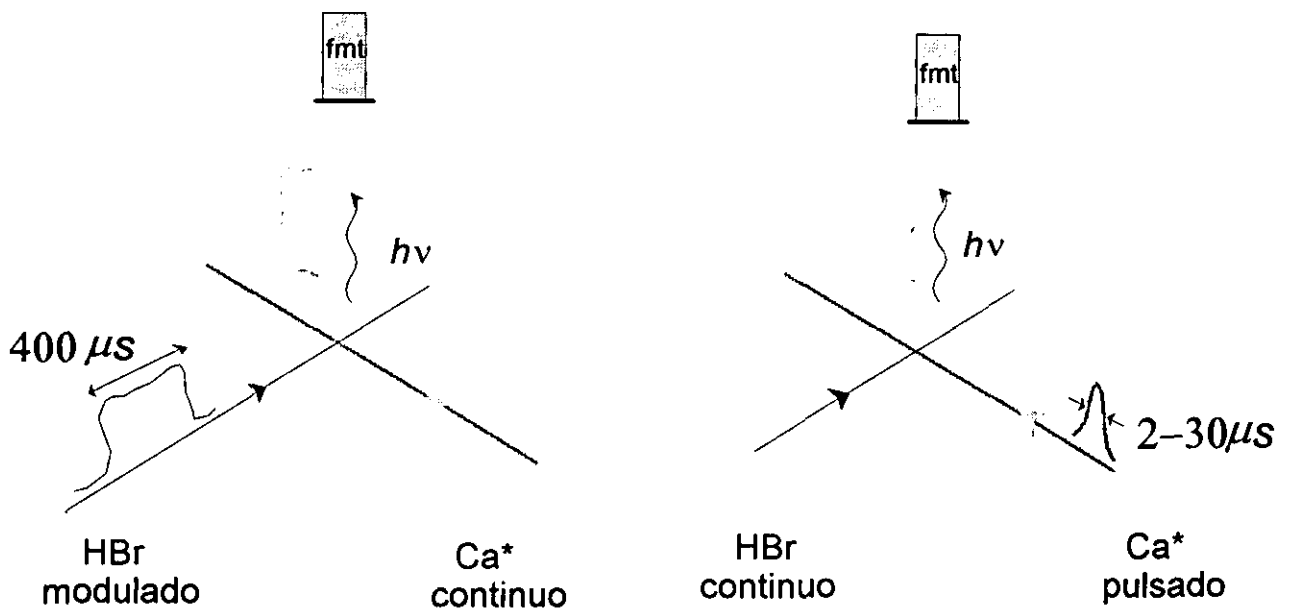
A medida que llegan los átomos de  $\text{Ca}^*$  al centro de dispersión, se cruzan con el haz supersónico continuo. La señal de quimiluminiscencia se recoge en función del tiempo de llegada de los átomos de  $\text{Ca}^*$  al centro de dispersión. La resolución en tiempos del haz de  $\text{Ca}^*$  junto al confinamiento en velocidades del haz supersónico, permiten alcanzar gran resolución en la energía translacional o de colisión de estos experimentos. La señal de quimiluminiscencia procedente del fotomultiplicador se lleva al contador multicanal junto a la referencia y se permite que la señal crezca hasta optimizar el cociente señal/ruido de toda la onda.

En la figura 2.11 se pretende representar gráficamente la forma y el camino de los haces, mientras que en la figura 2.12 se muestran los esquemas electrónicos correspondientes a ambas medidas de quimiluminiscencia.

**Figura 2.11.-** Esquema de medidas durante un experimento de quimiluminiscencia en cruce de haces.

*Izquierda:* medida de la intensidad global de producto quimiluminiscente.

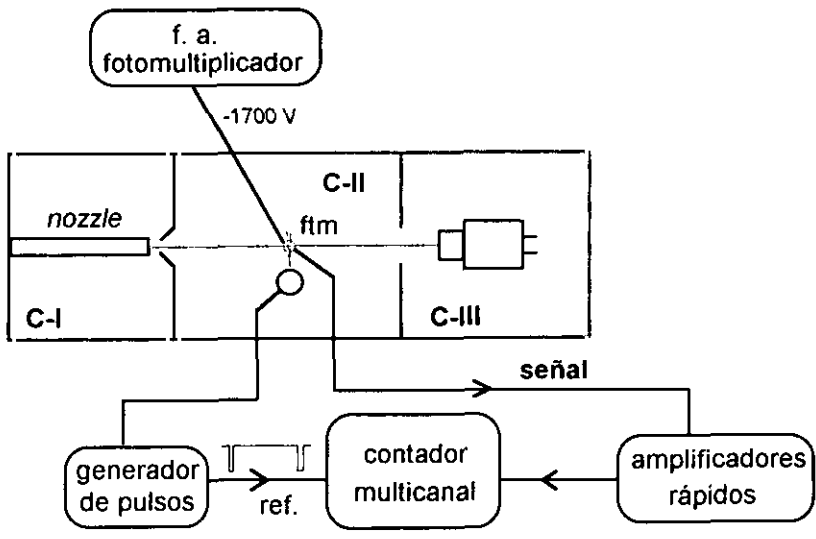
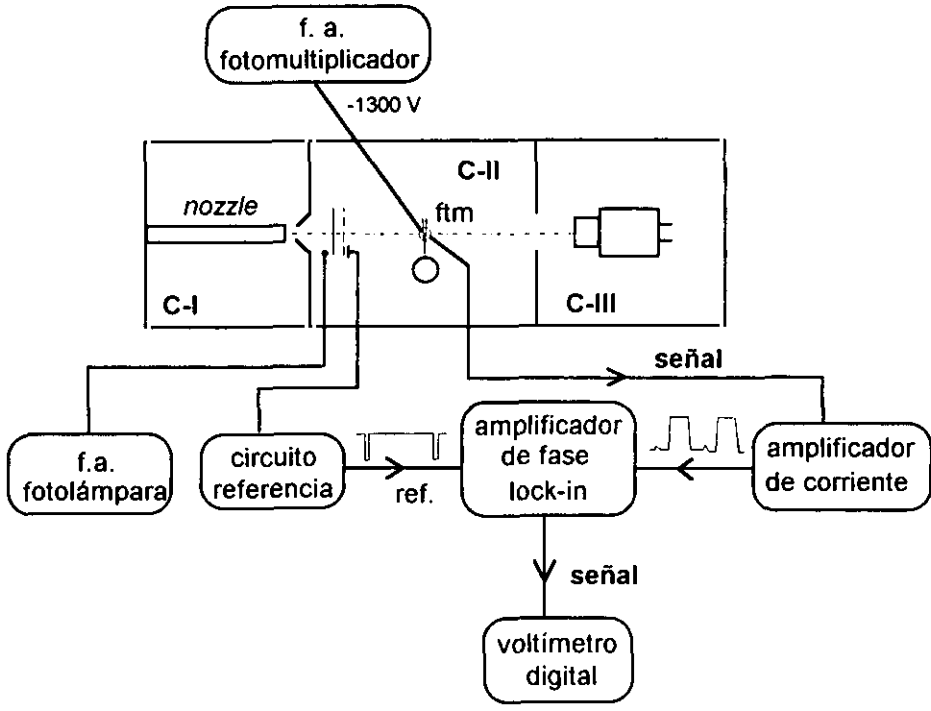
*Derecha:* evolución de la quimiluminiscencia en función del tiempo de vuelo de los átomos de  $\text{Ca}^*$ .



**Figura 2.12.-** Esquemas electrónicos correspondientes a las medidas de quimiluminiscencia en cruce de haces.

Superior: el haz supersónico es modulado y el atómico continuo, luego las señales de quimiluminiscencia aparecen moduladas a la frecuencia de giro del disco modulator.

Inferior: el haz de calcio es pulsado y el supersónico continuo, luego la señal de cruce que se recoge en el fotomultiplicador, es la evolución temporal de la quimiluminiscencia.



### 2.4.2 Quimiluminiscencia haz-gas

En estos experimentos el haz supersónico se sustituye por el gas de la misma especie u otros gases. El haz atómico de  $\text{Ca}^*$  continuo atraviesa la célula de acero que contiene el gas. Ahora las colisiones reactivas pueden tener lugar en un volumen mucho mayor y por lo tanto, las señales de quimiluminiscencia que se pueden detectar son mas intensas.

Una vez formado el haz y optimizada su detección, se introduce el gas reactivo en la célula controlando la presión de entrada mediante una llave de aguja (véase la figura 2.10). Para obtener espectros de quimiluminiscencia con cocientes razonables de señal/ruido es necesario realizar el promedio de varios (entre 10 y 40 espectros) e incluso fijar tiempos de adquisición de hasta 15 segundos para cada uno.

Se han tomado espectros con dos redes de difracción diferentes, de 147.5 y 1200 líneas/mm. Con la primera se han tomado espectros que cubren un intervalo de longitudes de onda de aproximadamente  $\sim 300$  nm para recoger simultáneamente las emisiones de los dos estados metaestables del calcio junto a las bandas quimiluminiscentes. Con la segunda red se han tomado espectros con mayor resolución espectral de las señales de quimiluminiscencia, ya que en este caso el detector sólo recoge un intervalo de unos  $\sim 40$  nm.

Procediendo de forma análoga se toman espectros de quimiluminiscencia polarizada. Para ello se inserta entre las dos lentes del sistema de colección de luz, un polarizador lineal y se varía manualmente la dirección de polarización paralela o perpendicular a la dirección del haz atómico.

## 2.5 DESCRIPCION DE UN EXPERIMENTO

En este apartado se describen simultáneamente las diferentes etapas de un experimento tanto de cruce de haces como haz-gas.

### 2.5.1 Preparación del experimento

La preparación de un experimento de quimiluminiscencia comienza por comprobar los diferentes dispositivos acoplados en el interior de las máquinas de alto vacío: dispositivo de referencia del haz supersónico, motor de giro del disco modulador, conexiones eléctricas, colimadores del haz supersónico, estado de las lentes, etc.

En los experimentos de cruce de haces, es preciso comprobar la alineación del horno de expansión antes de cerrar la máquina a vacío, para facilitar la optimización del haz supersónico durante el experimento. Para ello se utiliza un láser de He-Ne que atraviesa el horno y el *skimmer* junto a todos los colimadores de este haz hasta llegar al detector en la cámara C-III.

En condiciones haz-gas, es importante limpiar la célula de reacción y en concreto, la ventana a través de la que se colecta la luz, además de comprobar su posición en la cámara.

El siguiente paso es el montaje de horno de alta temperatura, tal y como se indicó en el apartado 2.3.3; ya que éste debe desmontarse y limpiarse con cuidado después de cada experimento. Tras finalizar y alinearlos en cada caso, se procede a comprobar la ausencia de fugas en su circuito de refrigeración, para después introducirlo en la cámara correspondiente según el experimento.

Antes de cerrar y sellar las máquinas a vacío, se realizan las conexiones eléctricas necesarias para llevar la descarga desde la fuente de alimentación hasta el horno y se optimiza la alineación del conjunto horno-centro de dispersión u horno-célula de reacción.

La preparación del experimento finaliza haciendo vacío previo de rotatorias, para llegar a  $10^{-2}$  torr y comprobando, una vez más, las fugas en el sistema de refrigeración del horno.

### 2.5.2 Realización del experimento

Después de hacer vacío previo de rotatorias se encienden las bombas difusoras que permiten llegar a presiones del orden de  $10^{-6}$  torr en el interior de las máquinas, según figura en la tabla 2.1.

En los experimentos de cruce de haces, se procede primero a formar el haz supersónico, tal como se describe en la sección 2.3.1. La señal de este haz, que procede del sistema ionizador-cuadrupolo, se optimiza ajustando el posicionador *xy* de la brida que soporta el horno *nozzle* o tobera.

A continuación, se empieza a calentar el horno de alta temperatura, para lo cual se han apagado antes el ionizador y el cuadrupolo; y se conecta la descarga entre el crisol y el calefactor. Cuando el haz de Ca tiene una intensidad adecuada, la descarga se inicia espontáneamente. Una vez iniciada la descarga en el haz es necesario, a menudo, esperar unos minutos e incluso aumentar algo más la temperatura del horno para que se estabilice.

En este punto y en los experimentos haz-gas, se optimiza la señal de ambos estados metaestables mediante el posicionador de la fibra óptica en la que se enfoca la luz emitida en el interior de la célula.

Después de formar y optimizar los reactivos, se procede a detectar la señal de producto tal y como se acaba de detallar en el apartado 2.4., dependiendo del experimento que se trate. Después de realizar las medidas necesarias en cualquiera de los dos esquemas experimentales, se da por finalizado el experimento para proceder a apagar el horno de calcio junto al haz supersónico o a la entrada de gas en la célula. Se esperan unos minutos para que el horno de calcio se enfríe y el vapor de calcio que pueda quedar en la cámara se bombee. A continuación, se apagan las bombas difusoras y se mantienen las rotatorias funcionando, protegidas de gases condensables por las trampas de nitrógeno líquido, hasta que las difusoras alcancen la temperatura ambiente. Antes de apagar las bombas rotatorias las trampas deben extraerse llenas de

aire líquido para evitar que gases corrosivos o condensables contaminen el aceite de éstas.

A menudo es posible llevar a cabo un segundo experimento sin necesidad de abrir la máquina de nuevo, aprovechando el calcio que queda en el horno y la alineación de los haces y siendo de ese modo posible, completar o confirmar resultados del experimento en iguales condiciones.

**CAPITULO TERCERO:  
RESULTADOS Y ANALISIS**

### 3.1 HACES ATÓMICO-MOLECULARES Y ENERGIA MEDIA DE LOS EXPERIMENTOS

En los experimentos que se presentan en este trabajo, se han utilizado dos tipos de haces atómico-moleculares: efusivos y supersónicos. La diferencia entre ambos está en el tipo de flujo que caracteriza el régimen de cada uno: molecular para los efusivos e hidrodinámico para los haces supersónicos.

El flujo se define molecular o hidrodinámico, dependiendo del número de colisiones que sufren las partículas al atravesar el orificio de salida<sup>6</sup>. Mientras que en el flujo molecular las partículas apenas sufren colisiones, en el hidrodinámico las colisiones son frecuentes en el orificio e incluso a lo largo de una cierta distancia una vez pasado éste.

Así, el carácter efusivo o hidrodinámico viene determinado por el número de Knudsen, definido por el cociente:

$$K_n = \frac{\lambda}{D} \quad [1]$$

donde  $\lambda$  representa el recorrido libre medio en el horno y  $D$ , el diámetro del orificio de salida de éste. De acuerdo con el valor de  $K_n$ , se presentan los siguientes casos:

$K_n < 0,1$  ,      flujo hidrodinámico

$0,1 < K_n < 3$  ,      zona de transición

$K_n > 3$  ,      flujo molecular o efusivo

El tipo de régimen determina la intensidad y distribución energética de los haces. En primer lugar, por tanto, se ha llevado a cabo la caracterización de los distintos haces atómico-moleculares utilizados en nuestros experimentos.

### 3.1.1 Haz supersónico - Caracterización del haz de HBr

Los haces supersónicos se producen por expansión hidrodinámica de un gas a través de un pequeño orificio, pasando a una zona de presión mucho más baja<sup>5</sup>.

Para caracterizar el flujo hidrodinámico se define el número de Mach, como el cociente entre la velocidad en la dirección del flujo y la velocidad local del sonido. Esta última es igual a la velocidad con que se propagan las pequeñas perturbaciones de la presión que constituyen las ondas sonoras, y puede expresarse como

$$\alpha = \left( \frac{\gamma P}{\rho} \right)^{1/2} = \left( \frac{2 k T}{m} \right)^{1/2} \quad [2]$$

donde  $\gamma$  es el cociente de calores específicos,  $C_p/C_v$ ,  $\rho$  es la densidad y  $P$  la presión del gas,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura absoluta y  $m$  masa molecular del gas. Luego la velocidad local del sonido es proporcional a la temperatura y por tanto, a la energía cinética *al azar* de las moléculas.

Según esto, el número de Mach determina la relación:

$$M = \frac{v}{\alpha} \propto \frac{E_{\text{cinética}} \text{ en la dirección del flujo}}{E_{\text{cinética}} \text{ al azar}} \quad [3]$$

Las ecuaciones que describen el flujo en este tipo de haces se basan en suponer que la expansión hidrodinámica que sufren las moléculas es isentrópica (adiabática y sin fricción) y monodimensional<sup>105</sup> (las propiedades del fluido son las mismas en la sección transversal a la dirección del flujo). En todo momento, la suma de la entalpía y la energía cinética de las partículas es constante. Luego un aumento de la energía cinética o de la velocidad en la dirección del flujo, irá acompañado necesariamente de una disminución en la entalpía local del gas<sup>6</sup>.

En el horno *nozzle* o tobera, se produce la aceleración de las partículas, que inicialmente poseen velocidades por debajo de la velocidad del sonido  $M < 1$ , al reducirse el área transversal del flujo<sup>106</sup>. Este incremento en la velocidad se traduce en una reducción de su temperatura y por tanto, un valor del número de Mach superior.

El descenso de la temperatura desde  $T_i$  a  $T_f$  que acompaña a la expansión<sup>5</sup>, viene dado en función de  $\gamma$

$$\frac{T_f}{T_i} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2\right)^{-1} \quad [4]$$

El enfriamiento en los grados de libertad, tanto translacionales como internos, puede dar lugar a la formación de dímeros o agregados de van der Waals de orden superior<sup>107,108</sup>.

El gas contenido en el *nozzle* sale a la cámara C-I en condiciones de flujo hidrodinámico y al llegar a la zona de alto vacío, disminuye su densidad y en consecuencia la frecuencia de colisiones, hasta un momento en el que el flujo se transforma en molecular, de modo que a partir de ese instante no se producen choques y la distribución de velocidades obtenida en la expansión no se altera.

En la transición, el colimador cónico *skimmer*, selecciona exclusivamente la parte axial del haz formado que pasa a la cámara C-II, minimizando además la atenuación que podría sufrir el haz por efecto rebote de las partículas en este colimador.

En el caso de una expansión ideal, la velocidad final que se alcanza viene dada también en función de  $\gamma$  como<sup>101</sup>,

$$v = \left[ \frac{2\gamma}{\gamma - 1} \frac{kT}{m} \left(1 - \frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right]^{1/2} \quad [5]$$

donde  $P_0$  y  $P_1$  son las presiones en el interior del horno *nozzle* y en la cámara donde éste se encuentra respectivamente. A las presiones de trabajo típicas (véase la tabla 2.1) el valor del paréntesis queda reducido a la unidad y la expresión de la velocidad terminal se simplifica a la expresión,

$$v = \left[ \frac{2\gamma}{\gamma-1} \frac{kT}{m} \right]^{1/2} \quad [6]$$

De este modo, la velocidad final máxima alcanzada en una expansión hidrodinámica es sensiblemente mayor que la obtenida en un haz térmico o efusivo a la misma temperatura  $T$  del horno,  $(2kT/m)^{1/2}$ . Puesto que la expansión no es perfecta, en la práctica se obtiene una distribución de velocidades centrada en un valor ligeramente inferior al valor ideal dado por la expresión [6], y más o menos estrecha según la bondad de la expansión.

La distribución de velocidades, en densidad, de un haz supersónico se puede expresar como<sup>5</sup>

$$f(v) dv = N \frac{v^2}{\alpha^3} \exp \left[ -\frac{(v - v_{mp})^2}{\alpha^2} \right] dv \quad [7]$$

donde  $N$  es la constante de normalización,  $v_{mp}$  es la velocidad más probable y  $\alpha$  la anchura media de la distribución. Es común caracterizar estas distribuciones a partir de la relación entre la anchura y la velocidad más probable, definida en función del número de Mach mediante la expresión

$$\frac{\alpha}{v_{mp}} = \left( \frac{2}{\gamma} \right)^{1/2} \frac{1}{M} \quad [8]$$

Es decir, cuanto mayor sea el número de Mach de un flujo hidrodinámico, más estrecha será la distribución de velocidades de las moléculas que lo componen. Se dice que un flujo es supersónico cuando  $M > 1$ .

De los conceptos vistos hasta ahora se pueden deducir algunas características propias de la utilización de haces supersónicos como son: baja divergencia angular, por el confinamiento de la velocidad de las moléculas en la dirección axial y posibilidad de alcanzar energías de colisión superiores con poca incertidumbre debida a la dispersión en la velocidad de éste haz<sup>109</sup>.

Además, si se produce la expansión de una mezcla de gases, la velocidad final del flujo podrá variarse entre unos límites amplios (las velocidades de los diferentes gases por separado) dependiendo de la proporción de cada uno en la mezcla. Partiendo de cantidades relativamente pequeñas de la sustancia de elevado peso molecular de la que se desea formar un haz, con cantidades variables de un gas “transportador” inerte y de bajo peso molecular (He, H<sub>2</sub>, etc.) pueden alcanzarse velocidades finales de flujo considerables y por tanto, de la especie que participa en la reacción. A este tipo de haces se les conoce con el nombre de haces “sembrados” o “seeded beams”<sup>5</sup>.

En este caso, la velocidad final de la expansión que debe contemplar la existencia de mas de una especie, viene dada por la expresión<sup>106,110-112</sup>,

$$v = \left[ \frac{2\bar{\gamma} k T}{\bar{\gamma} - 1 \bar{m}} \right]^{1/2} \quad [9]$$

donde  $\bar{\gamma}$  y  $\bar{m}$  representan los valores promedio de  $\gamma$  y  $m$ , definidos como:

$$\bar{\gamma} = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} \gamma_1 + \frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} \gamma_2 \quad \text{y} \quad \bar{m} = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} m_1 + \frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} m_2$$

siendo  $Q_i$ ,  $\gamma_i$  y  $m_i$ , el flujo, el cociente de capacidades caloríficas y la masa molecular de la especie  $i$  en la mezcla.  $Q_i$  es proporcional al producto<sup>110,113</sup>:

$$Q_i \propto P_i m_i^{-1/2} \quad [10]$$

donde  $P_i$  es la presión parcial del componente  $i$  en la mezcla.

La caracterización del haz supersónico de HBr utilizado en los experimentos se ha realizado midiendo su densidad y distribución de velocidades, de la que se han obtenido el número de Mach y la temperatura final de la expansión, a partir de los parámetros de la distribución,  $v_{mp}$  y  $\alpha$ . Para su formación se ha utilizado una mezcla comercial de HBr en H<sub>2</sub> que actúa de gas transportador, tal y como se ha indicado en

el apartado 2.3.1. Así, en las tablas 3.1 se recogen las condiciones de la electrónica utilizada en la detección y caracterización de este haz.

La densidad de estos haces se ha medido en el espectrómetro de masas cuadrupolar siguiendo el esquema descrito en dicho apartado. Ante la imposibilidad de conocer la eficiencia del ionizador por bombardeo electrónico, no se han determinado valores absolutos de densidad sino únicamente se ha caracterizado por un valor relativo, optimizado en cada experimento. En la figura 3.1 se muestra, a modo de ilustración, la señal modulada de este haz procedente del detector. Como vemos, consta de dos partes bien diferenciadas, una ancha para las medidas de densidad y otra estrecha de la que se obtiene la distribución de velocidades.

La distribución de velocidades del HBr en el haz se ha medido mediante la técnica de tiempo de vuelo; es decir, seleccionando el pulso de moléculas más estrecho y recogiendo la evolución temporal de la señal, también en el espectrómetro de masas.

Para obtener los parámetros de la función de distribución [7] del haz de HBr/H<sub>2</sub> es necesario transformar la distribución temporal medida, en una distribución de velocidades. Dicha transformación viene dada por

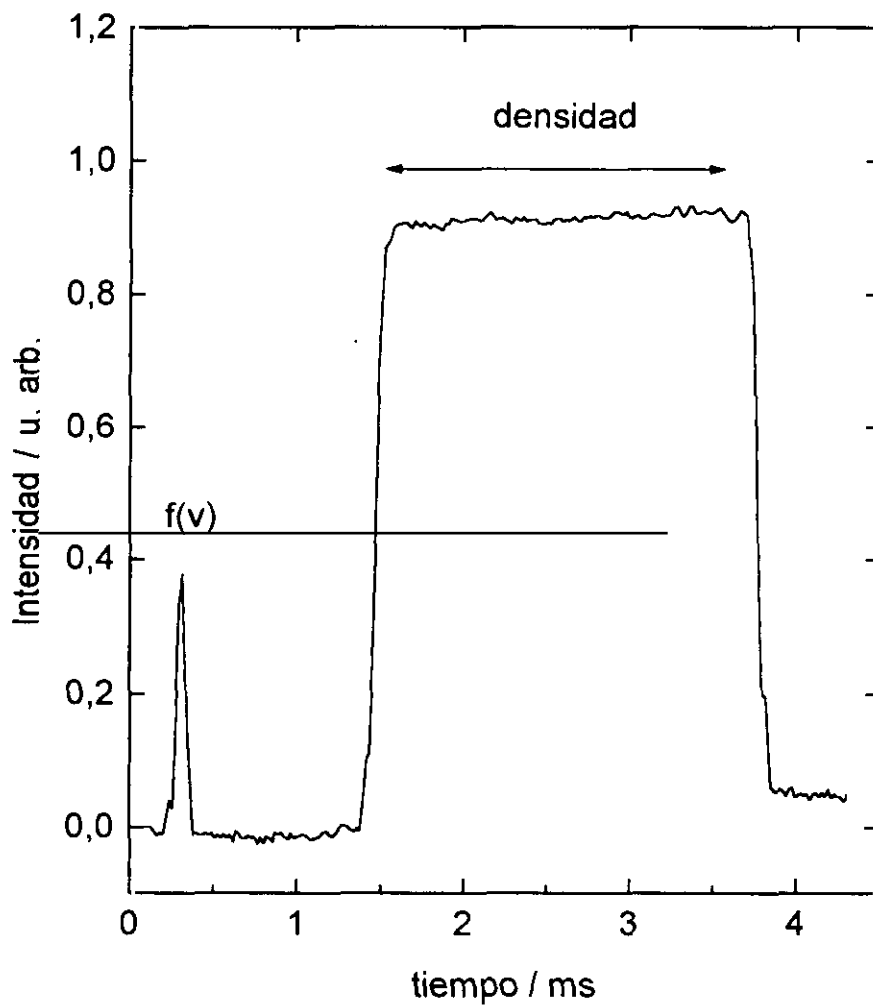
$$g(t) = f(v) |J| \quad [11]$$

donde  $g(t) dt$  es el número de moléculas por unidad de volumen que llegan al detector entre  $t$  y  $t+dt$ ,  $f(v) dv$  el número de moléculas por unidad de volumen, comprendidas entre  $v$  y  $v+dv$  y  $J$  el Jacobiano de la transformación, que tiene la forma

$$J = \frac{dv}{dt} = -\frac{L}{t^2} \quad [12]$$

siendo  $L$  la distancia recorrida por las moléculas desde el punto donde se define el origen de tiempos (donde se sitúa el disco rotatorio) y el detector, distancia de vuelo, y  $t$  el tiempo empleado en recorrer esa distancia.

**Figura 3.1.-** Onda total de modulación del haz supersónico de HBr, donde aparecen el pulso ancho ( $\sim 2$  ms) y el estrecho ( $\sim 60 \mu\text{s}$ ).



**Tablas 3.1.- Condiciones de detección y caracterización del haz supersónico de HBr.** Para ambas medidas: densidad y tiempo de vuelo se utilizan el espectrómetro de masas (ionizador y cuadrupolo) y el amplificador de corriente, la densidad se obtiene además con el amplificador de fase, mientras que la evolución temporal de la señal se optimiza con el promediador de ondas, (véase el apartado 2.3.1).

IONIZADOR		CUADRUPOLO	
Energía de los electrones / eV	31,3	oscilador	variable
Emisión / mA	3,5	zona de frecuencias	3
Energía de los iones / eV	38,7	selector	17,32 (1,25 MHz)
Extractor / V	19,4	calibración masas altas	8,05
Lente 1 / V	+ 3,8	calibración masas bajas	0,0
Lente 2 / V	-271,2	selección manual de masas	4,11
Lente 3 / V	+ 24,2	resolución , $\Delta M$	4,4 , 0

AMPLIFICADOR CORRIENTE	
ganancia / VA <sup>-1</sup>	10 <sup>9</sup>
tiempo de subida / $\mu$ s	10

AMPLIFICADOR DE FASE	
sensibilidad	10 $\times$ 100
constante de tiempo / ms	300
frecuencia de modulación / Hz	124
fase / grados	270

PROMEDIADOR DE ONDAS	
frecuencia / Hz	222
barrido / $\mu$ s	600 - 700
ganancia	10

La transformación [11] no es inmediata, ya que las medidas experimentales están afectadas por una serie de factores que han de tenerse en cuenta en la obtención de la distribución de velocidades. Estos factores se describen en el apéndice I, junto al programa de cálculo utilizado en el análisis de los resultados<sup>63,64,114</sup>. Así, conocidos algunos parámetros experimentales (velocidad de giro del disco modulador, anchura del haz, desfase y tiempo de respuesta electrónico) éste análisis consiste en ajustar las distribuciones temporales medidas, variando los parámetros: velocidad más probable

( $v_{mp}$ ) y anchura ( $\alpha$ ), de la distribución de velocidades (expresión [7]) de las especies en el haz.

En la figura 3.2 se muestra la señal del haz de HBr obtenida en un experimento de tiempo de vuelo, junto al resultado del ajuste. Finalmente, en la tabla 3.2 se recogen los valores obtenidos para algunos de los parámetros más característicos de los haces supersónicos.

**Tabla 3.2.- Características del haz supersónico utilizado en los experimentos.**

$v_{mp} / 10^2 \text{ m s}^{-1}$	14
$\alpha / 10^2 \text{ m s}^{-1}$	1
M	16,7
$v_{\text{terminal}} \text{ (a 300 K)} / 10^2 \text{ m s}^{-1}$	26
$T_r \text{ (} T_i = 300 \text{ K)} / \text{K}$	6
$\gamma \text{ (utilizado)}$	7/5
$\bar{m} / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	2,67

### 3.1.2 Caracterización del haz de Ca metaestable

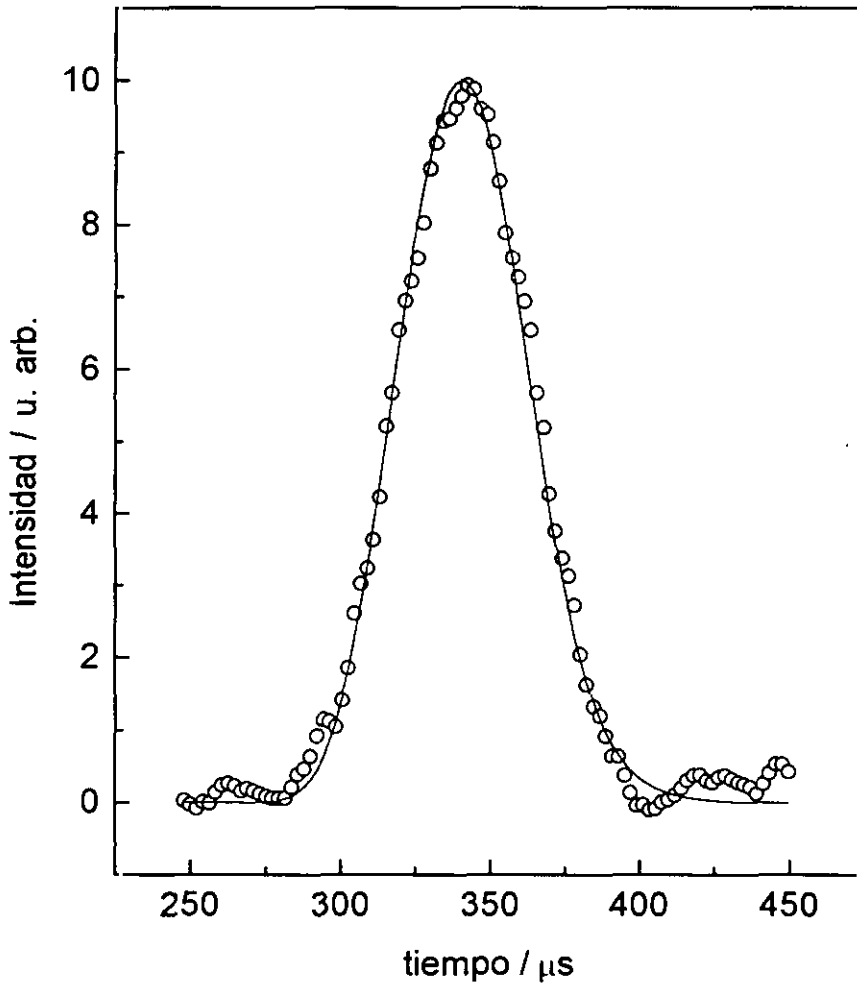
Su formación consiste en permitir que el vapor de una sustancia escape a través de un orificio pequeño hacia el exterior del recipiente que la contiene, donde la presión es mucho más baja. La presión de vapor ha de mantenerse lo suficientemente baja para garantizar régimen molecular en el flujo<sup>6</sup>.

Las características de estos haces se deducen a partir de la teoría cinética de gases. El número de partículas  $N$  que salen por un orificio de área  $A$ , en la unidad de tiempo es igual al número de colisiones con ese área, dado por,

$$N = \frac{1}{4} n \bar{v} A \quad [13]$$

donde  $n$  es la densidad y  $\bar{v}$  la velocidad media de las partículas en el interior de la fuente.

**Figura 3.2.-** Tiempo de vuelo del haz supersónico de HBr. Los puntos abiertos son los resultados experimentales. La línea sólida corresponde al ajuste llevado a cabo con los parámetros que se muestran en la tabla 3.2.



La distribución de velocidades en la fuente o recipiente que contiene el gas, es Maxwelliana, puesto que el orificio de salida es mucho menor a las dimensiones del recipiente y el gas en el interior permanece en equilibrio térmico. Las partículas en el haz, que apenas sufren colisiones al atravesar el orificio de salida del horno (recuérdese que la condición de flujo molecular es  $\lambda > D$ , mencionada al principio de este capítulo) poseerán en principio la misma distribución, dada por

$$f(v) dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{\alpha^3} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv \quad [14]$$

donde  $\alpha$  es la velocidad más probable  $(2kT/m)^{1/2}$ .

Las descargas utilizadas para excitar los átomos de calcio en el haz y poblar sus dos estados metaestables han sido caracterizadas en nuestro laboratorio. Se han identificado las transiciones atómicas permitidas del  $\text{Ca}^1$  que tienen lugar en el interior del horno y son responsables de la luz intensa propia de las descargas eléctricas en átomos alcalinotérreos y en concreto en el haz atómico de calcio<sup>63,64,115</sup>.

La señal correspondiente a cada metaestable, la intensidad de emisión  $I_{M^*}$ , es proporcional a la densidad de átomos de calcio en dicho estado,  $n_{M^*}$ , según la expresión<sup>116,117</sup>:

$$I_{M^*} = \frac{\Omega V}{4\pi} f n_{M^*} A_{nm} F_J \quad [15]$$

donde  $V$  es el volumen de colección,  $\Omega$  el ángulo sólido de detección,  $f$  el factor total de respuesta del sistema de detección (que incluye la respuesta de los filtros interferenciales y del fotocátodo del fotomultiplicador a la longitud de onda correspondiente) y  $A_{nm}$  y  $F_J$  son el coeficiente de Einstein de la transición electrónica correspondiente y el factor de población del estado  $J=1$  en el triplete  $^3P_J$  detectado en el experimento<sup>65</sup>.

En la tabla 3.3 se recogen los valores  $f$  de cada estado metaestable,  $F_J$  del estado  $^3P_J$  y los valores  $V$  y  $\Omega/4\pi$ , junto a las señales correspondientes a un experimento concreto, en el que se indican las condiciones de descarga y temperatura

del horno. Es importante indicar que esta relación de metaestables puede variar con las condiciones de descarga y temperatura del horno, lo que nos permite separar la reactividad de cada estado metaestable en un mismo experimento.

**Tabla 3.3.-** Densidad de átomos en los estados del Ca:  $^3P_J$  y  $^1D_2$  en el haz. Así mismo se presentan los factores y parámetros utilizados, condiciones de descarga y temperatura del horno.

	$^3P_J, F_{J=1} = 0,33$	$^1D_2$
$f$	0,002	0,1
$V / \text{mm}^3$	1,5 ± 0,5	
$\Omega / 4\pi$	0,05	
$n_M / 10^{10} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-3}$	<b>1,3 - 3</b>	<b>0,1 - 0,3</b>
$V_{\text{descarga}} / \text{V}$	40 - 60	
$I_{\text{descarga}} / \text{A}$	0,5 - 1,5	
$T_{\text{horno}} / \text{K}$	1200 - 1400	

La distribución de velocidades en el haz se ha medido utilizando descargas pulsadas, como se indicó en el apartado 2.3.2. Como vimos para el haz supersónico de HBr, la distribución temporal de átomos vendrá afectada de una serie de factores que se tendrán en cuenta en el tratamiento de éstos.

El programa utilizado es muy similar al utilizado para el haz supersónico, como se comprueba en el apéndice I y en el que ahora se incluye el tiempo de vida de cada estado metaestable. La funcionalidad utilizada para el ajuste de los tiempos de vuelo, es de tipo Maxwelliana modificada, equivalente a la vista para el haz supersónico. De esta manera se tiene en cuenta el posible carácter supersónico de la fuente; los parámetros serán por tanto: velocidad más probable y anchura.

Durante el experimento se recogen las señales de tiempo de vuelo de los dos metaestables con pulsos de descarga lo más estrechos posible, a fin de minimizar la

distorsión de la verdadera distribución temporal. En la figura 3.3 se muestran los tiempos de vuelo de los dos estados  $^3P_1$  y  $^1D_2$  correspondientes a pulsos de descarga de 2 y 18  $\mu\text{s}$  de anchura. En ambos casos se han ajustado para obtener las distribuciones de velocidad que se muestran; algo más estrechas y desplazadas a velocidades mayores que la Maxwelliana a la misma temperatura, debido al carácter ligeramente supersónico de la fuente<sup>65</sup>.

### 3.1.3 Energía media de colisión en los experimentos

#### 3.1.3.1 Experimentos haz-gas

En los experimentos haz-gas se han utilizado los siguientes gases reactivos: HBr, ROH y RI (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> y *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>). En todos ellos se ha llevado a cabo la misma caracterización a través de su presión en la célula de reacción.

En los intervalos de presión de trabajo, 0,7 - 4,0 mtorr, se considera comportamiento de gas ideal, y por tanto, la densidad en el interior de la célula vendrá dada por

$$n = \frac{P}{kT} \quad [16]$$

siendo  $P$  la presión de gas,  $T$  la temperatura y  $k$  la constante de Boltzmann. La distribución de velocidades del gas se ha considerado en todos los casos Maxwelliana, caracterizada por la temperatura del gas.

En la figura 3.4 se representan las distribuciones que caracterizan a los tres reactivos: el haz supersónico, el efusivo y el gas utilizado; calculadas con los parámetros que se han obtenido por ajuste de los resultados de tiempo de vuelo o a partir de la temperatura del gas.

La distribución de velocidades en el haz efusivo presenta un máximo sensiblemente mayor y menor anchura a los de la distribución Maxwelliana a la temperatura del horno. Para el gas, con el que se ha trabajado a temperatura ambiente, ambos parámetros tienen valores más bajos.

En la configuración haz-gas, la energía media de colisión y la velocidad relativa vienen dadas por las expresiones<sup>118</sup>:

$$\bar{v}_r = \left( \frac{8 E_\alpha}{\pi \mu} \right)^{1/2} \quad [17]$$

y

$$\bar{E}_{col} = \frac{3}{2} E_\alpha \quad [18]$$

donde  $\mu$  es la masa reducida del sistema:  $\mu = (m_{Ca} \cdot m_{HBr}) / (m_{Ca} + m_{HBr})$  (para Ca + HBr) y  $E_\alpha$  viene dada por la expresión

$$E_\alpha = \frac{1}{2} \mu (\alpha_g^2 + \alpha_{Ca}^2) \quad [19]$$

característica de la distribución de energía translacional relativa en los experimentos haz-gas. Los parámetros  $\alpha$  en la expresión anterior corresponden a las anchuras en las distribuciones de velocidad del gas y del haz de Ca respectivamente.

### 3.1.3.2 Experimentos haz-haz

En los experimentos de tiempo de vuelo en cruce de haces, se mide la intensidad de producto en función del tiempo de llegada de los átomos de calcio. De esta manera, la velocidad relativa media a cada tiempo vendrá dada por la expresión:

$$\bar{v}_r(t) = \frac{\int v_r(v_{HBr}, v_{Ca}(t)) \cdot f_{hs}(v_{HBr}) \cdot dv_{HBr}}{\int f_{hs}(v_{HBr}) \cdot dv_{HBr}} \quad [20]$$

donde  $f_{hs}(v_{HBr})$  es la función de distribución de velocidades del haz supersónico y  $v_r(v_{HBr}, v_{Ca}(t))$  viene dada por la expresión,

$$v_r(t) = \left( v_{HBr}^2 + v_{Ca}^2(t) - 2 v_{HBr} v_{Ca}(t) \cos\theta \right)^{1/2} \quad [21]$$

siendo  $\theta$  es el ángulo formado por los dos haces.

Se han llevado a cabo experimentos a dos ángulos de cruce: 60° y 90°, a fin de fijar así diferentes valores de  $\bar{v}_r$  para un mismo tiempo y por tanto, variar la energía de colisión en diferentes intervalos. En las figuras 3.5 se representan las energías medias de colisión,  $\bar{E}_{col}(t)$ , a cada ángulo de cruce:

$$\bar{E}_{col}(t) = \frac{1}{2} \mu \bar{v}_r^2(t) \quad [22]$$

en función del tiempo de llegada,  $t$ , de los átomos de calcio al centro de dispersión en los experimentos de tiempo de vuelo. Dependiendo de que la detección se lleve a cabo con el analizador de ondas-eductor o el contador multicanal, los tiempos corresponderán a valores ligeramente diferentes de  $\bar{E}_{col}(t)$ , ya que en cada caso habrá un tiempo de respuesta electrónico (factor que distorsiona las señales, referido en el apéndice I). Así, en las figuras 3.5 se muestran los intervalos de  $\bar{E}_{col}(t)$  que resultan en las dos situaciones.

En estos experimentos de tiempo de vuelo, mediante los que se determinan funciones de excitación de sistemas reactivos, un aspecto fundamental es conocer la resolución energética de la técnica experimental. Siguiendo los estudios de Tabayashi *et al.*<sup>119</sup> y Verdasco *et al.*<sup>63,69(a)</sup>, puede demostrarse que la resolución en la energía de colisión  $\Sigma E_{col}$  (varianza) viene dada por<sup>120</sup>

$$\begin{aligned} [\Sigma E_{col}]^2 = & \left( \frac{\delta E_{col}}{\delta t} \right)^2 (\Sigma t)^2 + \left( \frac{\delta E_{col}}{\delta t} \right)^2 (\Sigma t)^2 + \\ & + \left( \frac{\delta E_{col}}{\delta v_{hs}} \right)^2 (\Sigma v_{hs})^2 + \left( \frac{\delta E_{col}}{\delta \theta} \right)^2 (\Sigma \theta)^2 \end{aligned} \quad [23]$$

donde  $l$  es la longitud recorrida por los átomos de Ca\*.

Así, las dimensiones de la zona de interacción de los haces,  $\Delta l$ , la anchura del pulso de descarga,  $\Delta t_p$  y de la detección  $\Delta t_e$ , la anchura de la distribución de velocidades del haz supersónico  $\Delta v_{hs}$ , y la dispersión angular de los haces en el volumen de colección,  $\Delta \theta$ , constituyen las fuentes de incertidumbre. Utilizando las

anchuras FWHM (*Full Width at Half Maximum*) para todos los factores, las varianzas de los distintos componentes pueden expresarse según

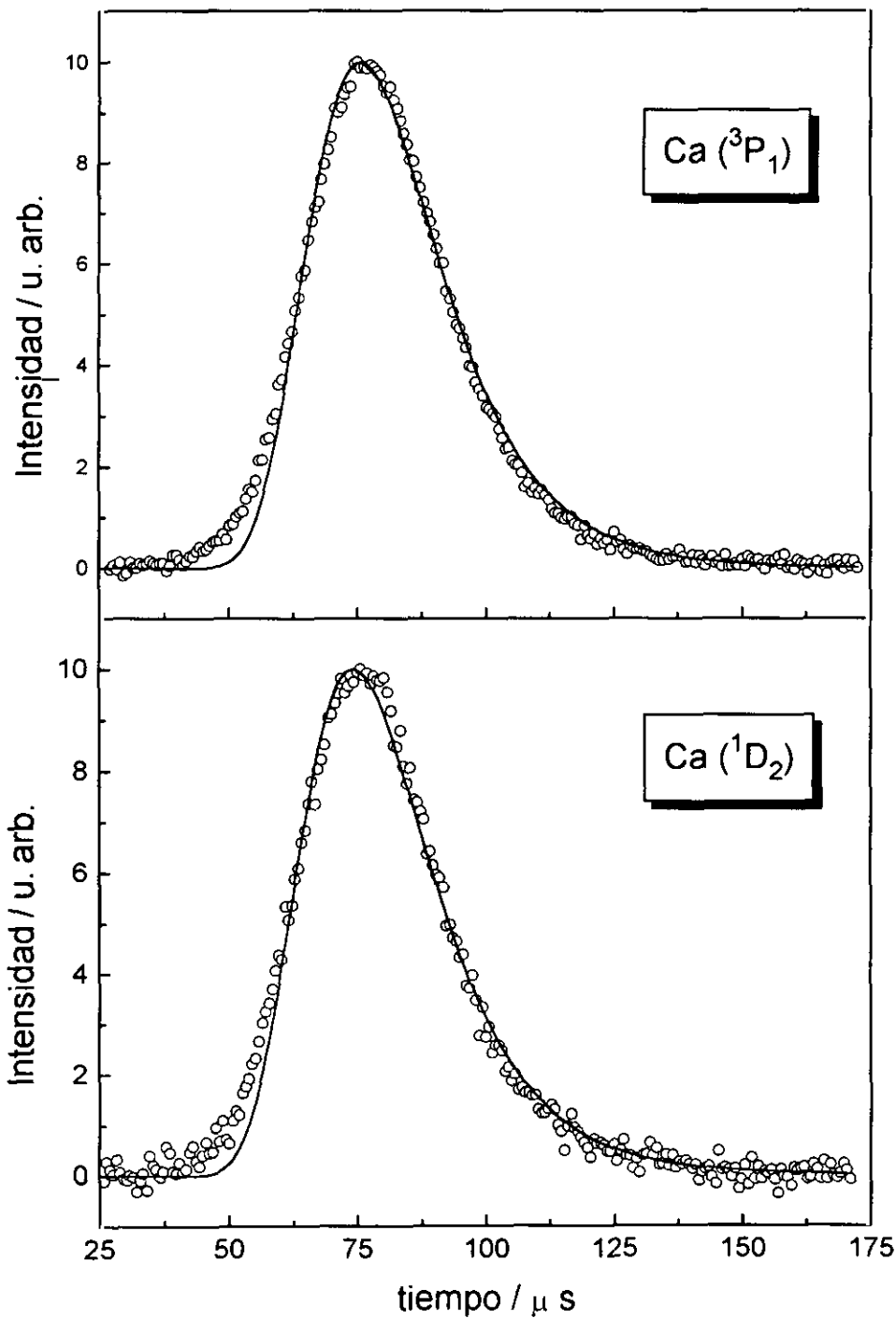
$$\begin{aligned} \left( \frac{\delta E_{col}}{\delta l} \right) \Sigma l &= \left( \frac{\mu \cdot v_{Ca}}{t} \right) \left( \frac{\Delta l}{2} \right) \\ \left( \frac{\delta E_{col}}{\delta t} \right) \Sigma t &= \left( \frac{\mu \cdot v_{Ca}^2}{t} \right) \left\{ \left( \frac{\Delta t_e}{2} \right)^2 + \left( \frac{\Delta t_p}{2} \right)^2 \right\}^{1/2} \\ \left( \frac{\delta E_{col}}{\delta v_{hs}} \right) \Sigma (v_{hs}) &= \mu \cdot v_{hs} \left( \frac{\Delta v_{hs}}{2} \right) \\ \left( \frac{\delta E_{col}}{\delta \theta} \right) \Sigma \theta &= \mu \cdot v_{Ca} \cdot \bar{v}_{hs} \left( \frac{\Delta \theta}{2} \right) \end{aligned} \quad [24]$$

La resolución en la energía de colisión así definida representa una anchura HWHM (*Half Width at Half Maximum*) en el espacio de energías de colisión.  $\Sigma E_{col}$  es función del tiempo de vuelo,  $t$ , y por tanto de la energía de colisión. En la figura 3.6 se muestra la resolución energética de los experimentos a los ángulos de cruce de  $60^\circ$  y  $90^\circ$  utilizados y para los diferentes pulsos de descarga con los que se ha podido medir a  $60^\circ$ .

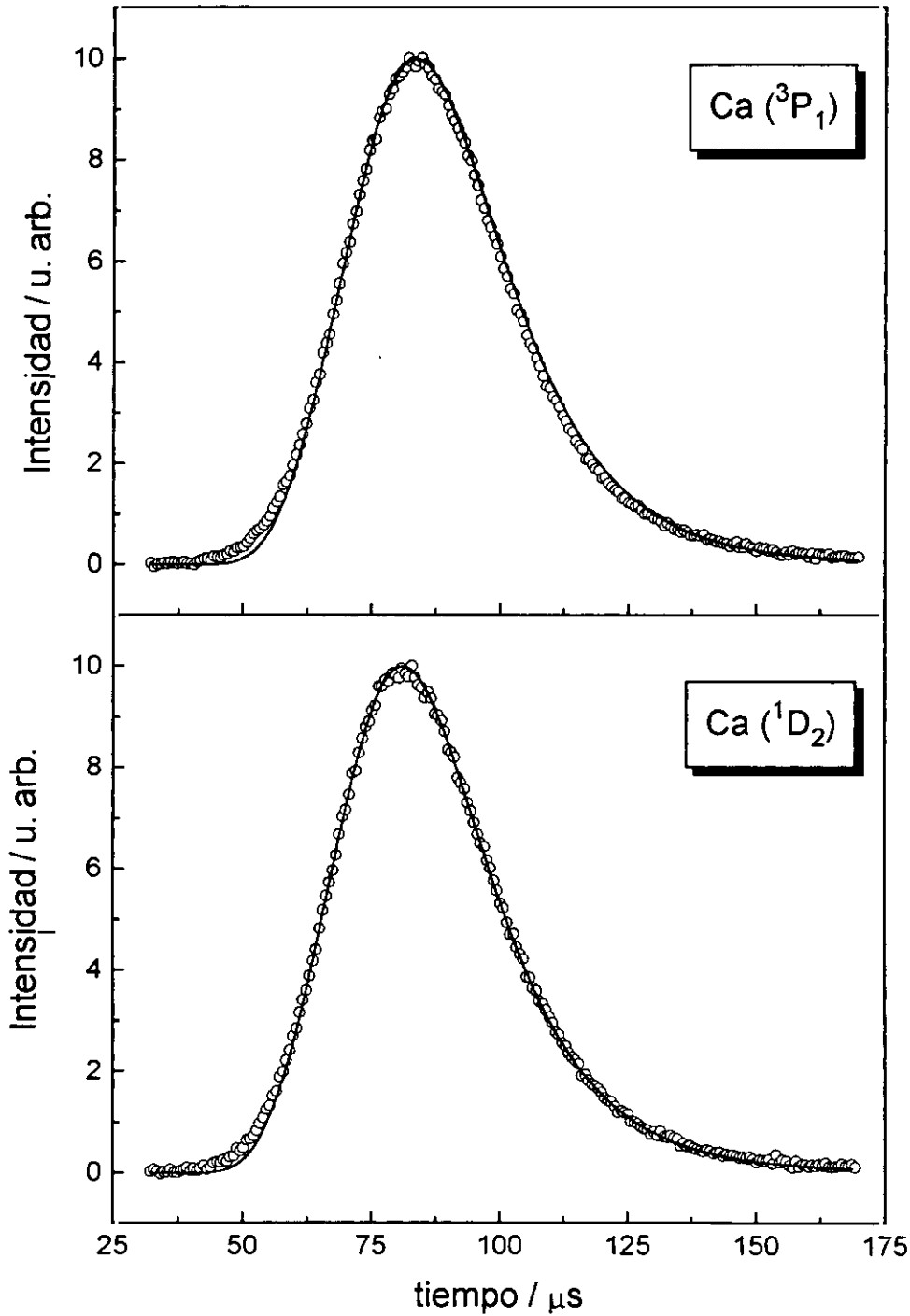
Se muestran los intervalos de  $\bar{E}_{col}(t)$ , ligeramente diferentes, que cubren los experimentos en los que se realiza la detección mediante el analizador de ondas o el contador multicanal.

Figura 3.3.(a).- Tiempos de vuelo de los dos estados metaestables medidos con pulsos de descarga de  $2 \mu\text{s}$ . Los puntos son la señal correspondiente y la línea sólida es el ajuste de los mismos con los siguientes parámetros.

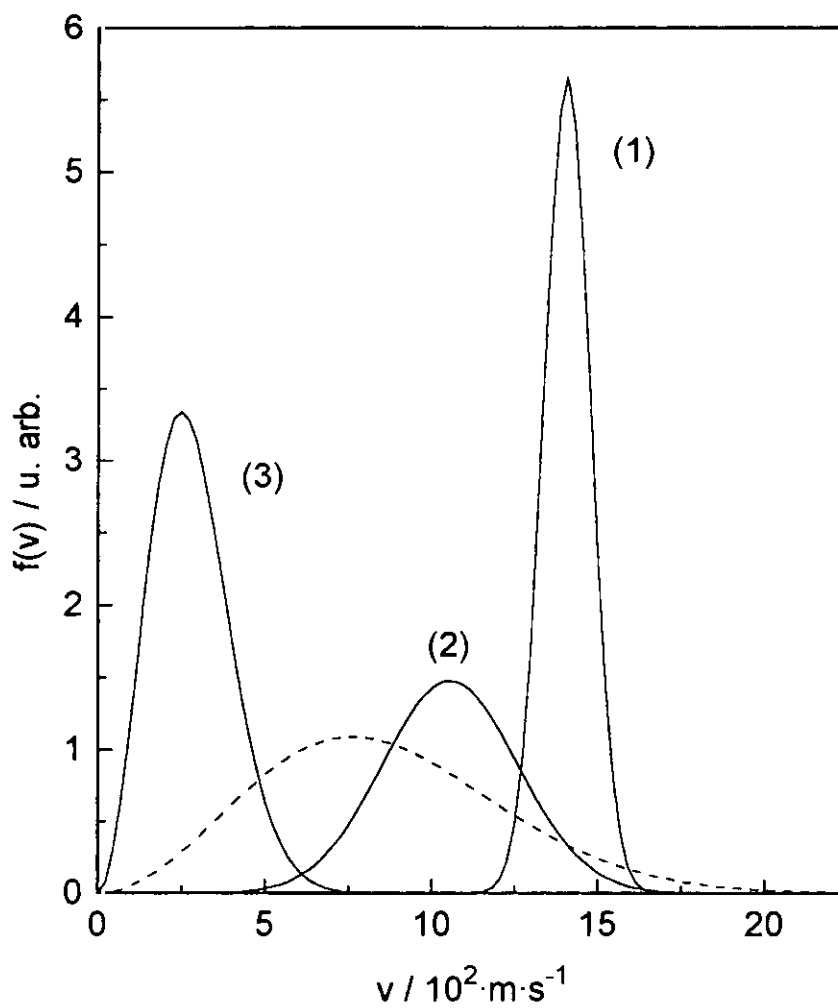
	$v_{mp} / 10^2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\alpha / 10^2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
$\text{Ca}(^3\text{P}_1)$	9,7	3,0
$\text{Ca}(^1\text{D}_2)$	9,2	3,0



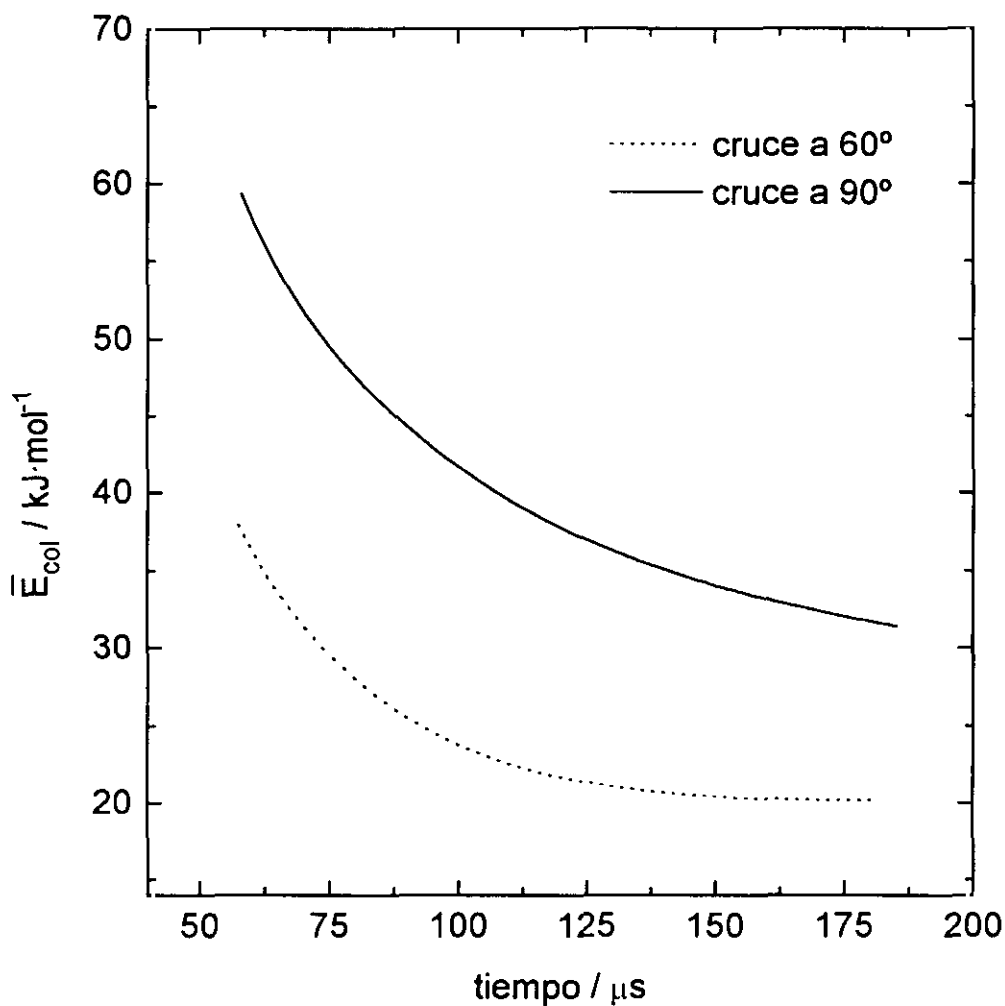
**Figura 3.3.(b).**- Tiempos de vuelo de los dos estados metaestables medidos con pulsos de descarga de  $18 \mu\text{s}$ . Los puntos son la señal correspondiente y la línea sólida es el ajuste de los mismos con los parámetros mostrados en la tabla anterior.



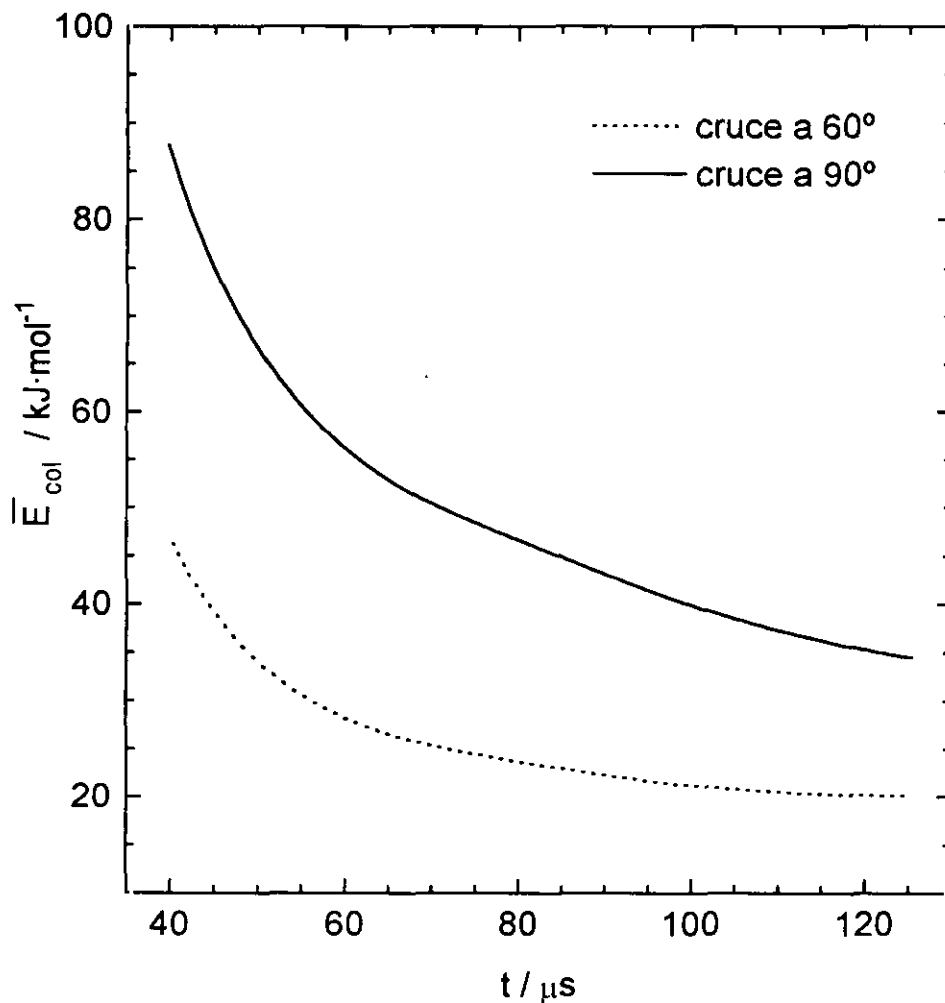
**Figura 3.4.-** Distribuciones de velocidad normalizadas a 1 en el área, correspondientes a los haces: (1) supersónico de HBr/H<sub>2</sub>, (2) atómico de Ca\* y Maxwelliana a la temperatura del horno (línea a trazos) y (3) gas reactivo HBr a 300 K.



**Figura 3.5.(a).**- Energía de colisión media en los experimentos de cruce, correspondiente a los tiempos de llegada de los átomos de  $\text{Ca}^*$  para los dos ángulos de cruce a los que se han llevado a cabo las medidas de quimiluminiscencia. Sistema de detección utilizado: analizador de ondas o eductor.

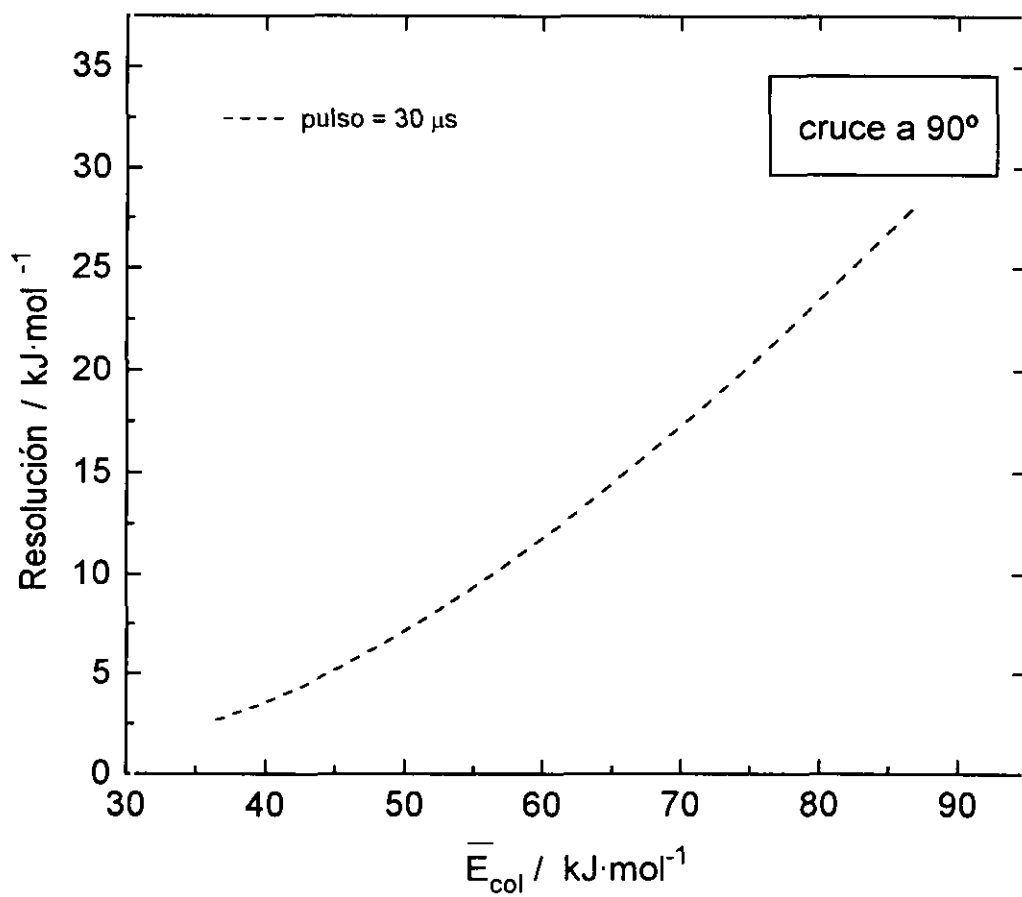
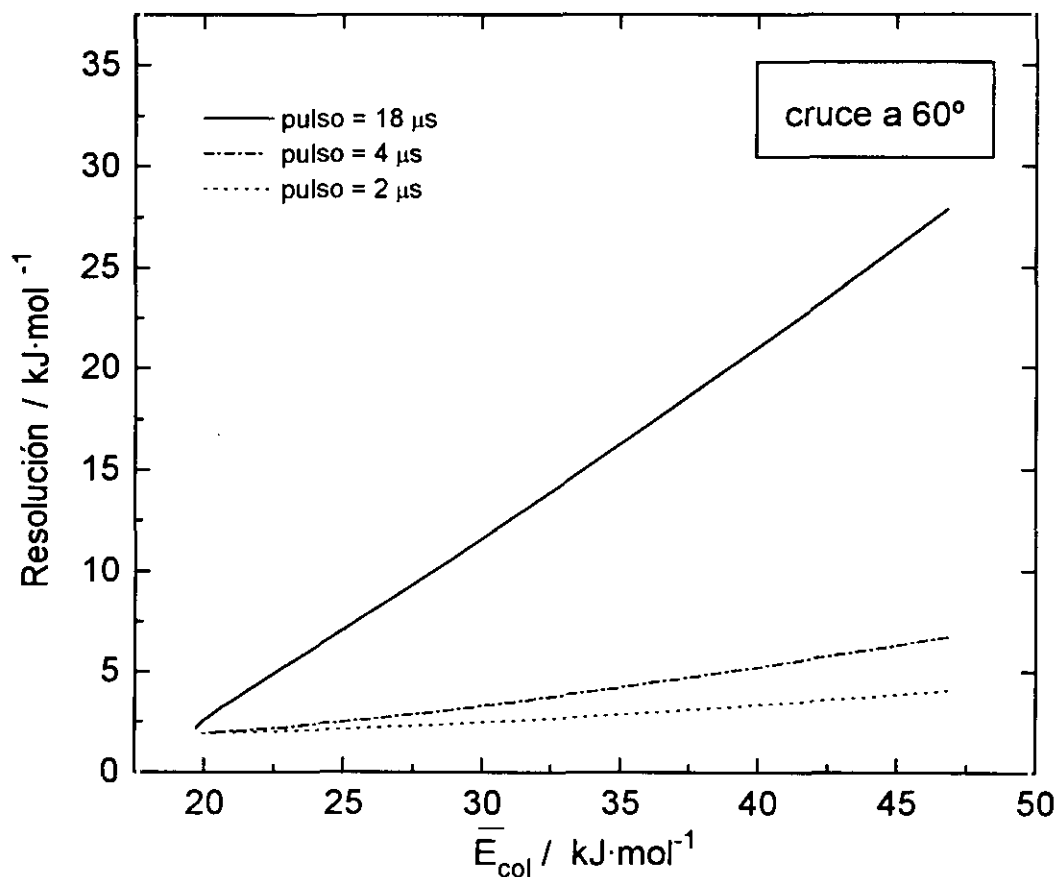


**Figura 3.5.(b).**- Energía de colisión media en los experimentos de cruce, correspondiente a los tiempos de llegada de los átomos de  $\text{Ca}^*$  para los dos ángulos de cruce a los que se han llevado a cabo las medidas de quimiluminiscencia. Sistema de detección utilizado: contaje de fotones, contador multicanal.



**Figura 3.6.-** Resolución energética,  $\Sigma E_{col}$ , de los experimentos de tiempo de vuelo en cruce de haces .

Angulo de cruce	60° (superior) 90° (inferior)
Error en el ángulo de cruce, $\Delta\theta$	1°
Distancia de vuelo, $l$	8,3 cm
Error en la distancia de vuelo, $\Delta l$	0,2 cm
Pulso de descarga, $\Delta t_p$	2, 4, 18 ó 30 $\mu s$
Detección electrónica, $\Delta t_e$	0,64 ó 2 $\mu s$



## 3.2 SISTEMA Ca + HBr

### 3.2.1 Quimiluminiscencia haz-gas

#### 3.2.1.1 Energética y espectros de quimiluminiscencia

En la figura 3.7 se presenta el diagrama energético de la reacción  $\text{Ca} + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr} + \text{H}$ , construido con los valores  $D_0^0(\text{HBr}) = 362,57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $D_0^0(\text{CaBr}) = 337,68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (de las referencias 78 y 81 respectivamente). En él se comprueba que la reacción:  $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}^* + \text{H}$ , es exotérmica y por tanto, cabe esperar que se observe la emisión quimiluminiscente durante los experimentos haz-gas.

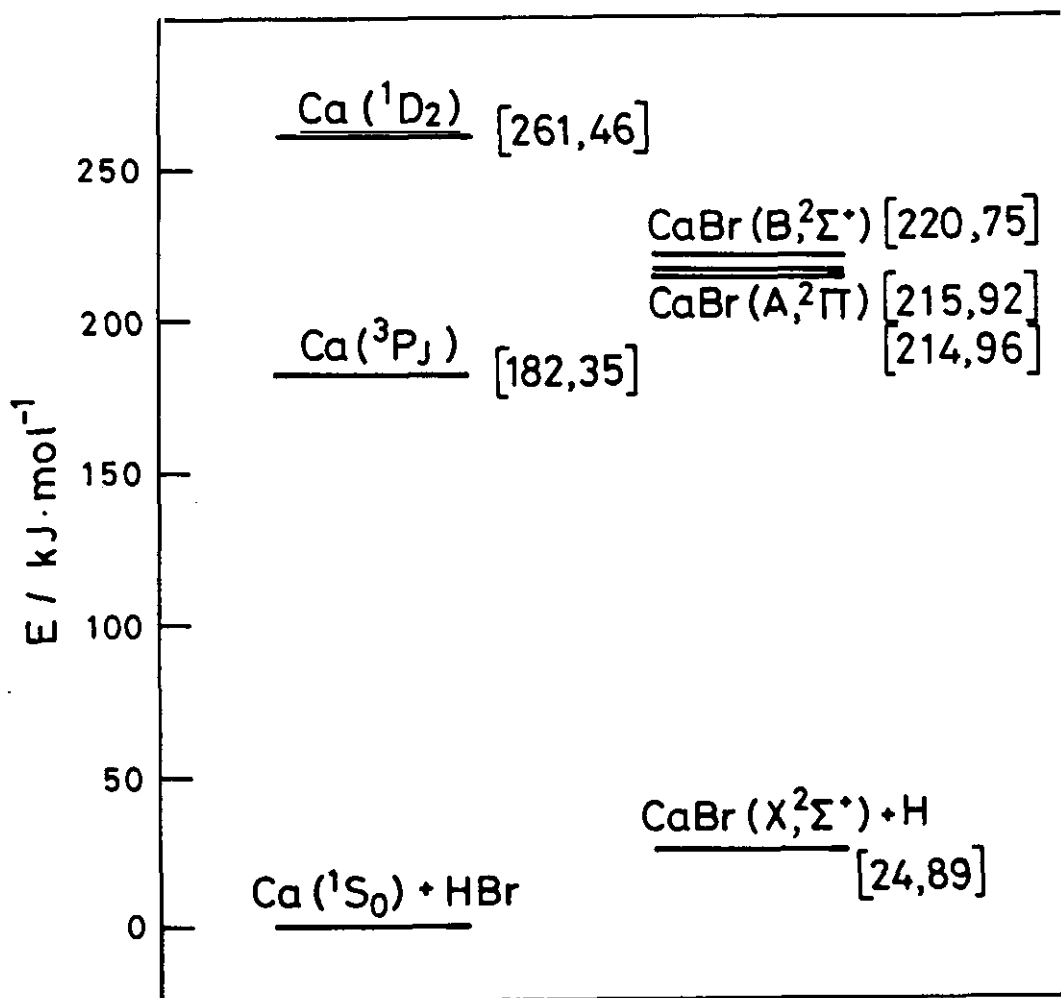
De esta forma, variando y optimizando las condiciones de descarga y presión de gas reactivo, se recogen espectros de quimiluminiscencia tal como se describe en el apartado 2.4.2. Las condiciones experimentales de medida se relacionan en la tabla 3.4, donde se indican las diferencias en resolución e intervalo espectral según la red de difracción utilizada y la energía de colisión media de estos experimentos.

En la figura 3.8 se muestran los espectros de quimiluminiscencia correspondientes a la reacción  $\text{Ca}^* + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}^* + \text{H}$  tomados a una misma presión de HBr de 1,45 mtorr y diferentes condiciones de descarga, lo que produce diferente relación de metaestables  $^3\text{P}_1/^1\text{D}_2$  en el haz reactivo de calcio. Igualmente, los espectros de la figura 3.9 poseen la misma intensidad de metaestables para distinta presión de gas reactivo HBr en el interior de la célula.

En los espectros medidos se recogen las emisiones atómicas  $^3\text{P}_1 - ^1\text{S}_0$  y  $^1\text{D}_2 - ^1\text{S}_0$  del Ca desde sus estados metaestables al fundamental tal como se observa en la figura 3.8 y las bandas moleculares A-X y B-X, correspondientes al radical CaBr recién formado en la reacción.

Los espectros registrados durante un experimento, son posteriormente calibrados en longitudes de onda y corregidos con la respuesta espectral del sistema de detección. Para la calibración se utilizan algunas líneas características del Hg o del Ne, así como las propias emisiones del Ca metaestable.

Figura 3.7.- Diagrama energético del sistema  $\text{Ca} + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr} + \text{H}$ .



**Tabla 3.4.- Condiciones experimentales de medida en los experimentos haz-gas, para la reacción  $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HBr}$ .**

<b>REACTIVOS</b>	
presión de gas / mtorr	0,85 - 3,5
temperatura del horno / K	1200-1300
energía media de colisión / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	15,4
<b>DESCARGA</b>	
voltaje / V	40-60
corriente / A	1,0-1,2
<b>MONOCROMADOR</b>	
rendija / $\mu\text{m}$	100
intervalo* / nm	40 / 350
resolución* / nm	0,4 / 4
<b>DETECTOR OPTICO MULTICANAL</b>	
temperatura del detector / K	278
ganancia / cuentas·fotón <sup>-1</sup>	1,3
tiempo de adquisición / s	5 - 10
número de barridos	50 - 100

\* Dependiendo del tipo de red de difracción.

La respuesta del sistema de detección incluye el posible desalineamiento de la matriz de diodos respecto al enfoque de salida del monocromador y la dependencia espectral, o con la longitud de onda, de todo el conjunto de detección. En la figura 3.10 se muestran los dos factores, cuyo producto constituye la respuesta total con la que se han corregido los espectros medidos en este trabajo.

El factor mencionado en primer lugar es responsable de que una misma señal posea diferente intensidad según el diodo sobre el que incida y por tanto es independiente de la red de difracción utilizada. A fin de determinar y corregir tal dependencia se midió la intensidad de una serie de líneas atómicas procedentes de una lámpara de Ne estabilizada, en varios diodos a lo largo de la matriz que constituye el detector. La variación relativa de las intensidades de las diferentes líneas con la posición de los diodos contiene únicamente el factor espacial descrito y por tanto permite corregir directamente tal dependencia en los espectros medidos.

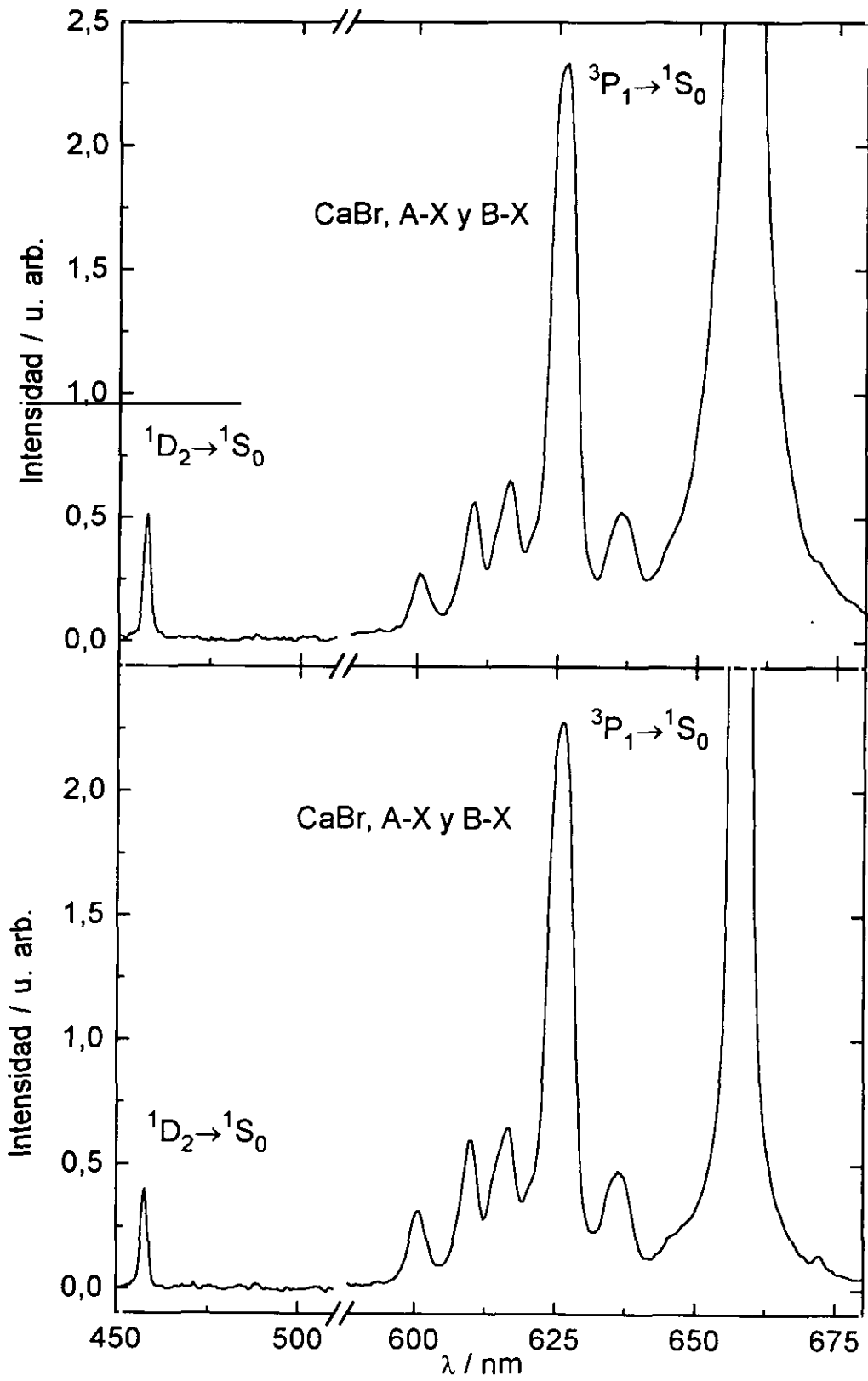
Para obtener la respuesta espectral de las dos redes de difracción utilizadas en los experimentos, se ha dispuesto de una lámpara calibrada en intensidad<sup>1</sup>. Las medidas consistieron en obtener el espectro de emisión de la lámpara calibrada utilizando un mismo diodo del detector multicanal que nosotros elegimos como el central. Para llevarlas a cabo, se fue variando la longitud de onda en ese diodo, moviendo la red de difracción correspondiente y leyendo la intensidad emitida por la lámpara. El espectro resultante dividido por el espectro de emisión calibrado de esa lámpara nos da la función respuesta espectral para cada red de difracción utilizada.

---

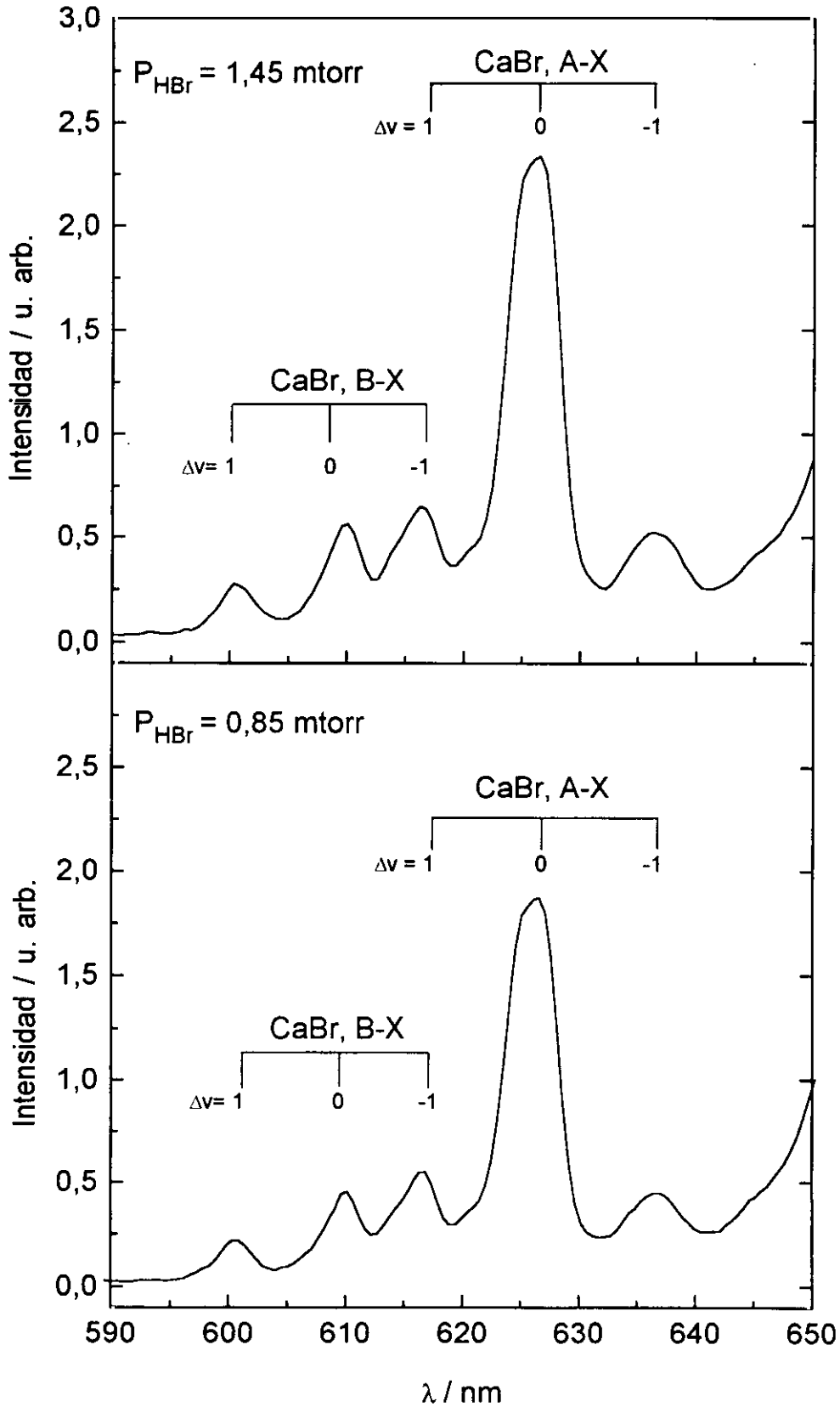
<sup>1</sup> Agradezco al Director del Instituto de Óptica "Daza Valdés" del CSIC y al Dr. Pedro Corredra por realizar el calibrado de la lámpara.

**Figura 3.8.-** Espectros de quimiluminiscencia en condiciones haz-gas, sin corregir, del sistema:  $\text{Ca}^{*+} + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}^{*+} + \text{H}$ , tomados con igual presión de gas (1,45 mtorr) y diferente relación de metaestables.

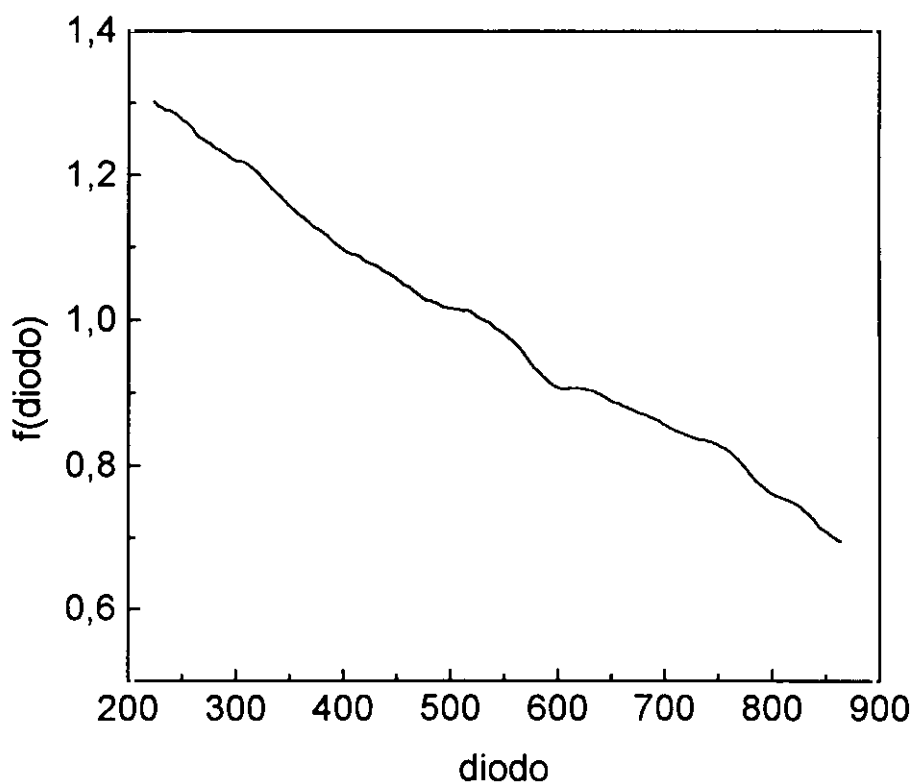
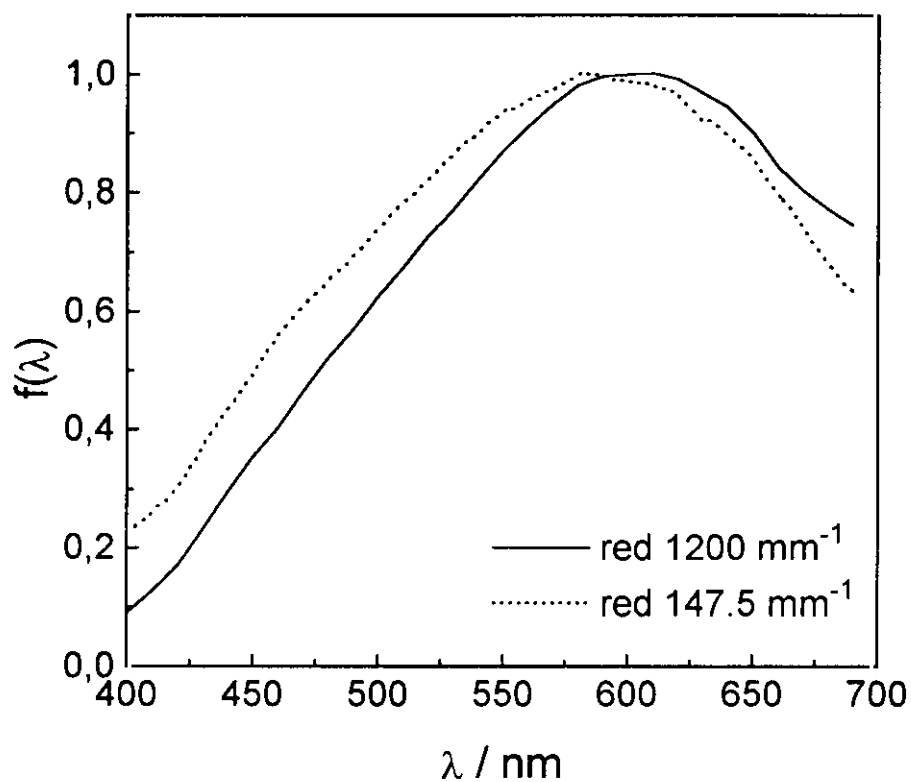
En el espectro mostrado en la parte superior de la figura, la intensidad de descarga es superior y por tanto lo son las intensidades de los dos metaestables. Por el contrario, en la parte inferior se muestra un espectro tomado con menor intensidad de descarga, en el que la señal de  $^1D_2$  es muy similar a la del espectro anterior y sin embargo la señal de  $^3P_1-^1S_0$  es aproximadamente un 60% de la misma señal en el espectro superior.



**Figura 3.9.-** Espectros de quimiluminiscencia en condiciones haz-gas, sin corregir, del sistema:  $\text{Ca}^{*+} + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}^{*+} + \text{H}$ , a dos presiones de gas HBr diferentes. Se han seleccionado únicamente las señales de quimiluminiscencia por claridad, ya que las señales atómicas son iguales en ambos espectros.



**Figura 3.10.-** Respuesta global del sistema de detección. Superior: curvas de respuesta espectral según la red de difracción utilizada. Inferior: dependencia espacial del detector.



### 3.2.1.2 Secciones reactivas en unidades absolutas y reparto electrónico

En general, para una reacción bimolecular, la sección reactiva viene dada por<sup>1,3</sup>

$$\sigma_r = \frac{F}{n_1 n_2 \Delta V \bar{v}_r} \quad [25]$$

donde  $F$  representa el flujo total de moléculas de producto dispersado,  $n_1$  y  $n_2$  las densidades de los reactivos,  $\Delta V$  el volumen de colisión y  $\bar{v}_r$  la velocidad relativa media de la colisión

En el diagrama energético de este sistema (figura 3.7) se puede comprobar como la energía media de colisión ( $\bar{E}_{col} = 15,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) es inferior al umbral termodinámico del estado  $^3P_1$  para llegar a los estados quimiluminiscentes del CaBr, A y B. Por esta razón, el único responsable de la quimiluminiscencia observada en estos experimentos es el estado  $^1D_2$ ; para el cual, la expresión [25] de la sección reactiva se transforma en<sup>65,117</sup>,

$$\sigma_Q = \frac{I_Q A_{1D-1S}}{I_{1D} n_g \bar{v}_r} \quad [26]$$

donde  $I_Q$  representa la señal de quimiluminiscencia medida (o el flujo de fotones),  $n_g$  la densidad de gas en la célula de reacción,  $\bar{v}_r$  la velocidad relativa media en el experimento y  $I_{1D}$  y  $A_{1D-1S}$  representan, respectivamente, la señal de reactivo en estado metaestable y el coeficiente de Einstein de la transición correspondiente.

Tanto las señales de quimiluminiscencia como la del metaestable se obtienen por integración en un mismo espectro de quimiluminiscencia como los mostrados en las figuras 3.8 y 3.9, después de corregirlo; es decir, se determinan simultáneamente la señal de reactivo y de producto para garantizar una misma intensidad de descarga y de presión de gas en la adquisición del espectro.

Debido a que la energía de colisión dada por la expresión [18] es sólo un valor medio y en los experimentos haz-gas existen colisiones a mayor energía, se ha comprobado la ausencia de reactividad a estas energías, del calcio desde el estado  $^3P$  para dar el producto quimiluminiscente. En la figura 3.11 se representa el cociente de intensidades  $\frac{I_Q}{I_{1D}}$  frente a la densidad de gas en la célula, obtenidos de los diferentes espectros medidos del mismo sistema para las dos reacciones quimiluminiscentes. El comportamiento lineal en el ajuste de los datos representados corrobora la hipótesis inicial de considerar un solo estado reactivo del calcio.

Para separar las bandas A y B en los espectros de emisión, se ha dispuesto de un programa de análisis de espectros comercial que nos ha permitido tener en cuenta el solapamiento de las dos.

A fin de comprobar la validez de las secciones medidas en nuestro sistema experimental, se reprodujeron los experimentos de quimiluminiscencia haz-gas del sistema  $\text{Ca}(^3P_1, ^1D_2) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO}^* + \text{N}_2$ , publicados por P. J. Dagdigian y colaboradores<sup>121</sup>. Las secciones de quimiluminiscencia en unidades absolutas encontradas para las bandas naranja y verde del óxido de calcio, tanto del estado reactivo  $^3P_1$  como del  $^1D_2$ , están en perfecto acuerdo con los valores publicados en la referencia<sup>121(b)</sup>.

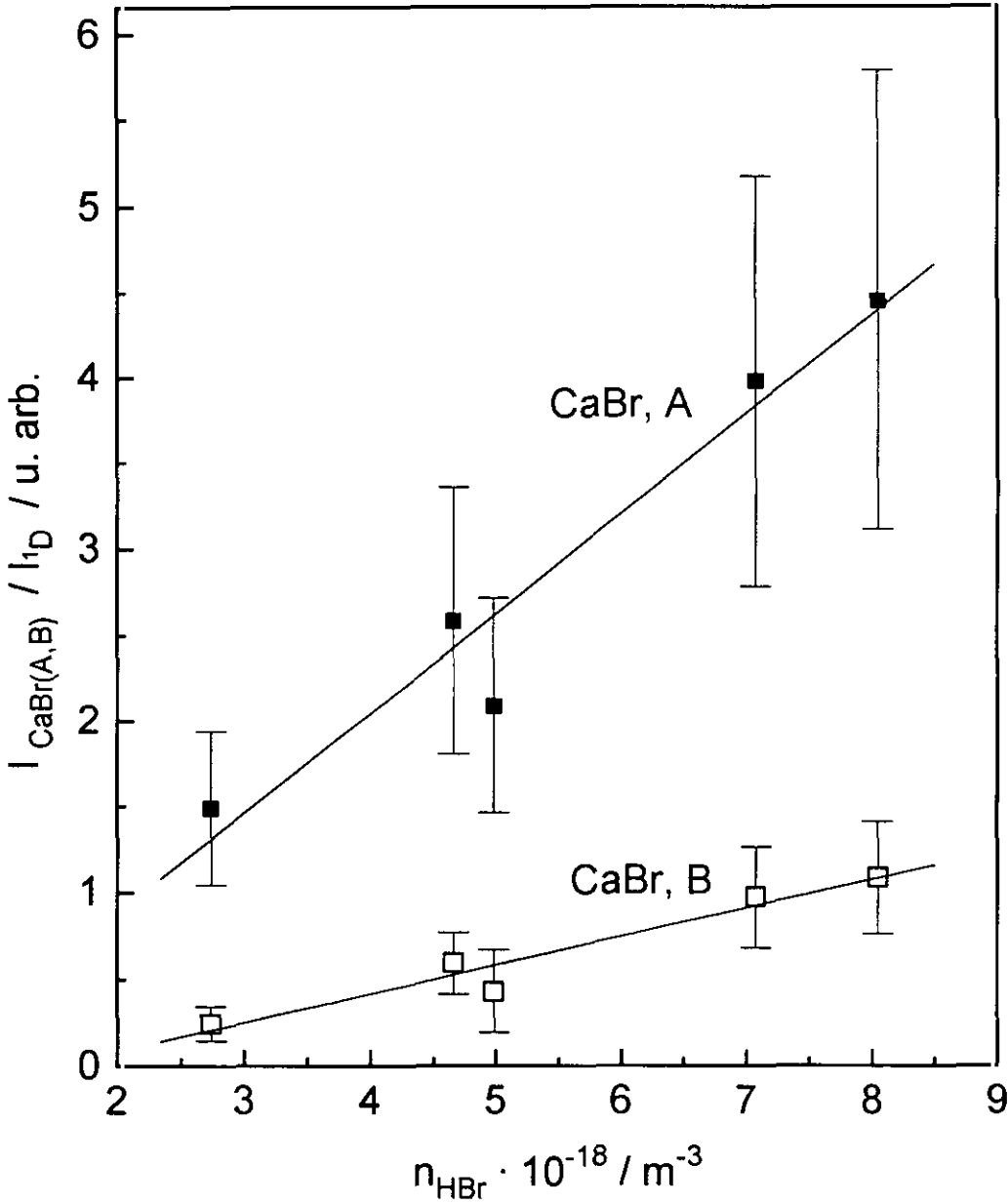
Finalmente, en la tabla 3.4 se recogen las secciones de quimiluminiscencia en unidades absolutas para el sistema  $\text{Ca}(^1D_2) + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}(A,B) + \text{H}$  junto al reparto electrónico entre ambos canales quimiluminiscentes.

Los valores de las secciones son proporcionales a las pendientes de las dos rectas que se representan en la figura 3.11. Junto a éstos se indica el error de ambas medidas, que incluye la incertidumbre en el coeficiente de Einstein utilizado en el cálculo ( $A_{1D-1S} = 40 \pm 8 \text{ s}^{-1}$ ) junto a los errores en  $\bar{\nu}_r$  y en los valores de  $I_Q$  e  $I_{1D}$ .

**Tabla 3.5.-** Secciones de quimiluminiscencia en unidades absolutas medidas a una energía de colisión media de  $15,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  y reparto electrónico.

	$\sigma_Q / \text{Å}^2$	$\Gamma = \sigma_A / \sigma_B$
$\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}(\text{A}) + \text{H}$	$2,2 \pm 0,9$	$4,3 \pm 0,5$
$\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}(\text{B}) + \text{H}$	$0,52 \pm 0,24$	

**Figura 3.11.-** Representación gráfica de la variación del cociente de intensidades de quimiluminiscencia (de los estados CaBr(A) y CaBr(B)) y reactivo Ca(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>), con la densidad de gas. De los ajustes lineales se obtienen las secciones de quimiluminiscencia para ambas reacciones.



### 3.2.1.3 Espectroscopia de emisión de los radicales CaBr y CaCl

Si se selecciona la longitud de onda en torno a 625 nm en los espectros de quimiluminiscencia del sistema  $\text{Ca}^* + \text{HBr}$  de las figuras 3.8 y 3.9 y se aumenta la resolución espectral en aproximadamente un orden de magnitud, es posible resolver las dos bandas moleculares A-X y B-X del CaBr, como se observa en el espectro de quimiluminiscencia del sistema  $\text{Ca}^* + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}^* + \text{H}$ , de la figura 3.12, tomado a una presión de HBr de 3,4 mtorr en la célula de reacción y una potencia de descarga de 26,4 W (22 V y 1,2 A).

Las condiciones experimentales son, por tanto, las mismas que las de la tabla 3.4, donde se utiliza la red de difracción de 1200 líneas·mm<sup>-1</sup> acoplada al monocromador y la resolución<sup>2</sup>, medida en primer orden, es de 0,4 nm. De este modo, las dos bandas moleculares del CaBr, A-X y B-X, con las secuencias vibracionales  $\Delta v = 0$  y  $\pm 1$ , se distinguen fácilmente en el espectro junto al doblete  ${}^2\Pi_{1/2,3/2} - {}^2\Sigma_{1/2}$  en las secuencias  $\Delta v = 0, +1$ . Al aumentar la resolución de espectro se comprueba la congestión en longitudes de onda de las bandas moleculares, característica de este tipo de moléculas, que impide resolver las componentes de una misma secuencia vibracional.

Siguiendo un esquema experimental análogo, se ha medido el espectro de quimiluminiscencia del sistema  $\text{Ca}^* + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}^* + \text{H}$ , completando el estudio realizado en nuestro laboratorio de este sistema<sup>64,67,70,72,115,122,123</sup>. En la figura 3.13 se muestra el espectro de emisión del CaCl, tomado a la presión de HCl de 7,0 mtorr. Se distinguen algo mejor, la dos bandas moleculares con el desdoblamiento espín-orbital

---

<sup>2</sup>El poder de resolución de una red de difracción<sup>93,102</sup> es  $\lambda/\Delta\lambda$ , donde  $\lambda$  y  $\lambda+\Delta\lambda$  son las longitudes de onda resueltas más próximas entre sí, viene dado por la expresión  $\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = N p$ , siendo  $N$  el número total de líneas de la red que se iluminan y  $p$  el orden de la red de difracción. Para una longitud de onda dada e igual orden de difracción, el poder de resolución es tanto mayor cuanto mayor sea  $N$  o el número de líneas por milímetro de la red.

de la banda A,  ${}^2\Pi_{1/2,3/2} - {}^2\Sigma_{1/2}$  y las secuencias  $\Delta v = \underline{0}, \pm 1$ , del radical recién formado en la reacción.

La primera observación que suscita el análisis de estos dos espectros es el desdoblamiento espín-orbital del doblete A,  ${}^2\Pi_{1/2,3/2}$ . A pesar del aún persistente ligero solapamiento en el espectro de la especie CaBr, se ha estimado el reparto de intensidades entre los dos componentes de espín-orbital, resultando los cocientes:

	<u>CaCl</u>	<u>CaBr</u>
$\Gamma = I_{3/2} / I_{1/2}$	1,0	1,3

Tanto para el CaBr como para el CaCl, los espectros de quimiluminiscencia presentan características comunes<sup>77</sup>. En general, el estado electrónico fundamental del radical MX (X,  ${}^2\Sigma_{1/2}$ ), donde M corresponde al metal alcalinotérreo y X al halógeno, posee el electrón desapareado cuya excitación origina los estados excitados más bajos, en un orbital molecular no enlazante. Por esta razón, los parámetros de enlace ( $r_e, \omega_e, \omega_e x_e$ ) guardan gran similitud en los diferentes estados electrónicos, lo que da lugar al fuerte solapamiento de las transiciones con igual  $\Delta v$ . Además como el orbital no enlazante está centrado principalmente en átomo de calcio, las bandas moleculares A y B-X de las diferentes especies CaX aparecen en torno a la misma región espectral.

Para conocer de forma unívoca las poblaciones vibro-rotacionales de ambos diátomos formados en las reacciones estudiadas, se debe realizar el ajuste por simulación de las bandas de emisión de los dos diátomos CaBr y CaCl<sup>78,124</sup>. Este ajuste requeriría resolver cada una de las bandas  $v'-v''$  en el espectro de emisión. Sin embargo, las bandas moleculares recogidas en los espectros medidos presentan una gran congestión vibracional y rotacional que impide tal resolución espectral<sup>76,80,125,126</sup>.

Teniendo en cuenta la dificultad intrínseca de las especies estudiadas, se ha llevado a cabo la simulación de los espectros de emisión mostrados para conocer las distribuciones de energía vibro-rotacionales que mejor ajustan.

**Figura 3.12.-** Espectro de emisión del radical CaBr recién formado. Con asteriscos se señalan las líneas atómicas correspondientes a las transiciones permitidas:  $\text{Ca } 4s5s, {}^3S_1 \rightarrow \text{Ca } 4s4p, {}^3P_{2,1,0}$ , que aparecen en el espectro únicamente cuando se trabaja con tiempos de adquisición y promediado largos y son sólo el reflejo de los fotones emitidos en el interior del horno, sin viajar en el haz.

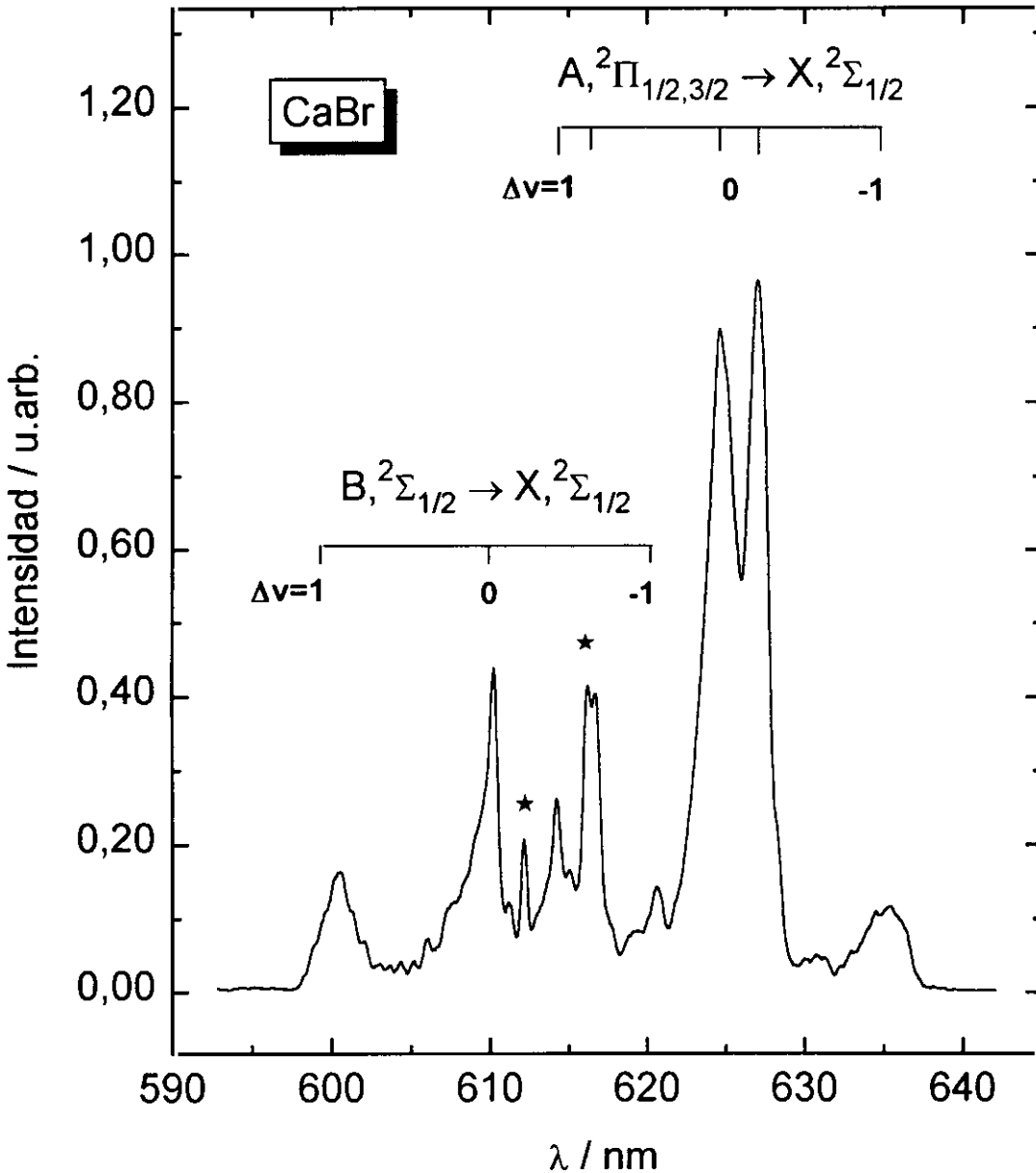
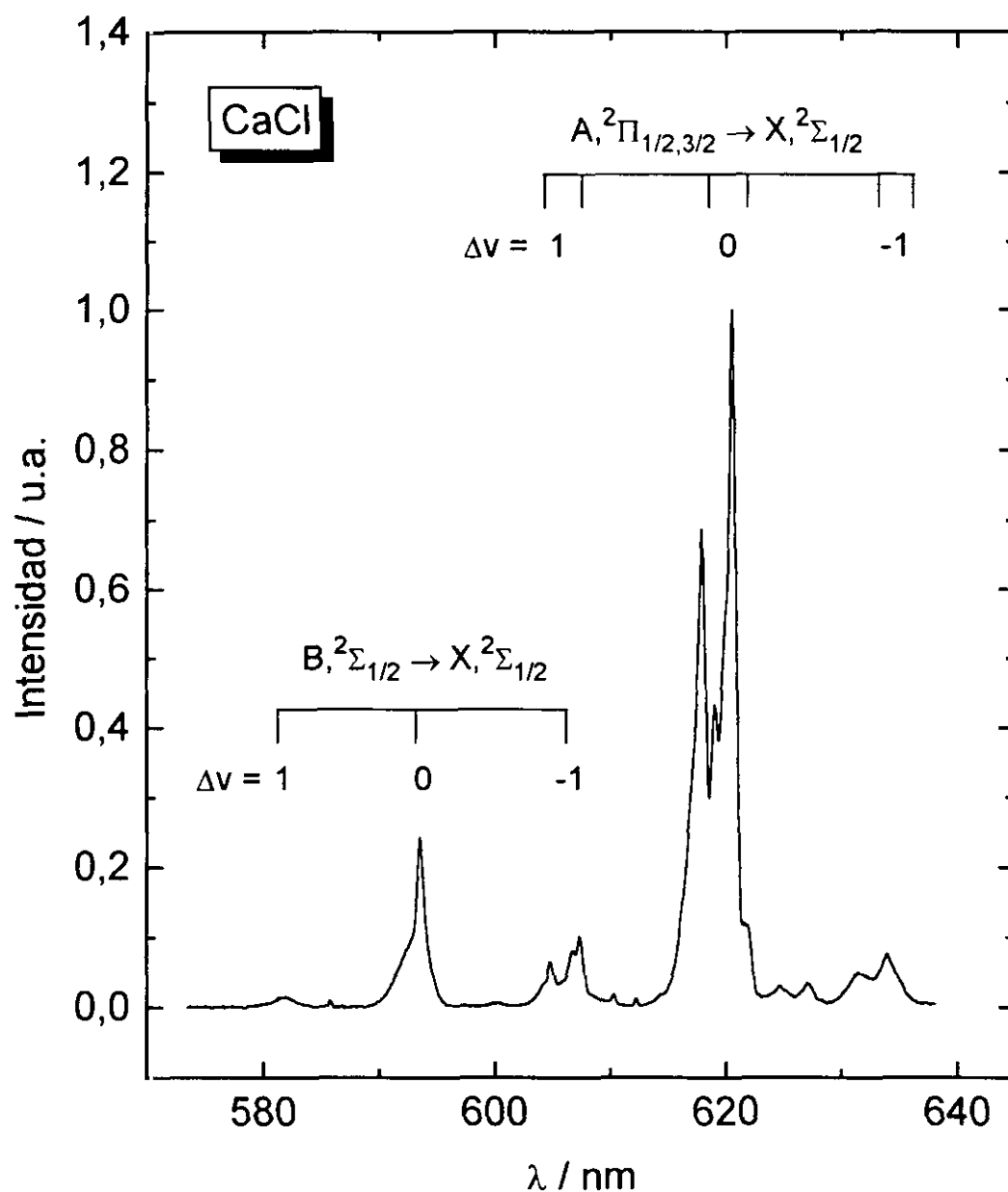


Figura 3.13.- Espectro de emisión corregido del radical CaCl, recién formado en la reacción en condiciones haz gas:  $\text{Ca}^* + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl(A,B)} + \text{H}$ .



Con esta finalidad se ha puesto a punto un programa de cálculo<sup>3</sup> que simula la emisión de una molécula diatómica de la cual se conocen las constantes de los estados electrónicos implicados, los factores Franck-Condon y las poblaciones vibracional y rotacional de los estados excitados. En el apéndice II se describe con más detalle dicho programa y en las tablas 3.6 y 3.7 se recogen las constantes moleculares del CaBr y del CaCl utilizadas en la simulación, así como los factores Frank-Condon de las diagonales involucradas en las secuencias vibratorias  $\Delta v = 0$  y  $\pm 1$ , de los primeros valores de  $v'$  al ser éstos los más importantes.

Para llevar a cabo una correcta simulación, teniendo en cuenta que la resolución espectral conlleva una convolución (véase el apéndice II), se realiza la simulación de las emisiones A-X y B-X simultáneamente, introduciendo en el programa un coeficiente de reparto entre los estados electrónicos y optimizando las distribuciones de población vibracional y rotacional de los dos estado A y B, independientemente. En todos los casos se ha tenido en cuenta el balance energético de cada reacción, para estimar los valores de  $v'_{\max}$  a partir de la exotermicidad,  $Q$ , que se obtiene directamente de la expresión,

$$E_{\text{reactivos}} = E_{\text{productos}} \quad [27]$$

$$Q = E_e(^1D) + \bar{E}_{\text{col}} - \Delta - T_e - \frac{1}{2}\omega_e \quad [28]$$

donde  $E_e(^1D)$  es la energía electrónica del estado  $^1D_2$ ,  $\bar{E}_{\text{col}}$  es la energía de colisión media de reactivos,  $\Delta$  es la diferencia:  $D_0^{\text{HBr}} - D_0^{\text{CaBr}}$ ,  $T_e$  es el término electrónico del estado excitado correspondiente y  $\omega_e$  su constante vibracional.

---

<sup>3</sup> El programa de simulación original ha sido cedido por el Profesor H. H. Telle, sobre el que se han realizado algunas modificaciones.

Tabla 3.6.- Constantes espectroscópicas del radical CaBr en  $\text{cm}^{-1}$  (ref. 125) y factores Frank-Condon de los primeros estados  $v'-v''$ .

	X, $^2\Sigma^+$	A, $^2\Pi$	B, $^2\Sigma^+$
$T_e$	0	15958,41	16383,137
$\omega_e$	285,7315	288,56	285,7465
$\omega_e x_e$	0,8400	1,024	0,9540
$B_e$	0,094466141	0,0957343	0,0965151
$\alpha_e \times 10^4$	4,03551	4,327	4,483
$D_e \times 10^8$	4,129737	4,2142	4,398
$\beta_e \times 10^{11}$	1,88	14,4	5,7
$\gamma_e$ espín-rotación	0,00301484	-	-0,068767
$p_e$ lambda	-	-0,066834	-
$q \times 10^4$	-	-1,3405	-
$\Lambda_e$ espín orbital	-	59,175	-
$\alpha_A$	-	-0,072	-
$A_D \times 10^5$	-	-2,813	-
$R_e/\text{Å}$	2,593585	2,576	2,56769

$B \ ^2\Sigma^+ - X \ ^2\Sigma^+$

$v''$	0	1	2	3	4	5
0	0,9288	0,0662				
1	0,0703	0,7994	0,1166			
2		0,1318	0,6885	0,1540		
3			0,1855	0,5935	0,1807	
4				0,2326	0,5120	0,1989
5					0,2739	0,4423

$A \ ^2\Pi - X \ ^2\Sigma^+$

$v''$	0	1	2	3	4	5
0	0,9674	0,3148				
1	0,0324	0,9043	0,0601			
2		0,6365	0,8440	0,0860		
3			0,0938	0,7863	0,1094	
4				0,1228	0,7312	0,1303
5					0,1508	0,6786

**Tabla 3.7.-** Constantes espectroscópicas del radical CaCl en  $\text{cm}^{-1}$  (ref. 126) y factores Frank-Condon de los primeros estados  $v'-v''$ .

	X, $^2\Sigma^+$	A, $^2\Pi_{1/2}$	A, $^2\Pi_{3/2}$	B, $^2\Sigma^+$
$T_e$	0	16096,79	16167,47	16856,684
$\omega_e$	370,201	372,89	372,71	367,196
$\omega_e x_e$	1,3732	1,458	1,465	1,5240
$\omega_e y_e$	0,0093	0,0106	0,0105	0,0086
$B_e$	0,1522325	0,153773	0,154446	0,154694
$\alpha_e \times 10^4$	7,998	8,439	8,554	8,839
$D_e \times 10^7$	1,0297	1,0455	1,0608	1,0983
$\beta_e \times 10^{11}$	6,234	7,565	7,784	14,24
$\gamma_e$ espín-rotación	0,00138	-	-	-0,0652
$\alpha_\gamma$	-	-	-	0,0002
$p_e$ lambda	-	-0,0675	-	-
$A_e$ espín orbital	-	70,68	-	-
$R_e/\text{Å}$	2,43673	2,42193		2,41719

**B  $^2\Sigma^+$  - X  $^2\Sigma^+$**

$v'$	$v''=0$	1	2	3	4	5
0	0,963	0,037				
1	0,035	0,895	0,072			
2		0,062	0,836	0,099		
3			0,083	0,784	0,127	
4				0,099	0,740	0,150
5					0,111	0,701

**A  $^2\Pi$  - X  $^2\Sigma^+$**

$v'$	$v''=0$	1	2	3	4	5
0	0,978	0,022				
1	0,021	0,937	0,042			
2		0,395	0,899	0,061		
3			0,055	0,864	0,078	
4				0,069	0,833	0,095
5					0,081	0,804

Para el sistema  $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}(\text{A,B}) + \text{H}$ , las exotermicidades que se obtienen son  $\sim 58,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $\sim 53,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para los canales A y B respectivamente, lo que da valores de  $v'$ :  $v'_{\text{max}}(\text{A}) \approx 17$  y  $v'_{\text{max}}(\text{B}) \approx 16$ . Análogamente, para el sistema  $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{A,B}) + \text{H}$ , los valores de  $v'$  máximos del diátomo CaCl que se obtienen son:  $v'_{\text{max}}(\text{A}) \approx 12$  y  $v'_{\text{max}}(\text{B}) \approx 10$ .

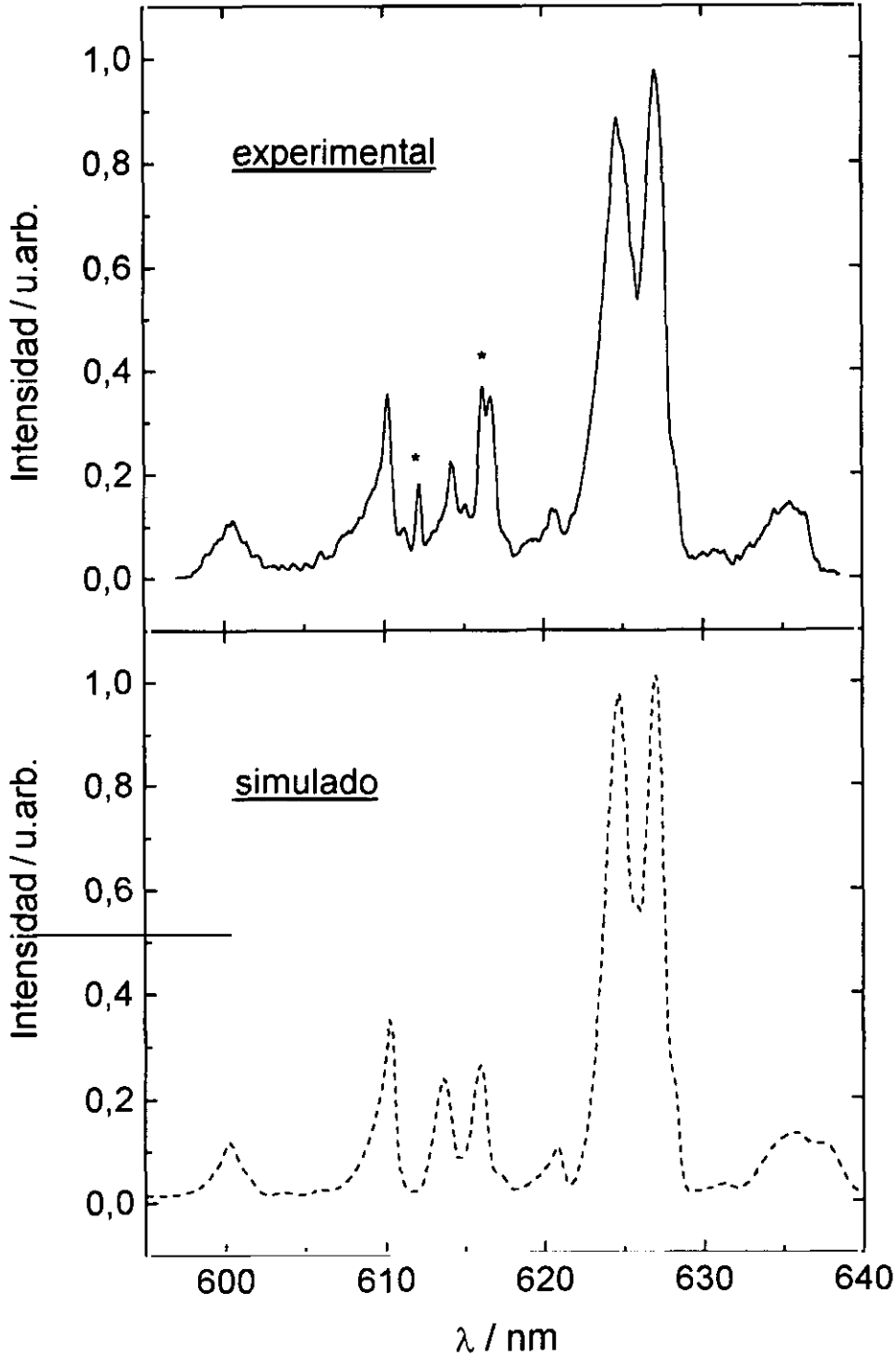
Teniendo en cuenta estas cotas superiores en  $v'$ , se han propuesto distribuciones de población vibracional estadísticas y no estadísticas, con máximos desplazados de  $v'=0$ . En estos últimos casos se observó una mayor intensidad en las secuencias  $\Delta v = \pm 1$  de los espectros simulados, desviándose de los resultados experimentales, en los que éstas secuencias tienen intensidades muy inferiores a la de  $\Delta v = 0$ .

Las distribuciones que mejor ajustan los espectros medidos son estadísticas para el CaCl y el CaBr, tanto para la vibración como para la rotación. Las temperaturas que caracterizan estas poblaciones se recogen en la tabla 3.8 y en las figuras 3.14 se muestra el resultado final de la simulación de los espectros de CaBr y CaCl de las figuras 3.12 y 3.13.

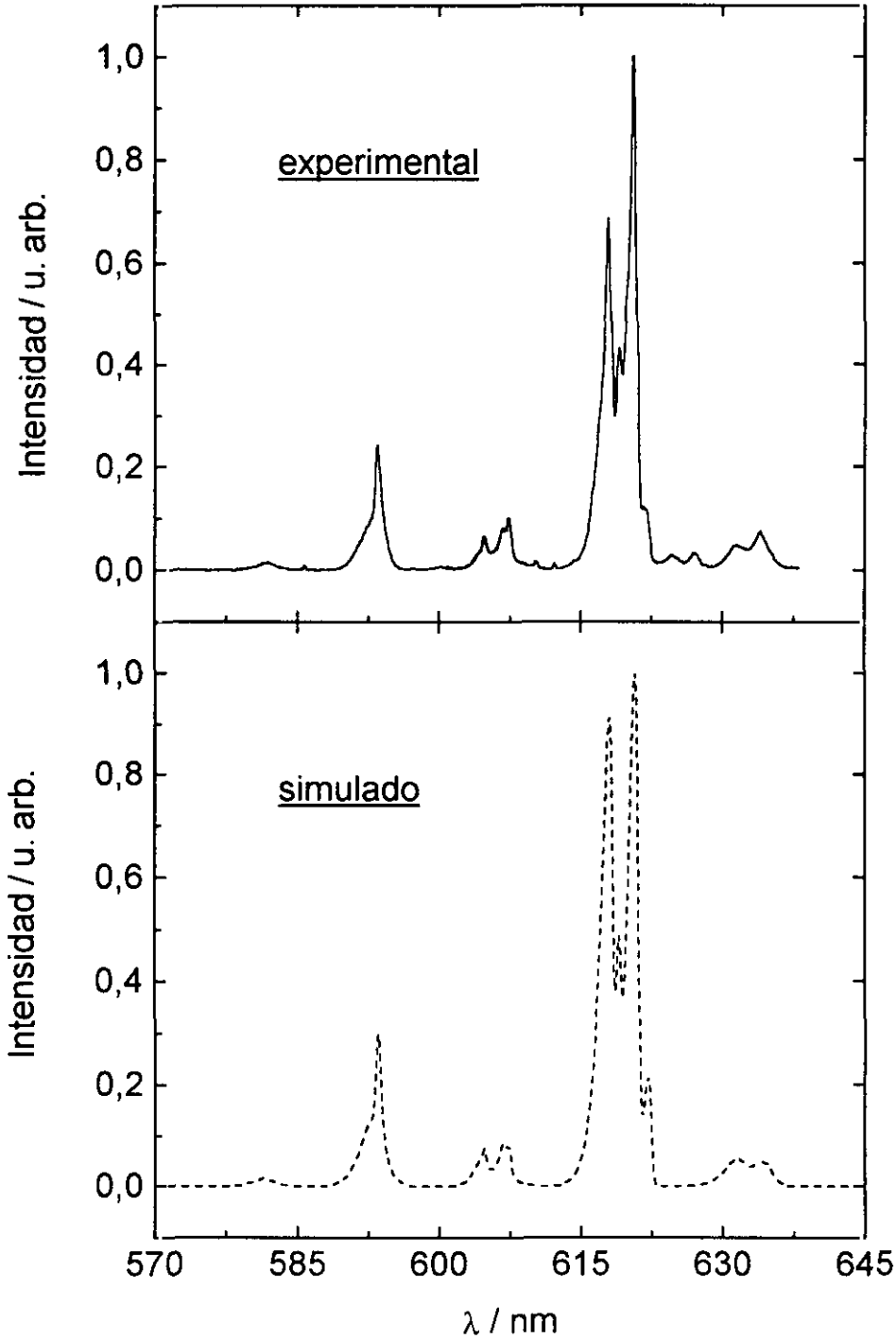
**Tabla 3.8.-** Temperaturas de vibración y rotación que caracterizan las distribuciones de población correspondientes, en los productos de reacción:  $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HX} \rightarrow \text{CaX}^* + \text{H}$ .

	$T_{\text{vib}} / \text{K}$	$T_{\text{rot}} / \text{K}$
<b>CaBr (A,B)</b>	2500	1400
<b>CaCl (A,B)</b>	2000	1800

**Figura 3.14.(a).**- Espectros de emisión experimental (figura 3.12) y simulado del CaBr, con las constantes recogidas en la tabla 3.6 y los parámetros que se muestran en la tabla 3.8.



**Figura 3.14.(b).**- Espectros de emisión experimental (figura 3.13) y simulado del CaCl, con las constantes espectroscópicas recogidas en la tabla 3.7 y los parámetros que se muestran en la tabla 3.8.



### 3.2.1.4 Medidas de polarización

Siguiendo el mismo esquema experimental e incluyendo un polarizador lineal en el sistema de lentes, (véase la figura 2.4) se han tomado espectros de quimiluminiscencia del sistema estudiado, polarizados en las direcciones perpendicular y paralela a la dirección del haz atómico de calcio.

En la figura 3.15 se muestran los espectros de CaBr polarizados, en los que se observa una fuerte dependencia de la intensidad de ambas bandas con la dirección de polarización.

En general, la polarización de la luz emitida por una molécula diatómica refleja cierto alineamiento de ésta; o lo que es lo mismo, el alineamiento de su momento angular rotacional en el espacio<sup>127</sup>. Así, la polarización de la quimiluminiscencia se puede relacionar con la distribución del momento angular rotacional de la especie que emite.

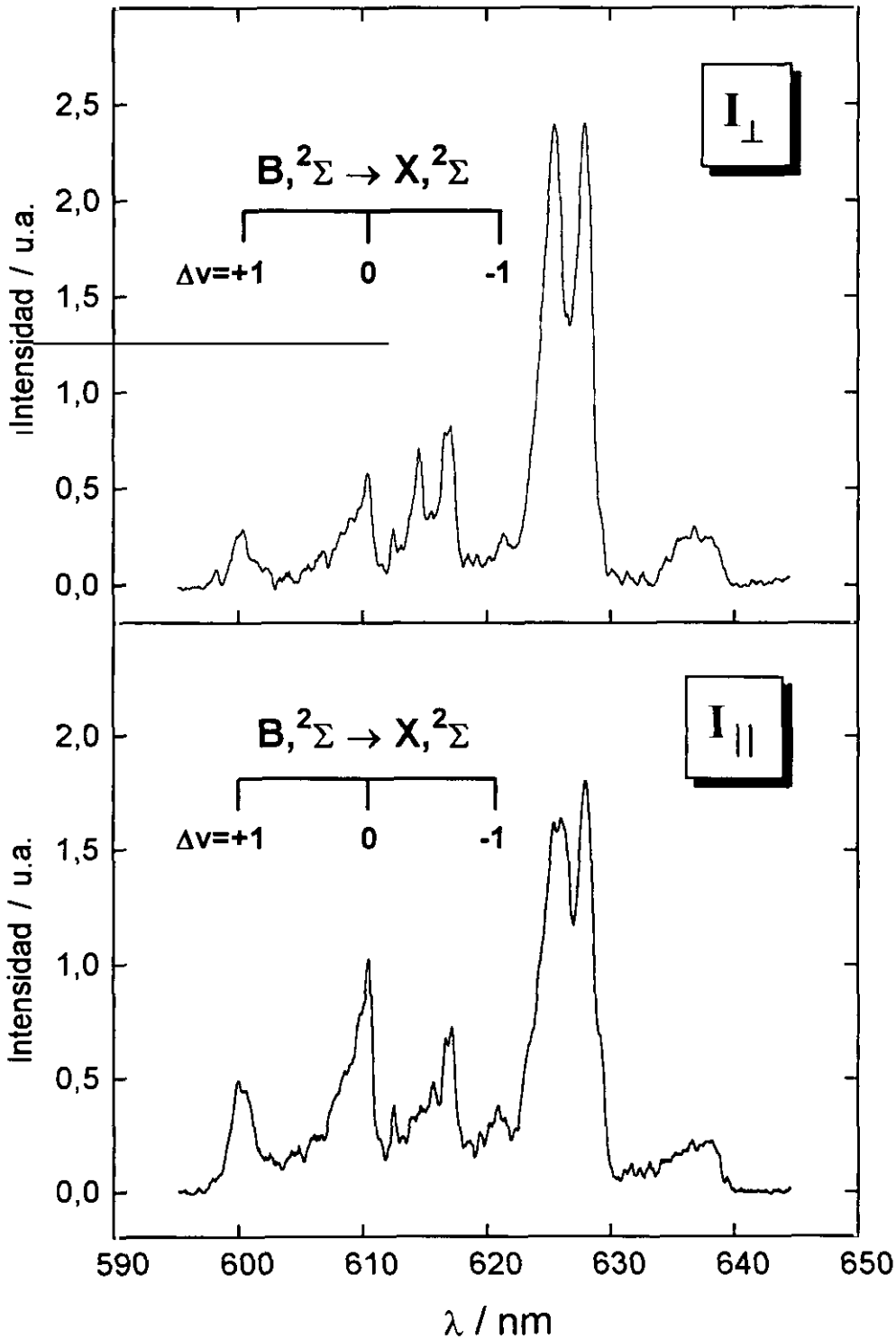
El grado de polarización,  $P$ , se define como el cociente<sup>1,128-131</sup>

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} \quad [29]$$

donde  $I_{\perp}$  y  $I_{\parallel}$  son las intensidades de quimiluminiscencia polarizadas en las direcciones perpendicular y paralela al eje del haz de Ca. Ambas cantidades se obtienen integrando la banda correspondiente directamente de los espectros mostrados, es decir, de los espectros sin corregir ni normalizar, ya que la magnitud  $P$  es un cociente y por tanto no es necesaria dicha corrección.

En este trabajo se ha determinado el grado de polarización de la banda paralela,  $\Delta\Lambda = 0$ , banda  $B,^2\Sigma_{1/2} - X,^2\Sigma_{1/2}$ ; extendiendo las integrales  $I_{\perp}$  y  $I_{\parallel}$  a sus secuencias vibracionales  $\Delta v = 0, \pm 1$ . El valor medio obtenido de los diferentes espectros medidos es:  $P = 0,26 \pm 0,01$ ; a partir del cual se determina el grado de alineamiento rotacional de los productos mediante un tratamiento simplificado por tratarse de una banda molecular paralela<sup>128,131</sup>.

**Figura 3.15.-** Espectros de quimiluminiscencia del CaBr, polarizados en las direcciones perpendicular (superior) y paralela (inferior) a la dirección del haz atómico.



### 3.2.2 Quimiluminiscencia haz-haz

Mediante la técnica de tiempo de vuelo en cruce de haces se han determinado las funciones de excitación, o la variación de la sección reactiva con la energía de colisión, del sistema:  $\text{Ca} (^3\text{P}_1, ^1\text{D}_2) + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr} (\text{A}, \text{B}) + \text{H}$ .

Como se ha descrito en el apartado 2.4.1, en estos experimentos se trabaja con descargas pulsadas manteniendo el haz supersónico continuo. La distribución de velocidades del haz atómico es mucho mas ancha que la del haz supersónico (figura 3.4) y por esta razón se modula el primero con objeto de resolver a cada tiempo la velocidad relativa y por tanto, la energía de colisión. De modo que la incertidumbre asociada a estas energías puede llegar a unos pocos  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (figura 3.6).

El experimento consiste en medir la intensidad de producto quimiluminiscente en función del tiempo de llegada de los átomos de calcio metaestable,  $I_{\text{CaBr}^*}(t)$ , magnitud que se puede expresar como

$$I_{\text{CaBr}^*}(t) = \Delta V \cdot \bar{v}_r(t) \cdot n_{\text{HBr}} \left( n_{3\text{P}}(t) \cdot \sigma_{3\text{P}}[v_r(t)] + n_{1\text{D}}(t) \cdot \sigma_{1\text{D}}[v_r(t)] \right) \quad [30]$$

donde  $\Delta V$  es el volumen de colisión,  $n_{\text{HBr}}$  es la densidad de HBr en el haz supersónico y a cada tiempo, se definen: la velocidad relativa media,  $\bar{v}_r$ , la densidad en el haz del estado electrónico  $i$ ,  $n_i$  y la sección de quimiluminiscencia para cada estado reactivo,  $i$ , a la energía de colisión dada por el valor de  $v_r$ ,  $\sigma_i[v_r(t)]$ .

En esta expresión se ha supuesto que ambos estados electrónicos contribuyen a la quimiluminiscencia medida<sup>68</sup>. Como se observa en las figuras 3.5, la energía de colisión media en este tipo de experimentos, toma valores superiores al umbral termodinámico del estado  $^3\text{P}_1$  en la reacción química (en torno a  $32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) y por tanto, cabe esperar que cierta fracción de la señal global de quimiluminiscencia se deba a la reacción desde este estado electrónico.

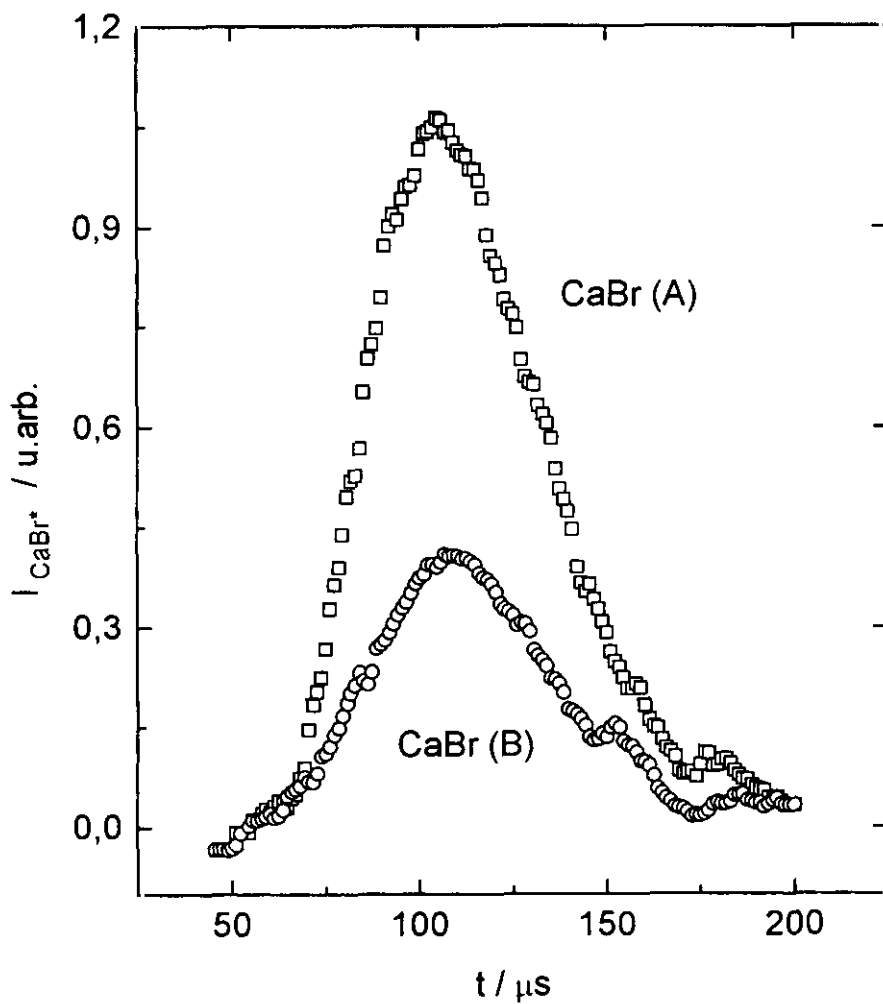
En las figuras 3.3 se han mostrado los tiempos de vuelo de las especies  $\text{Ca}(^3\text{P}_1)$  y  $\text{Ca}(^1\text{D}_2)$ , o lo que es lo mismo, las señales de calcio metaestable proporcionales a la densidad de átomos,  $n_i$ , a cada tiempo de llegada. A continuación,

en las figuras 3.16 - 3.18 se recoge la evolución temporal de las señales de quimiluminiscencia medidas con el analizador de ondas (educator) y mediante la técnica de conteo de fotones. Es decir, se muestran los valores de  $I_{CaBr(A)}(t)$  e  $I_{CaBr(B)}(t)$  de la expresión [30] indicando en cada caso, las condiciones experimentales de anchura de pulso, ángulo de cruce de los haces reactivos y cociente de metaestables.

Para obtener las funciones de excitación de este sistema, o los valores de  $\sigma_{3P}[v_r(t)]$  y  $\sigma_{1D}[v_r(t)]$  en la expresión [30] para cada reacción quimiluminiscente, se han llevado a cabo dos tipos de análisis, que como veremos resultan complementarios: el tratamiento directo de las señales de producto,  $I_{CaBr^*}(t)$  y reactivo,  $I_{Ca^*}(t)$ , a cada tiempo y la simulación de la evolución temporal de las señales de quimiluminiscencia (como las mostradas en las figuras 3.16 - 3.18).

**Figura 3.16.(a).**- Evolución temporal de las señales de quimiluminiscencia  $I_{CaBr^*}$  (A y B) en cruce de haces.

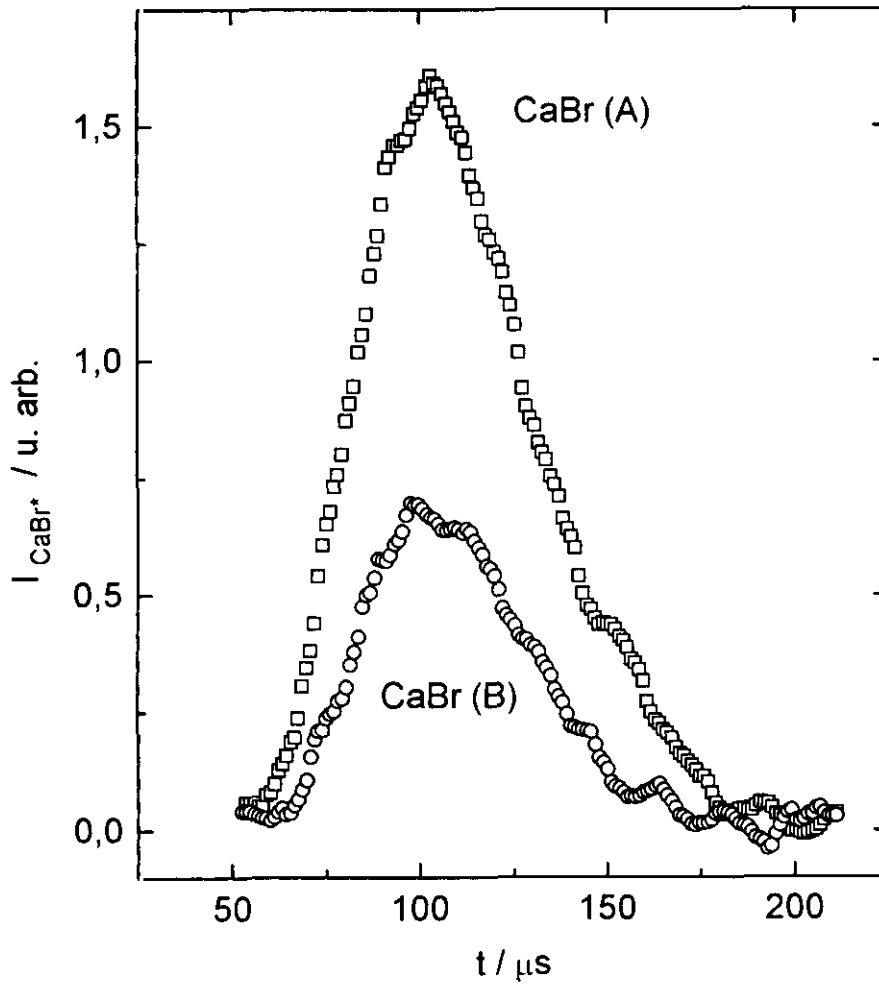
*Medidas realizadas con el eductor o analizador de ondas.*



pulso =  $30 \mu s$   
ángulo de cruce =  $90^\circ$   
 ${}^3P_J / {}^1D_2 = 14$

**Figura 3.16.(b).**- Evolución temporal de las señales de quimiluminiscencia  $I_{CaBr^*}$  (A y B) en cruce de haces.

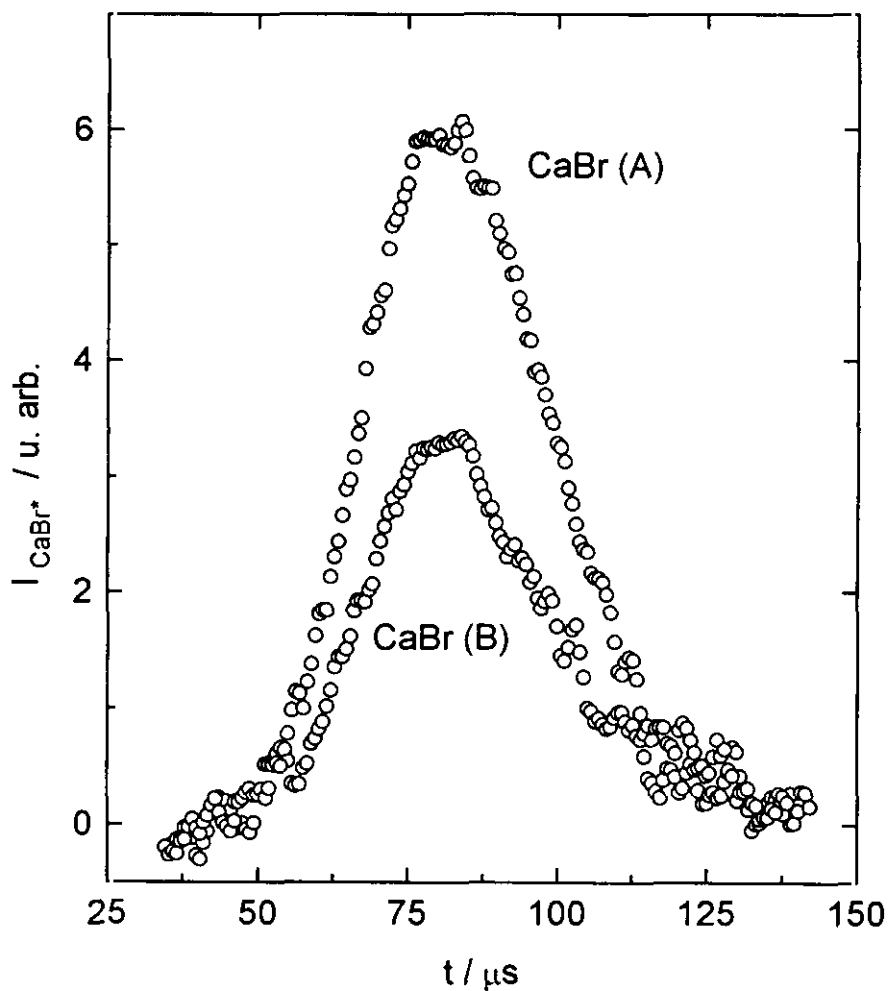
Medidas realizadas con el eductor o analizador de ondas.



pulso =  $30 \mu s$   
ángulo de cruce =  $60^\circ$   
 ${}^3P_J / {}^1D_2 = 12$

**Figura 3.17.-** Evolución temporal de las señales de quimiluminiscencia  $I_{\text{CaBr}^*}$  (A y B) en cruce de haces.

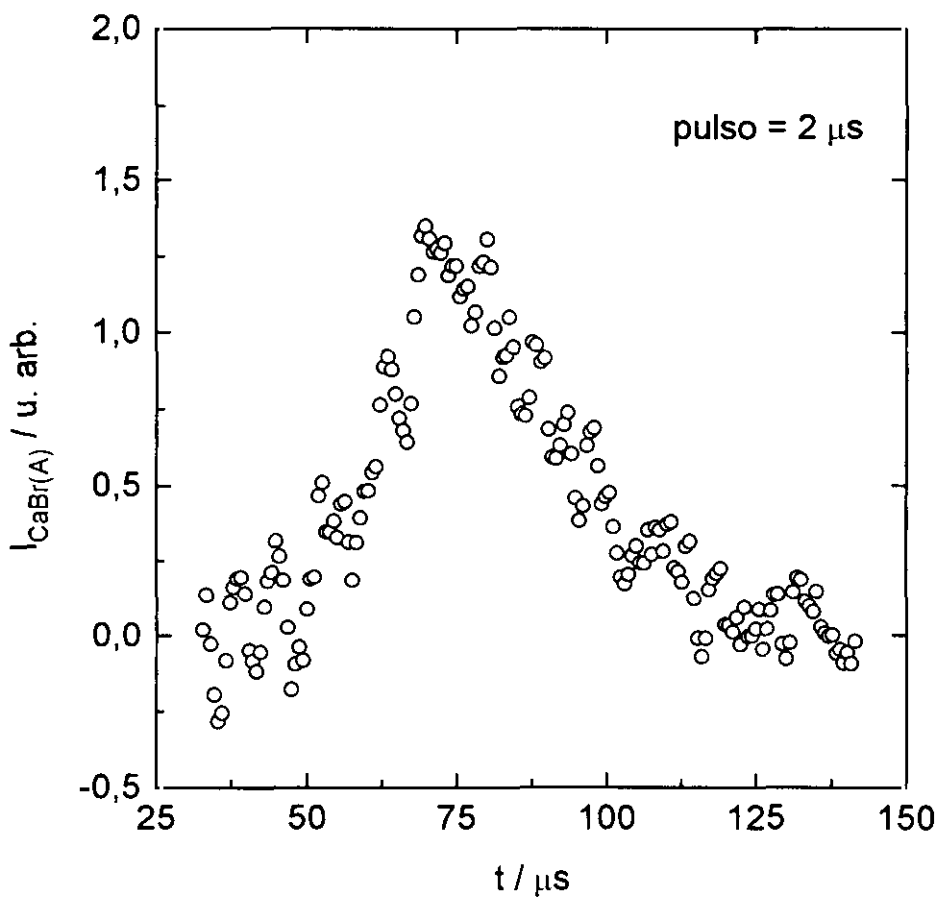
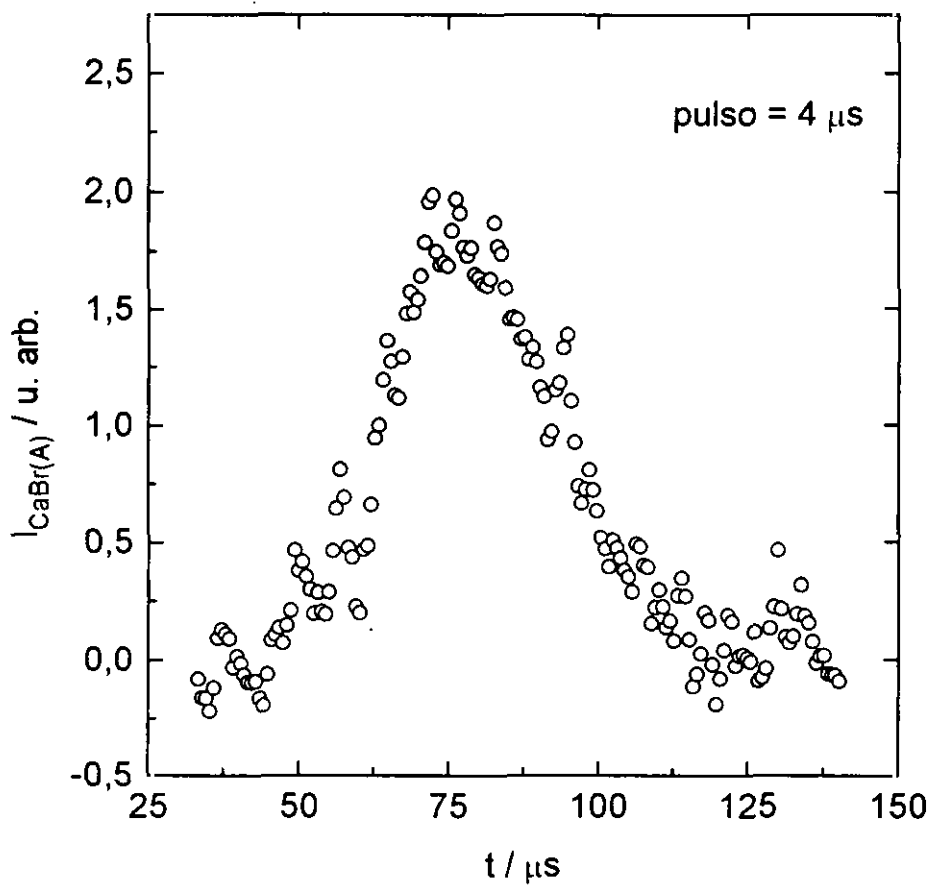
Medidas llevadas a cabo con el contador multicanal (técnica de contaje de fotones).



pulso =  $18 \mu\text{s}$   
ángulo de cruce =  $60^\circ$   
 ${}^3\text{P}_J / {}^1\text{D}_2 = 11$

**Figura 3.18.-** Evolución temporal de las señales de quimiluminiscencia  $I_{CaBr^*}$  (A) en cruce de haces.

Medidas llevadas a cabo con el contador multicanal a  $60^\circ$  y con una relación  ${}^3P_1 / {}^1D_2 = 12$ .



### 3.2.2.1 Experimentos a 60° - Un estado reactivo

En aquellos experimentos a 60° en los que se puede despreciar la reacción del estado  $^3P_J$ , es decir, en aquellos con menor relación  $^3P_J / ^1D_2$  - véase el apéndice I en el que describe el análisis de los resultados en los experimentos haz-haz - las funciones de excitación se pueden obtener mediante el tratamiento directo de las señales de quimiluminiscencia,  $I_{CaBr^*}(t)$  y calcio reactivo,  $I_{Ca,^1D}(t)$ , ya que a cada tiempo,  $t$ , la sección de quimiluminiscencia se puede expresar como,

$$\sigma_{^1D}(t) = \frac{1}{\Delta V \cdot n_{HBr}} \frac{I_{CaBr^*}(t)}{\bar{v}_r(t) \cdot n_{^1D}(t)}$$

$$\propto \frac{I_{CaBr^*}(t)}{\bar{v}_r(t) \cdot \frac{I_{Ca,^1D}(t)}{A_{^1D \rightarrow ^1S}}}$$
[31]

donde se ha utilizado la relación entre la densidad de  $Ca(^1D_2)$ ,  $n_{^1D}$ , y la intensidad de emisión,  $I_{Ca,^1D}$ , dada por la expresión [15] y se ha prescindido de la densidad del otro reactivo, el HBr, por ser constante para todos los tiempos de llegada de los átomos de calcio al volumen de cruce.

Al dividir a cada tiempo, las intensidades de producto quimiluminiscente y reactivo, se cancelan los efectos que en principio, distorsionan ambas medidas (descritos en el apéndice I). Además, en el cálculo de  $\bar{v}_r(t)$ , la velocidad relativa media convolucionada, tal y como se explica en el apéndice, se tiene en cuenta la existencia de toda una distribución de velocidades relativas para cada velocidad del haz de  $Ca^*$  debido a distribución propia del haz supersónico, la incertidumbre asociada al pulso de descarga, etc.

Conocida la energía de colisión a cada tiempo para un ángulo de cruce de 60°, podremos obtener la función de excitación  $\sigma_{^1D}(\bar{E}_{col})$ , a partir de  $\sigma_{^1D}(t)$ . El producto de la sección reactiva por la velocidad relativa de la colisión representa la constante específica<sup>1,133</sup>, que en estos experimentos se obtiene como cociente de la señal de producto y reactivo a cada tiempo. De esta forma, en las figuras 3.19 - 3.22

se muestran las funciones de excitación y las constantes específicas, para la formación del estado CaBr(A), que resultan de este tratamiento. En todas ellas, el intervalo de energías de colisión que se presenta es el correspondiente a los experimentos de 60° (de acuerdo con la figura 3.5) mientras que cada una se ha obtenido con pulsos de descarga de diferente anchura. En cada caso, las barras de error representan la incertidumbre en la constante específica, que no es más que la suma de los errores relativos en las medidas de quimiluminiscencia y de intensidad de emisión atómica desde el estado metaestable reactivo. Se explica así, que resulten algo mayores en los extremos de la figura debido a un aumento de la dispersión de las señales.

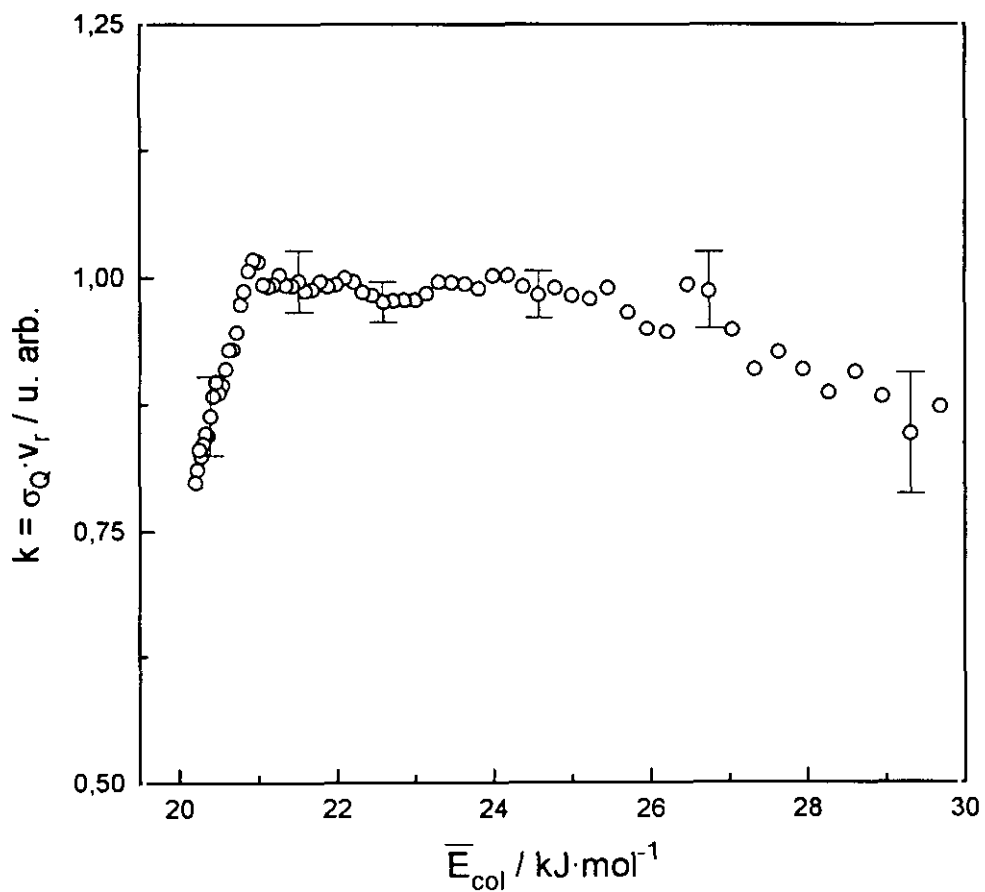
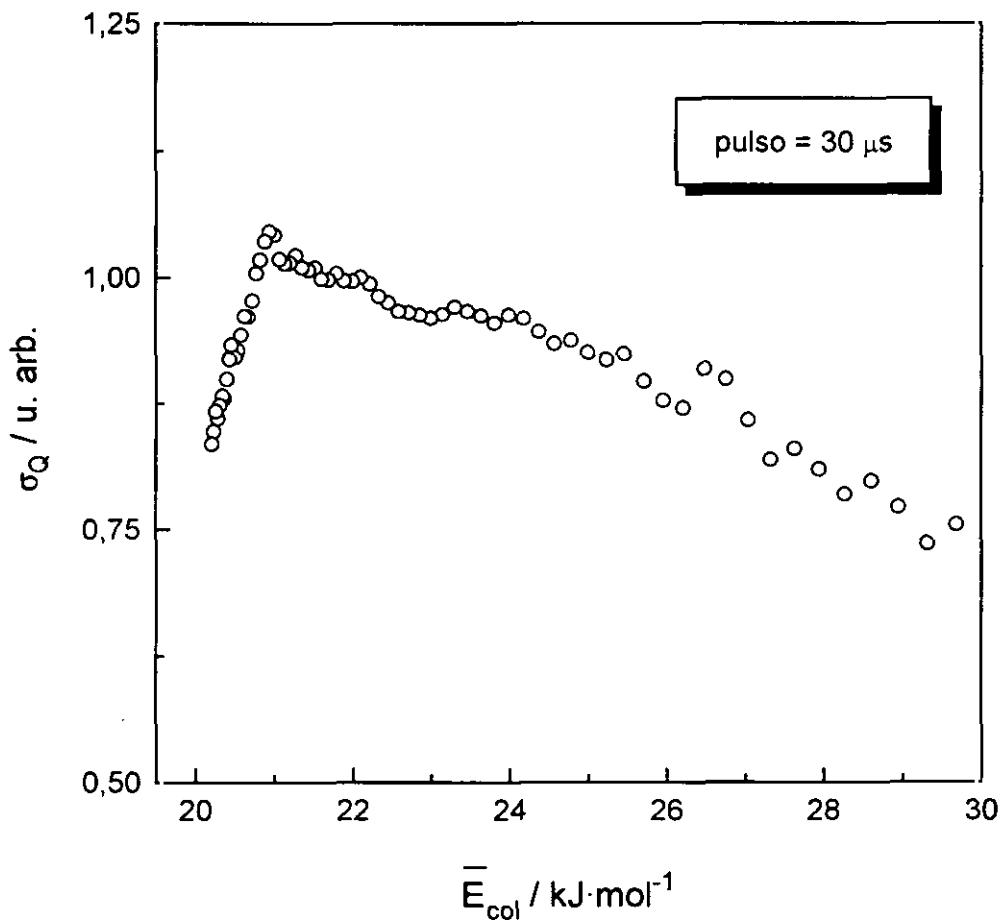
En las cuatro figuras de la constante específica, se puede observar cómo la incertidumbre en el eje de ordenadas disminuye a medida que aumenta el pulso y por tanto el cociente señal/ruido; mientras que en ese mismo sentido decrece la resolución en la energía de colisión (eje de abscisas). Como hemos visto (figura 3.6) al disminuir la incertidumbre originada por la descarga pulsada ( $\Delta t_p$ ) la resolución mejora notablemente. De manera que cuando trabajamos con pulsos de 2  $\mu\text{s}$  de anchura, la resolución en la energía de colisión es de aproximadamente 2  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

En este trabajo hemos resuelto el compromiso entre resolución energética e incertidumbre en la medida, analizando los diferentes casos por separado, estimando en cada uno si la estructura resultante es significativa y presentando finalmente todo el conjunto de resultados.

Para el otro canal quimiluminiscente, CaBr(B), se ha podido determinar la función de excitación a partir de los resultados medidos con pulsos de descarga de 18 y 30  $\mu\text{s}$  (como los mostrados en las figuras 3.16 y 3.17). El resultado se muestra en las figuras 3.23 y 3.24, en las que se incluyen también la variación de la constante específica con la energía de colisión, junto a su incertidumbre mediante barras de error. Resulta interesante destacar la gran similitud que presentan las funciones de excitación de los dos canales quimiluminiscentes.

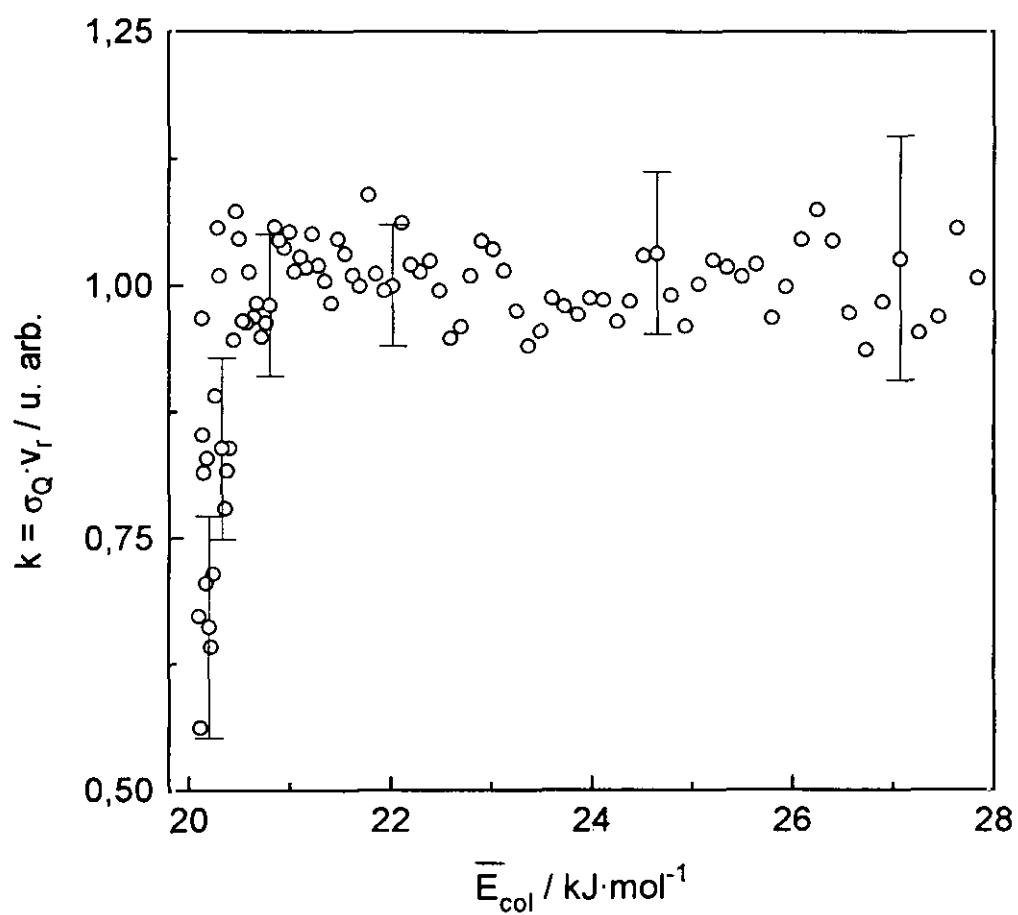
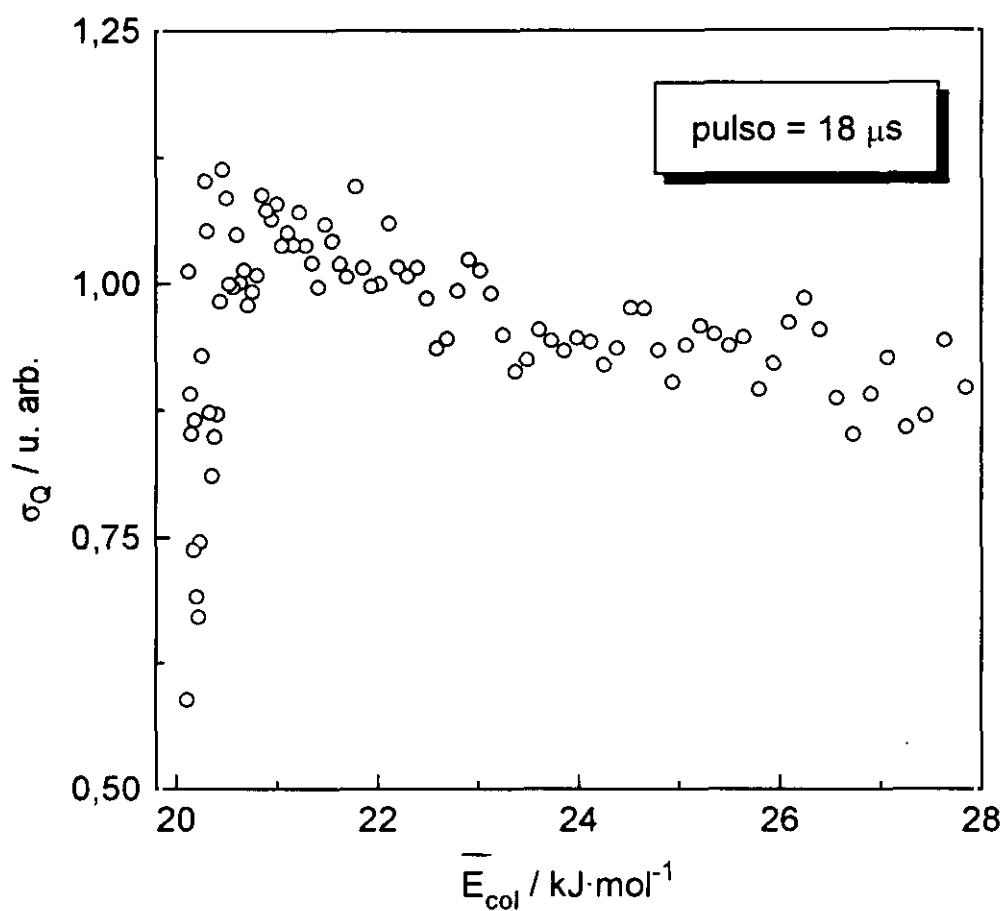
**Figura 3.19.-** *Función de excitación estado a estado y constante específica en función de la energía de colisión, obtenidas mediante cociente directo de las señales de quimiluminiscencia y único reactivo Ca,  $^1D_2$ , para el proceso  $\text{Ca}(^1D_2) + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}(A) + \text{H}$ .*

*Medidas realizadas con el eductor o analizador de ondas.*



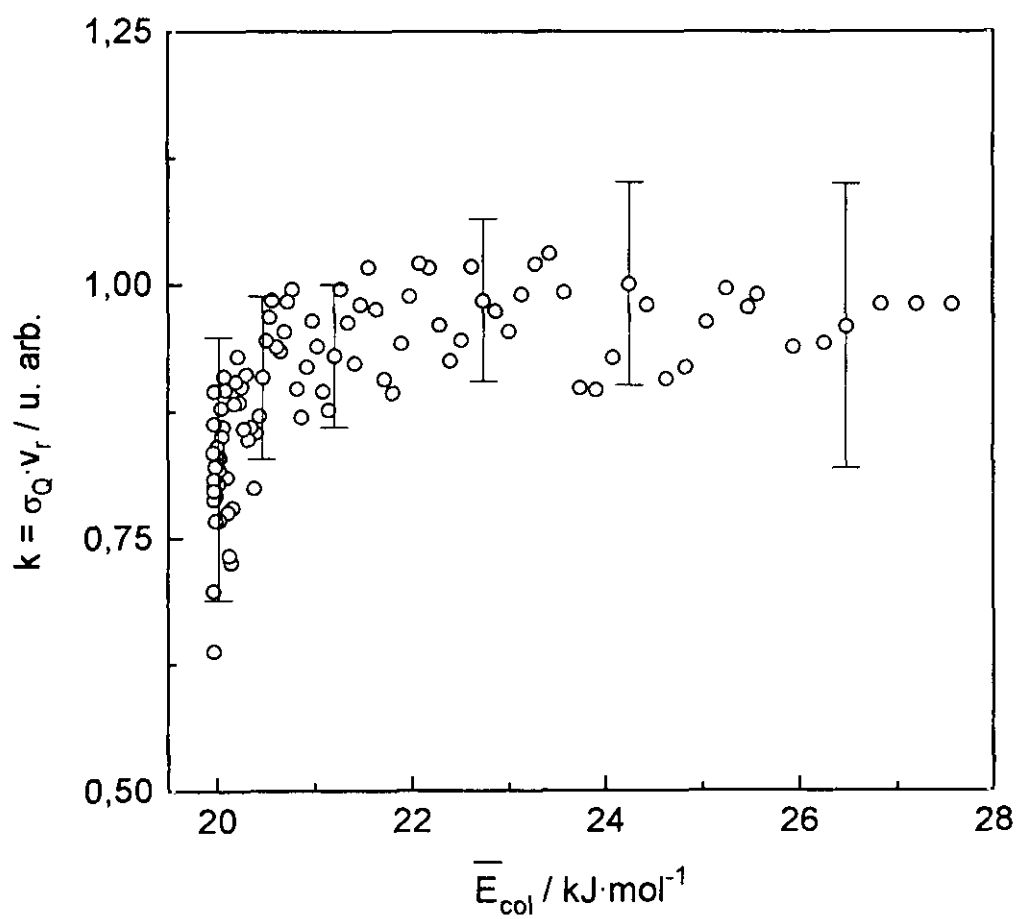
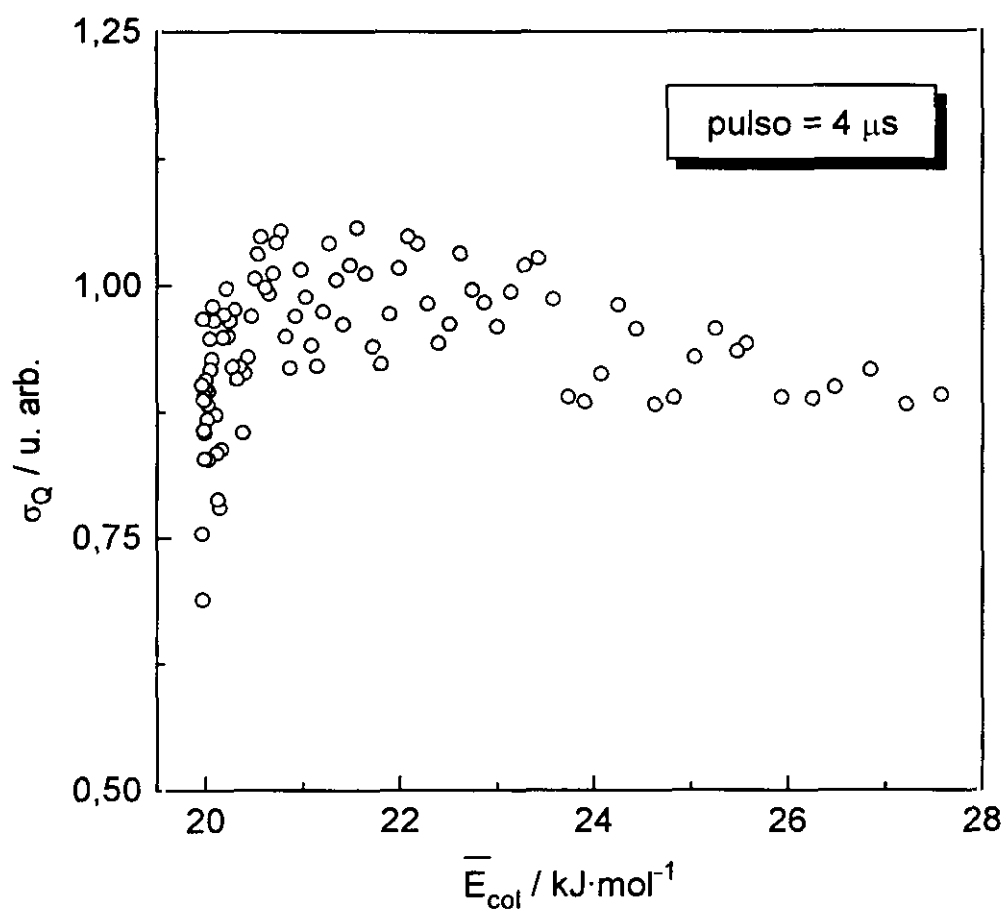
**Figura 3.20.-** *Función de excitación estado a estado y constante específica en función de la energía de colisión, obtenidas mediante cociente directo de las señales de quimiluminiscencia y único reactivo Ca,  $^1D_2$ , para el proceso  $\text{Ca}(^1D_2) + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}(A) + \text{H}$ .*

*Medidas realizadas con el contador multicanal.*



**Figura 3.21.-** *Función de excitación estado a estado y constante específica en función de la energía de colisión, obtenidas mediante cociente directo de las señales de quimiluminiscencia y único reactivo Ca,  $^1D_2$ , para el proceso  $\text{Ca}(^1D_2) + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}(A) + \text{H}$ .*

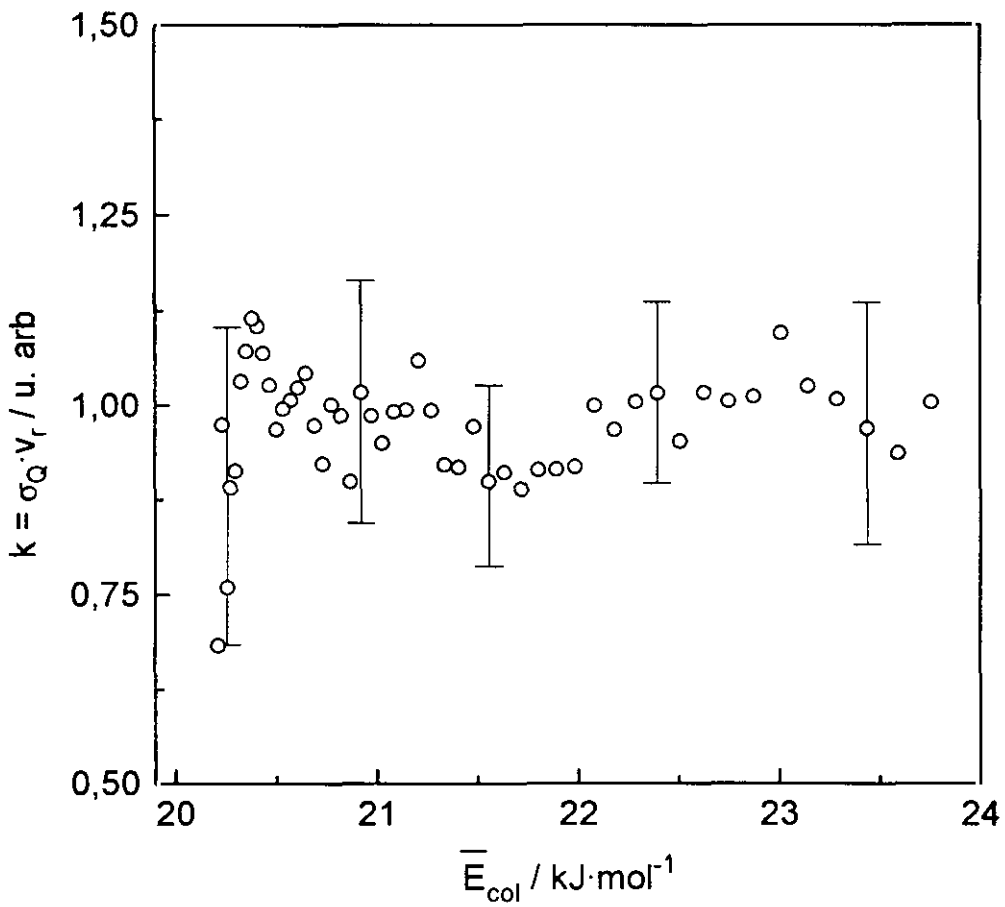
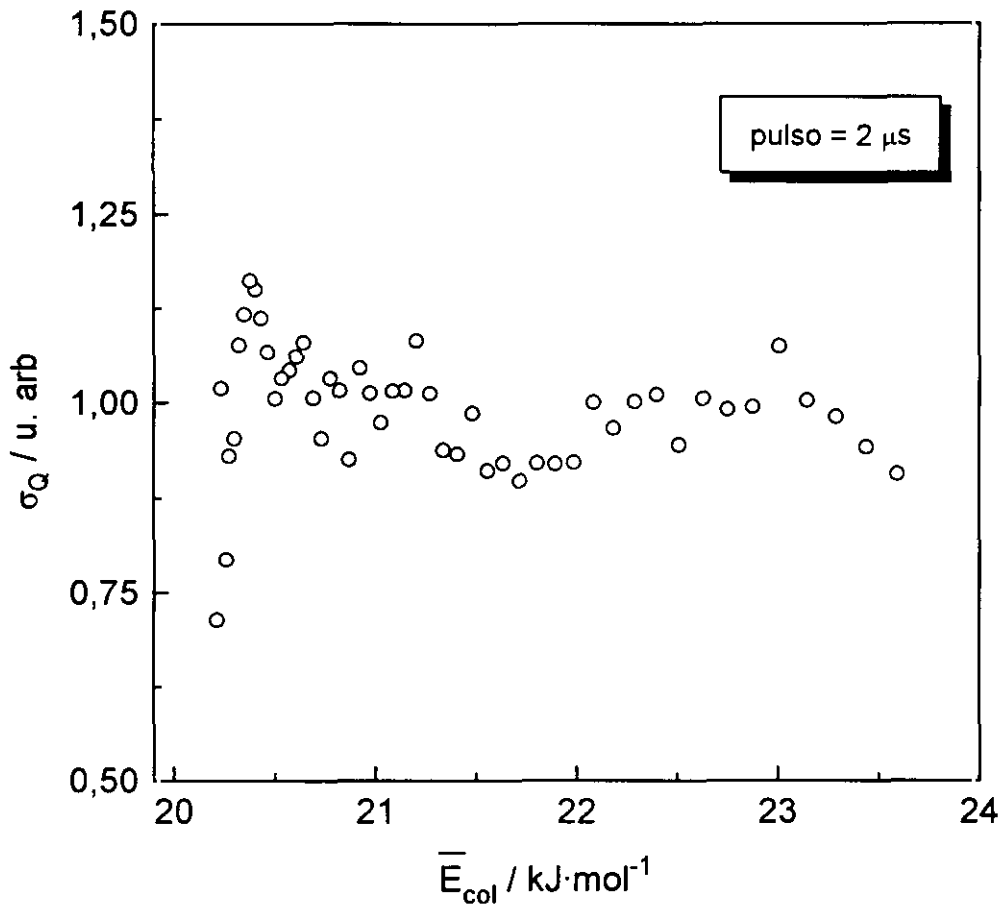
*Medidas realizadas con el contador multicanal.*



**Figura 3.22.-** *Función de excitación estado a estado y constante específica en función de la energía de colisión, obtenidas mediante cociente directo de las señales de quimiluminiscencia y único reactivo Ca,  $^1D_2$ , para el proceso  $Ca(^1D_2) + HBr \rightarrow CaBr(A) + H$ .*

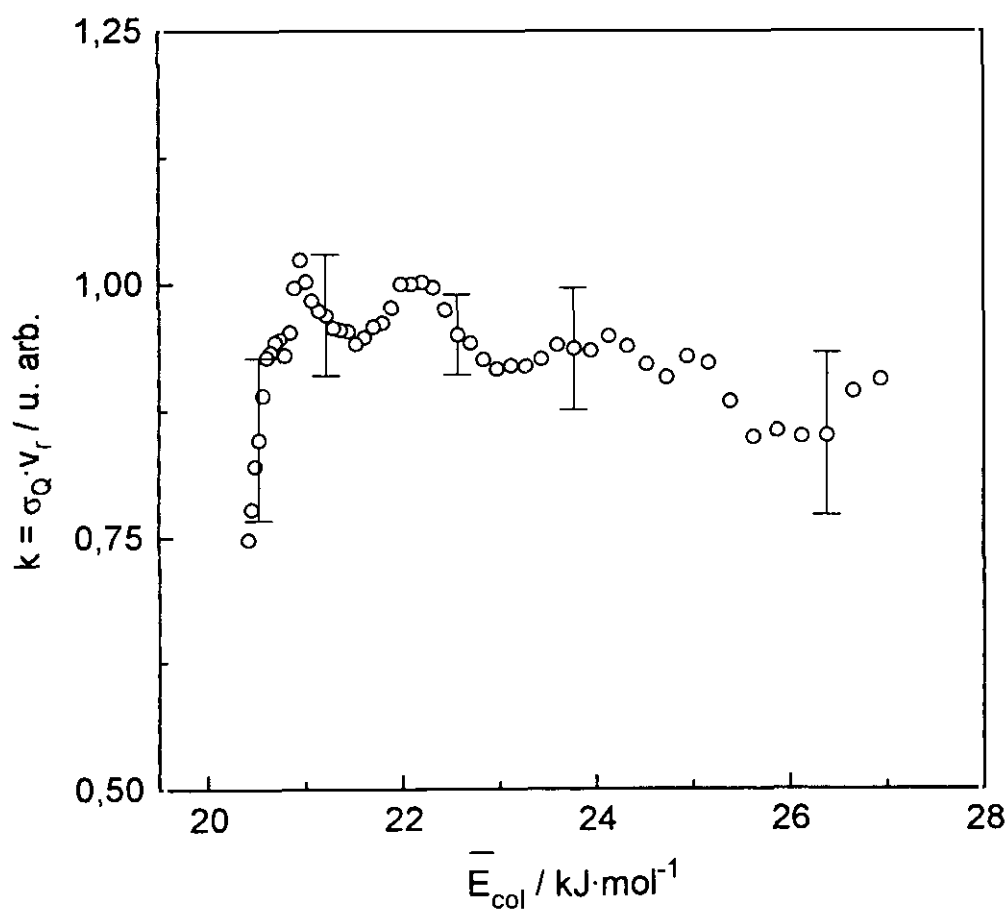
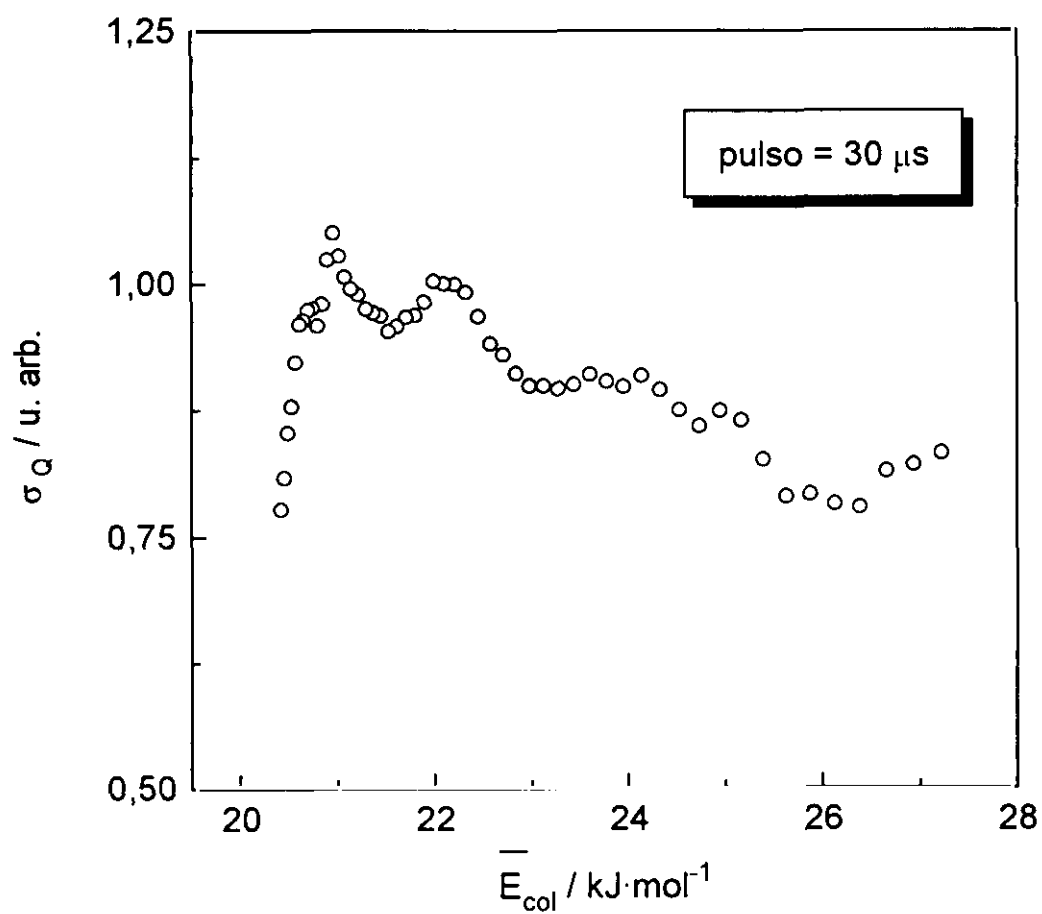
*Medidas realizadas con el contador multicanal.*

*En este caso, se ha seleccionado el intervalo de energías de colisión delimitado por la mayor incertidumbre en los resultados experimentales y por tanto en el cociente entre ellos.*



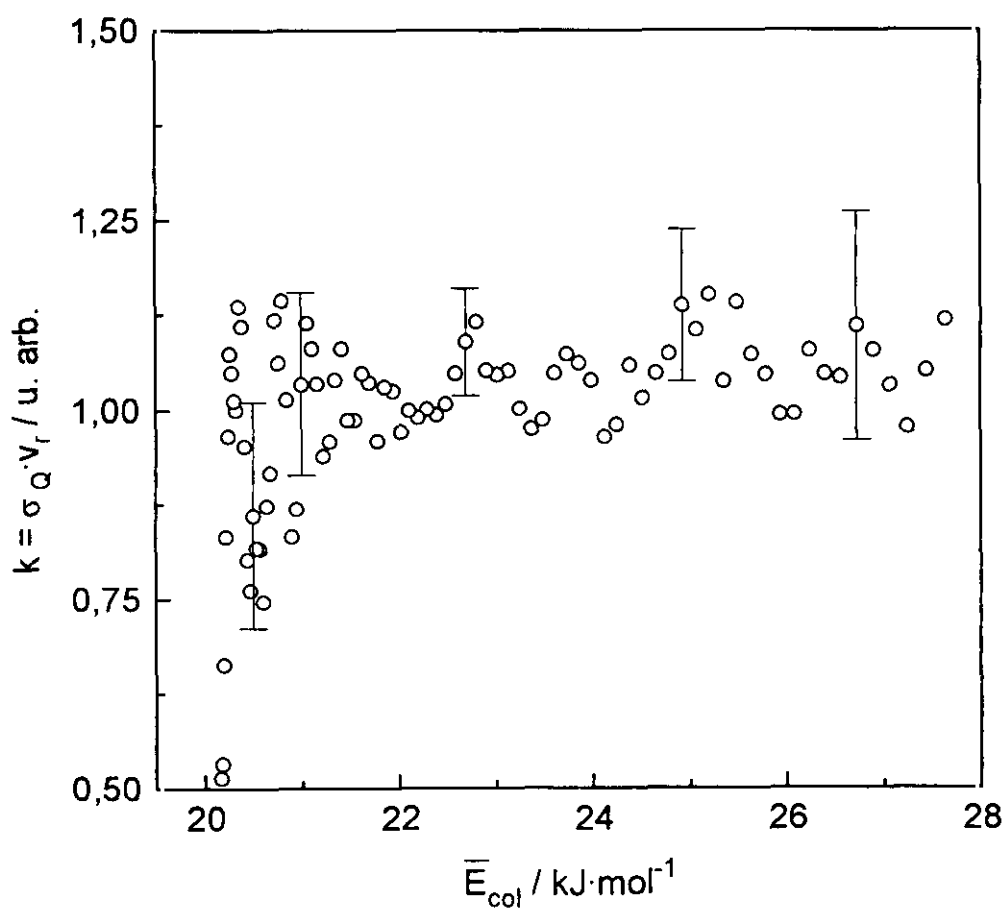
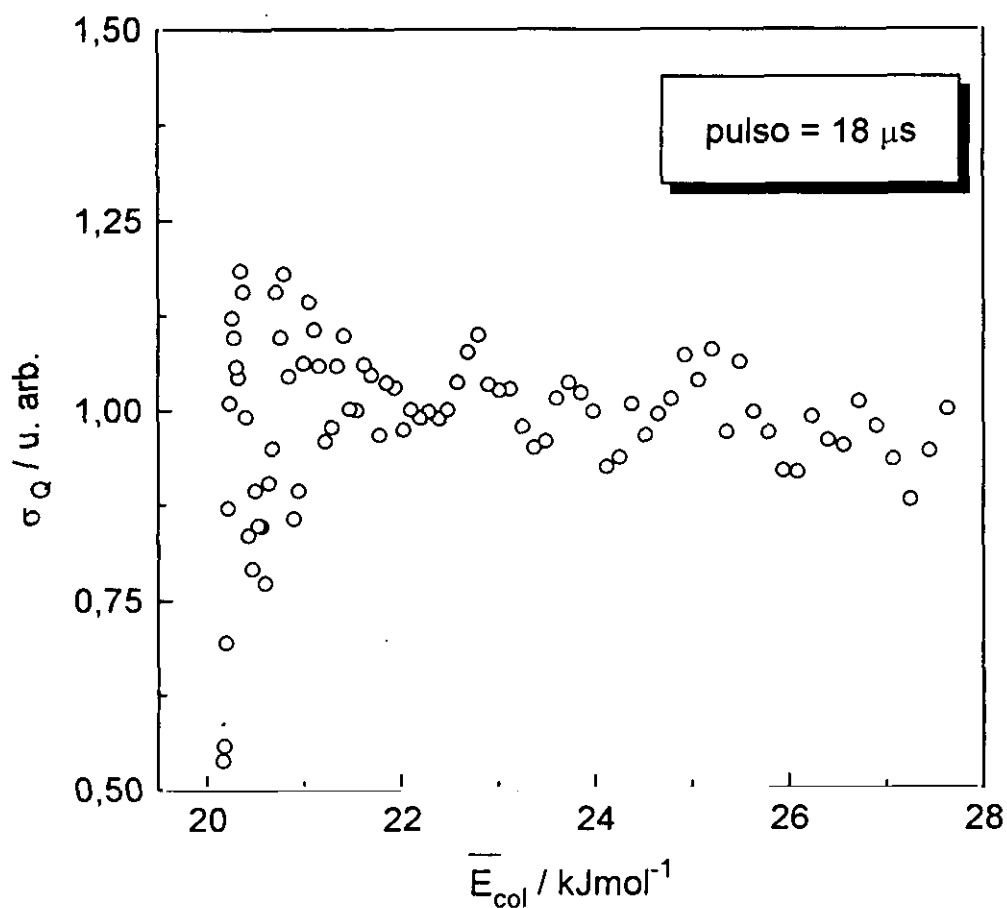
*Figura 3.23.- Función de excitación estado a estado y constante específica en función de la energía de colisión, obtenidas mediante cociente directo de las señales de quimiluminiscencia y único reactivo Ca,  $^1D_2$ , para el proceso  $Ca(^1D_2) + HBr \rightarrow CaBr(B) + H$ .*

*Medidas realizadas con el eductor o analizador de ondas.*



**Figura 3.24.-** *Función de excitación estado a estado y constante específica en función de la energía de colisión, obtenidas mediante cociente directo de las señales de quimiluminiscencia y único reactivo Ca,  $^1D_2$ , para el proceso  $\text{Ca}(^1D_2) + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}(B) + \text{H}$ .*

*Medidas realizadas con el contador multicanal.*



### 3.2.2.2 Experimentos a 60° y 90° - Dos estados reactivos

Por otra parte, la simulación de los resultados tanto a 60° como a 90°, se ha llevado a cabo mediante el programa de cálculo que se describe, junto al procedimiento seguido, en el apéndice I. Básicamente, el análisis consiste en proponer unas funciones de excitación,  $\sigma[v_r(t)]$ , para los dos estados reactivos y simular la evolución temporal de la quimiluminiscencia que darían las funcionalidades propuestas. Este tipo de tratamiento no presenta limitaciones en cuanto a la existencia de más de un estado reactivo, pudiendo aplicarse a todo el conjunto de resultados (con diferente ángulo de cruce, relación de estados reactivos, producto quimiluminiscente, condiciones de descarga) para confirmar así la funcionalidad encontrada para  $\sigma_{1D}[v_r(t)]$  a baja energía de colisión (figuras 3.19- 3.24), ampliar dicho intervalo y obtener la función de excitación del otro estado reactivo:  $\sigma_{3P}[v_r(t)]$ .

En la figura 3.25 se muestran las funciones de excitación de las reacciones  $\text{Ca}(^3P_1, ^1D_2) + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}(\text{A,B}) + \text{H}$ , que mejor ajustan todos resultados de los experimentos de quimiluminiscencia por tiempo de vuelo en cruce de haces, como los mostrados en las figuras 3.16 - 3.18.

Las funcionalidades resultantes son las siguientes:

$$\sigma_{3P} = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & E_{col} < E_0 \\ A \left( 1 - \frac{E_0}{E_{col}} \right) & E_{col} \geq E_0 \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} E_0(\text{CaBr, A}) \cong 31 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ E_0(\text{CaBr, B}) \cong 34 \pm 3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{array} \quad [32]$$

$$\sigma_{1D} = \left\{ \begin{array}{ll} \sigma_0 & E_{col} < E_0 \\ A' \left( \frac{E_0}{E_{col}} \right)^{1.2} & E_{col} \geq E_0 \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} E_0(\text{CaBr, A}) \cong 19 \pm 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ E_0(\text{CaBr, B}) \cong 21 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{array} \quad [33]$$

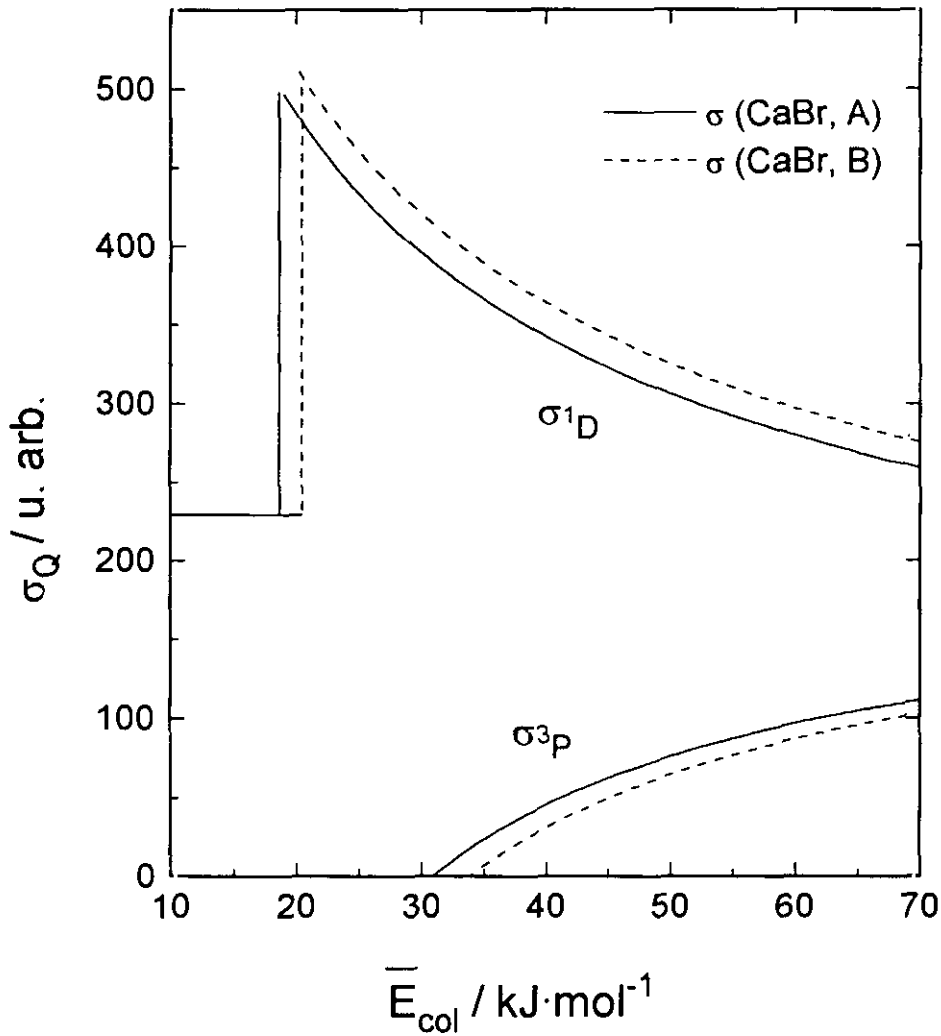
donde el valor de  $E_0$  depende de la reacción quimiluminiscente en cada caso (figura 3.25) y las constantes  $A$ ,  $\sigma_0$  y  $A'$  determinan la relación entre ambas secciones; las dos funcionalidades responden al modelo desarrollado por R. D. Levine y R. B. Bernstein<sup>132,133</sup> cuya expresión más general es:

$$\sigma(E_{col}) = K (E_{col})^{-1} (E_{col} - E_0)^{1-2/s} \quad [34]$$

donde  $K$  y  $s$  son constantes que se han ajustado en el proceso de simulación ( $K \equiv A$  y  $A'$  en las expresiones anteriores). Cuando  $s = \infty$ , el modelo reproduce la funcionalidad de  $\sigma_{3p}$  ascendente con la energía de colisión a partir de una energía umbral, conocida como modelo “línea de los centros”<sup>1,3,133</sup>. Además, para  $2 \leq s \leq 3$ , el modelo predice un aumento brusco a  $E_{col} > E_0$  y la disminución suave a partir de un máximo, análogamente a lo que se observa en las funciones de excitación  $\sigma_{1D}$ , obtenidas como cociente directo de los resultados a baja energía de colisión y a la obtenida por simulación para ese estado reactivo. Para energías inferiores al máximo, la reactividad es mucho más baja y constante en ese intervalo de energías de colisión, que se tiene en cuenta en la simulación y que sin embargo, no es posible recuperar en el cálculo de las energías medias (véase la figura 3.5).

Los ajustes de las señales de ambos canales quimiluminiscentes a los dos ángulos de cruce, con diferentes cocientes de estados metaestables y pulso de descarga, se presentan en las figuras 3.26-3.33 donde se indica también el sistema de detección utilizado en cada caso. Como se comprueba, la concordancia entre el resultado de la simulación y las señales de quimiluminiscencia es notable en los diferentes casos presentados. Además, las funciones de excitación que arrojan tales resultados son muy similares en cuanto a la formación del estado electrónico A ó B del radical  $\text{CaBr}^*$ , de acuerdo con lo observado por cociente directo de los resultados (véase figuras 3.19 - 3.24).

**Figura 3.25.-** Funciones de excitación estado a estado, correspondientes a los dos estados reactivos para ambos canales quimiluminiscentes estudiados:  $\text{Ca}(^3P_J, ^1D_2) + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}(A,B) + \text{H}$ , obtenidas por simulación de los resultados de quimiluminiscencia por tiempo de vuelo.

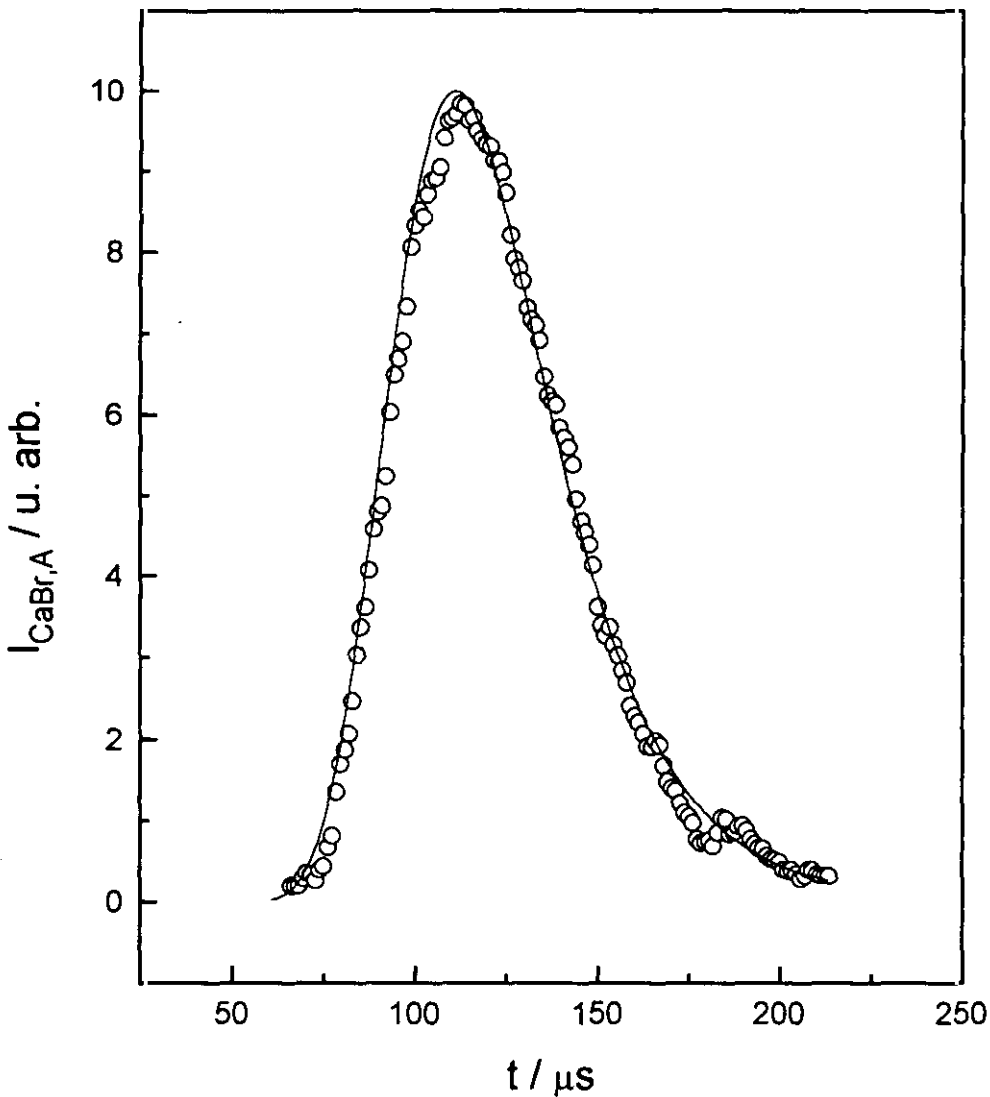


**Figura 3.26.-** Simulación de los perfiles temporales de quimiluminiscencia, mostrados en la figura 3.16(a): los puntos corresponden a los resultados experimentales medidos con el eductor y la línea sólida a la simulación utilizando las funciones de excitación mostradas en la figura 3.25. Tanto la señal como el ajuste se han normalizado a 10 en el máximo.

Señal de quimiluminiscencia: CaBr(A)

Angulo de cruce:  $90^\circ$

Cociente relativo de metaestables: 14

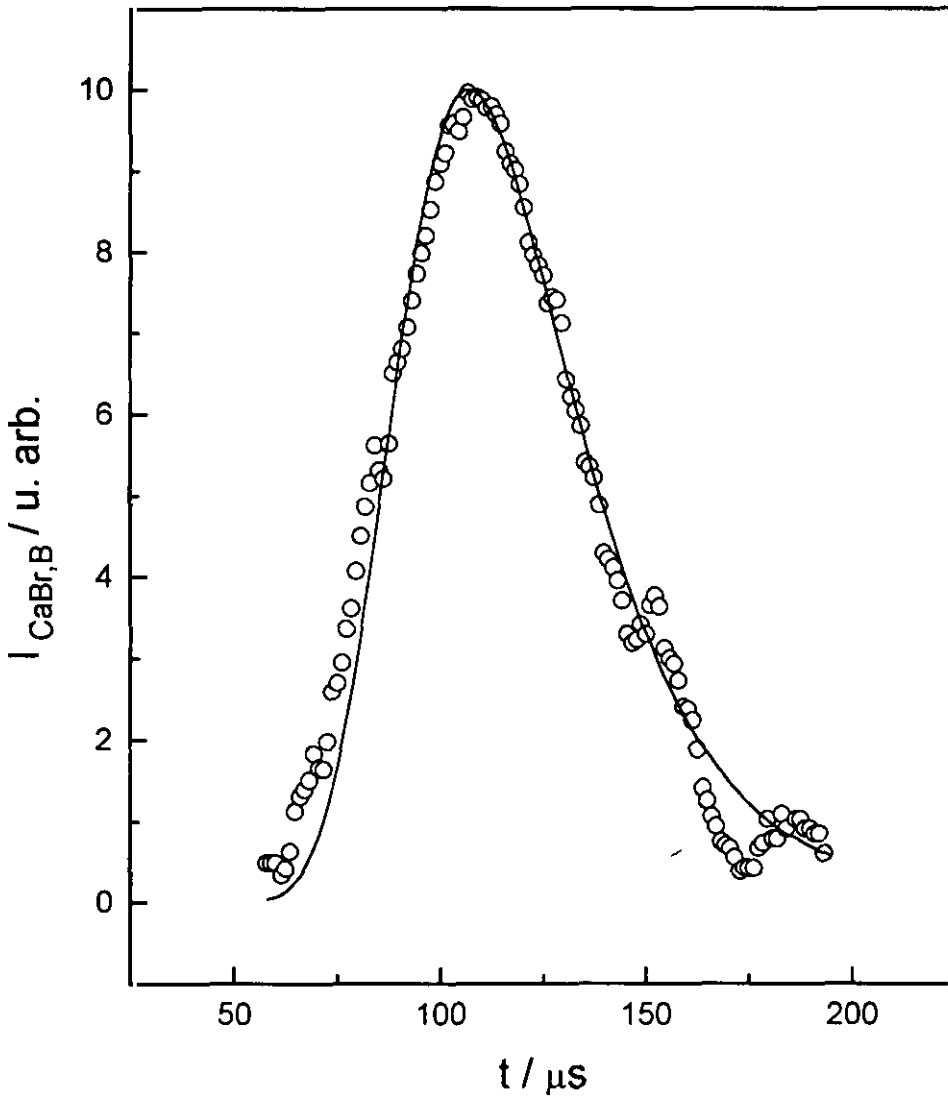


**Figura 3.27.-** Simulación de los perfiles temporales de quimiluminiscencia, mostrados en la figura 3.16(a): los puntos corresponden a los resultados experimentales medidos con el eductor y la línea sólida a la simulación utilizando las funciones de excitación mostradas en la figura 3.25. Tanto la señal como el ajuste se han normalizado a 10 en el máximo.

Señal de quimiluminiscencia: CaBr(B)

Angulo de cruce:  $90^\circ$

Cociente relativo de metaestables: 14

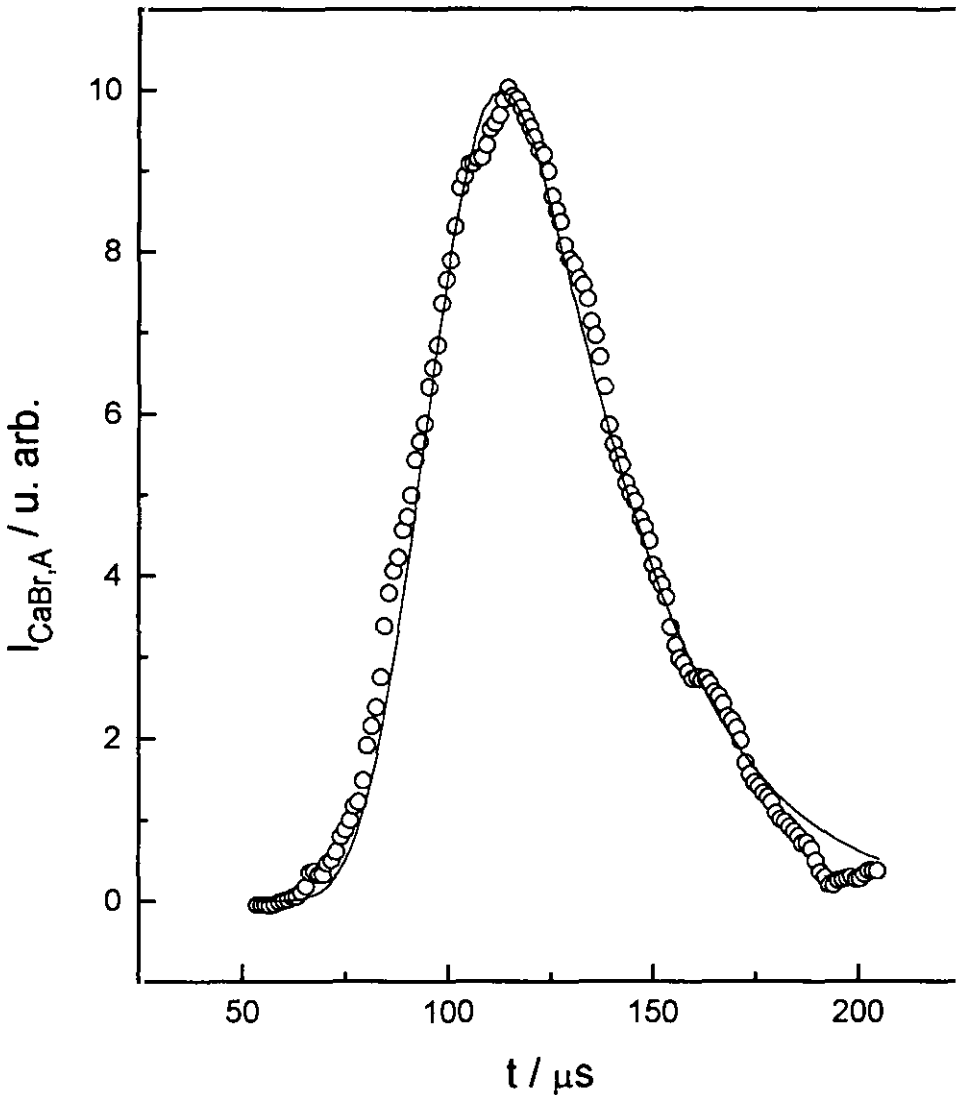


**Figura 3.28.-** Simulación de los perfiles temporales de quimiluminiscencia, mostrados en la figura 3.16(b): los puntos corresponden a los resultados experimentales medidos con el educador y la línea sólida a la simulación utilizando las funciones de excitación mostradas en la figura 3.25. Tanto la señal como el ajuste se han normalizado a 10 en el máximo.

Señal de quimiluminiscencia:  $\text{CaBr}(A)$

Angulo de cruce:  $60^\circ$

Cociente relativo de metaestables: 12

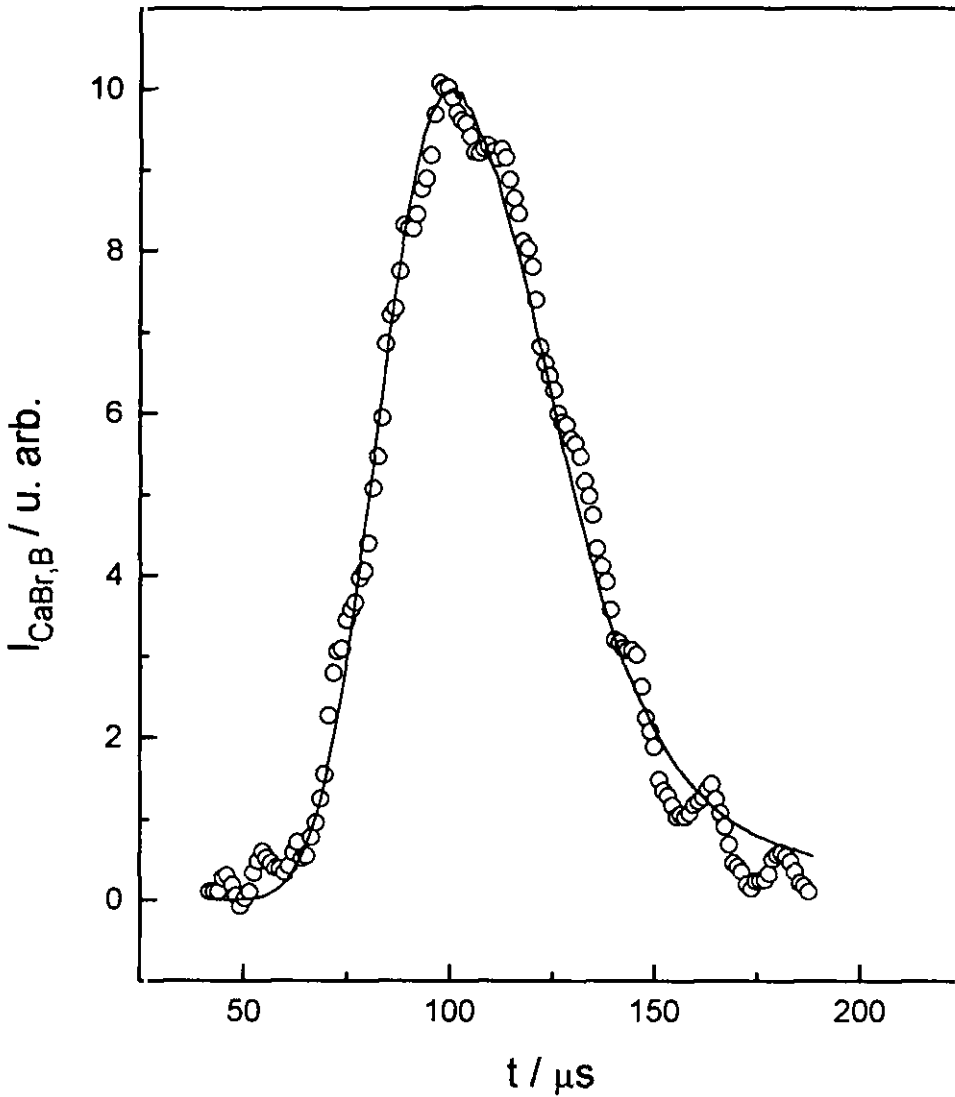


**Figura 3.29.-** Simulación de los perfiles temporales de quimiluminiscencia, mostrados en la figura 3.16(b): los puntos corresponden a los resultados experimentales medidos con el educador y la línea sólida a la simulación utilizando las funciones de excitación mostradas en la figura 3.25. Tanto la señal como el ajuste se han normalizado a 10 en el máximo.

Señal de quimiluminiscencia:  $\text{CaBr(B)}$

Angulo de cruce:  $60^\circ$

Cociente relativo de metaestables: 12

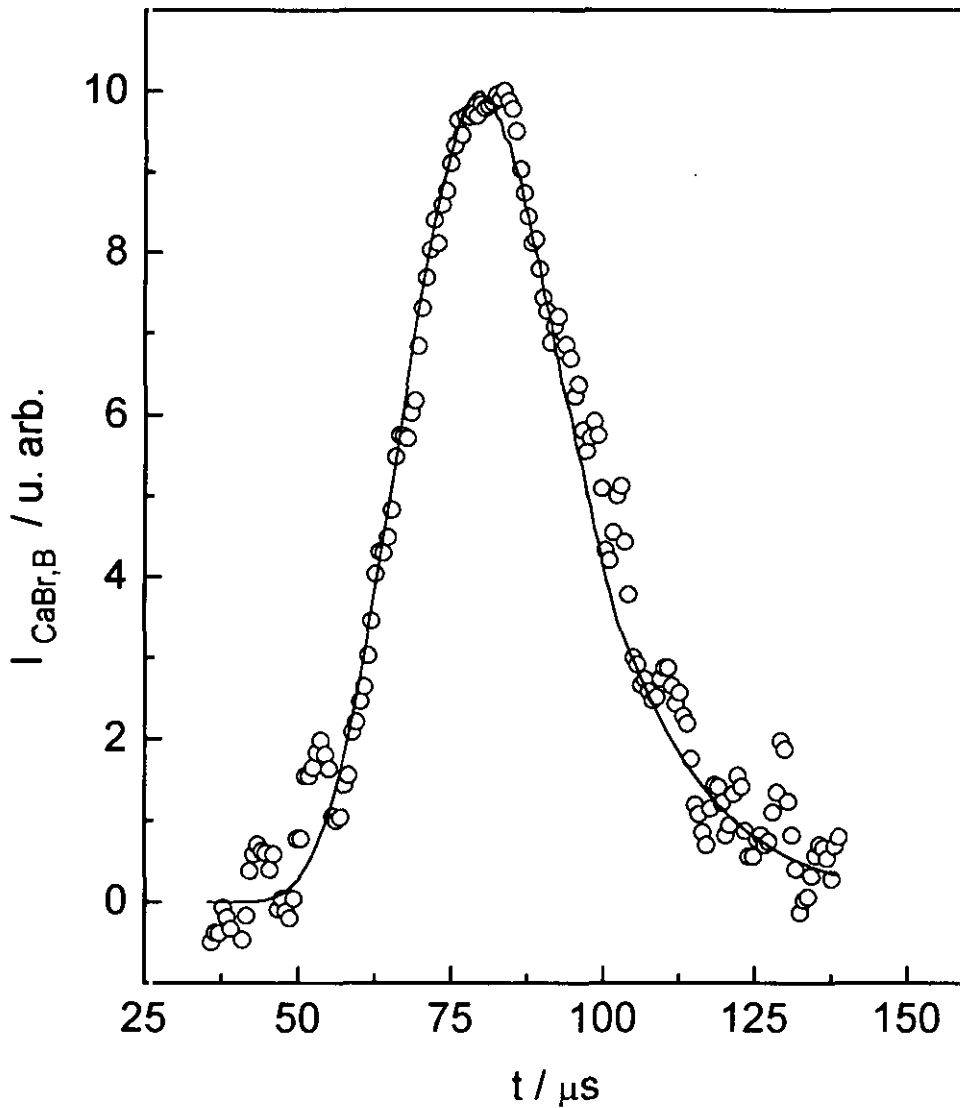


**Figura 3.30.-** Simulación de los perfiles temporales de quimiluminiscencia, mostrados en la figura 3.17: los puntos corresponden a los resultados experimentales medidos con el contador multicanal y la línea sólida a la simulación utilizando las funciones de excitación mostradas en la figura 3.25. Tanto la señal como el ajuste se han normalizado a 10 en el máximo.

Señal de quimiluminiscencia: CaBr(A)

Angulo de cruce:  $60^\circ$

Cociente relativo de metaestables: 11

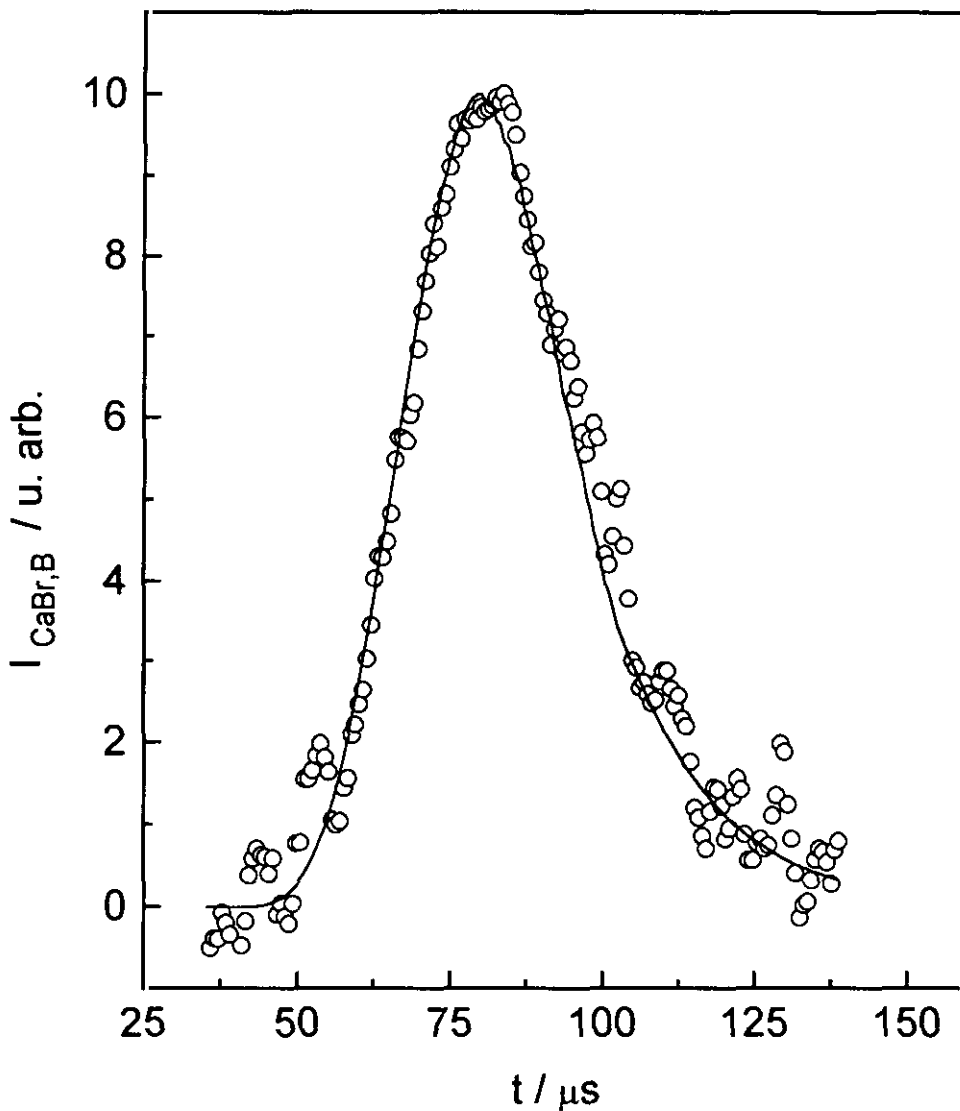


**Figura 3.31.-** Simulación de los perfiles temporales de quimiluminiscencia, mostrados en la figura 3.17: los puntos corresponden a los resultados experimentales medidos con el contador multicanal y la línea sólida a la simulación utilizando las funciones de excitación mostradas en la figura 3.25. Tanto la señal como el ajuste se han normalizado a 10 en el máximo.

Señal de quimiluminiscencia: CaBr(B)

Angulo de cruce:  $60^\circ$

Cociente relativo de metaestables: 11

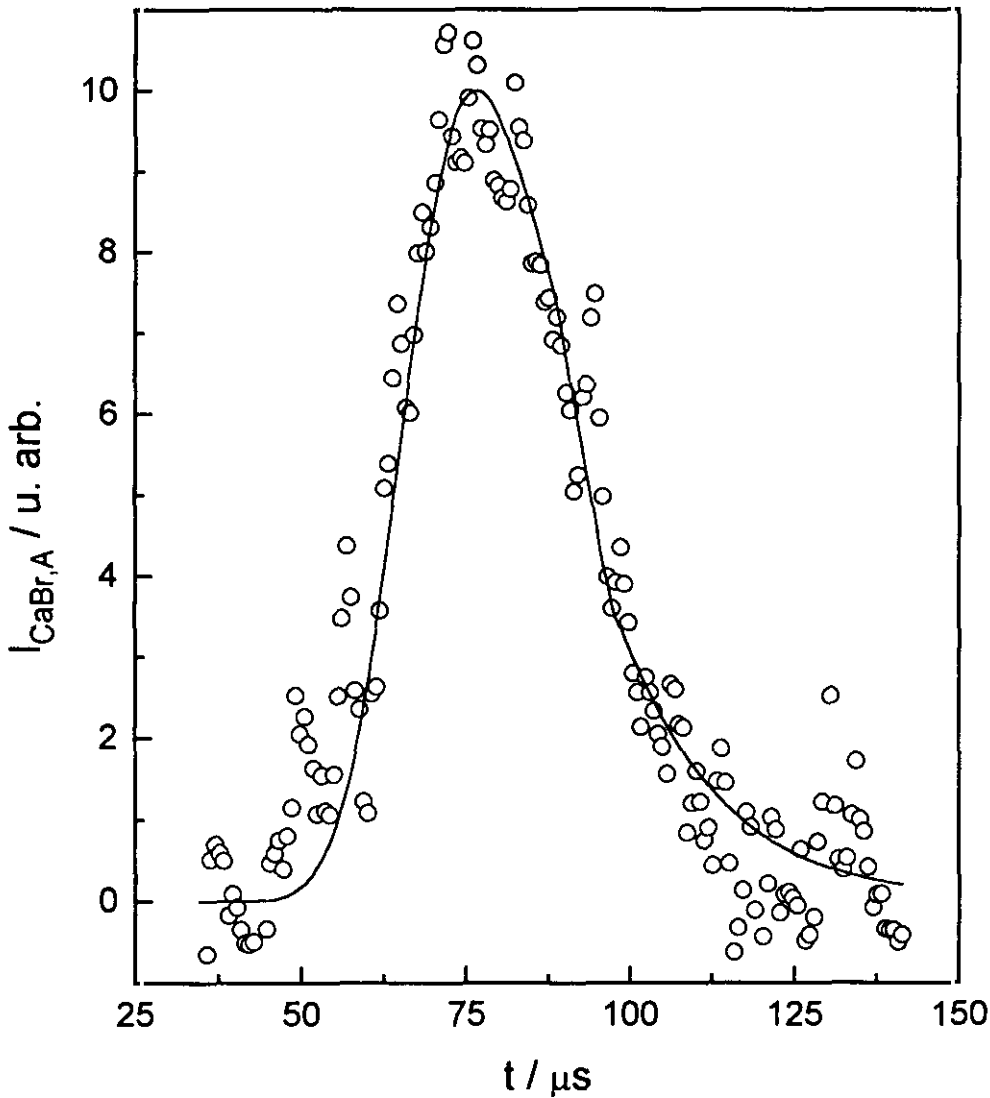


**Figura 3.32.-** Simulación de los perfiles temporales de quimiluminiscencia medidos con pulsos de descarga de  $4\mu\text{s}$  de anchura y mostrados en la figura 3.18: los puntos corresponden a los resultados experimentales medidos con el contador multicanal y la línea sólida a la simulación utilizando las funciones de excitación mostradas en la figura 3.25. Tanto la señal como el ajuste se han normalizado a 10 en el máximo.

Señal de quimiluminiscencia:  $\text{CaBr}(A)$

Angulo de cruce:  $60^\circ$

Cociente relativo de metaestables: 12

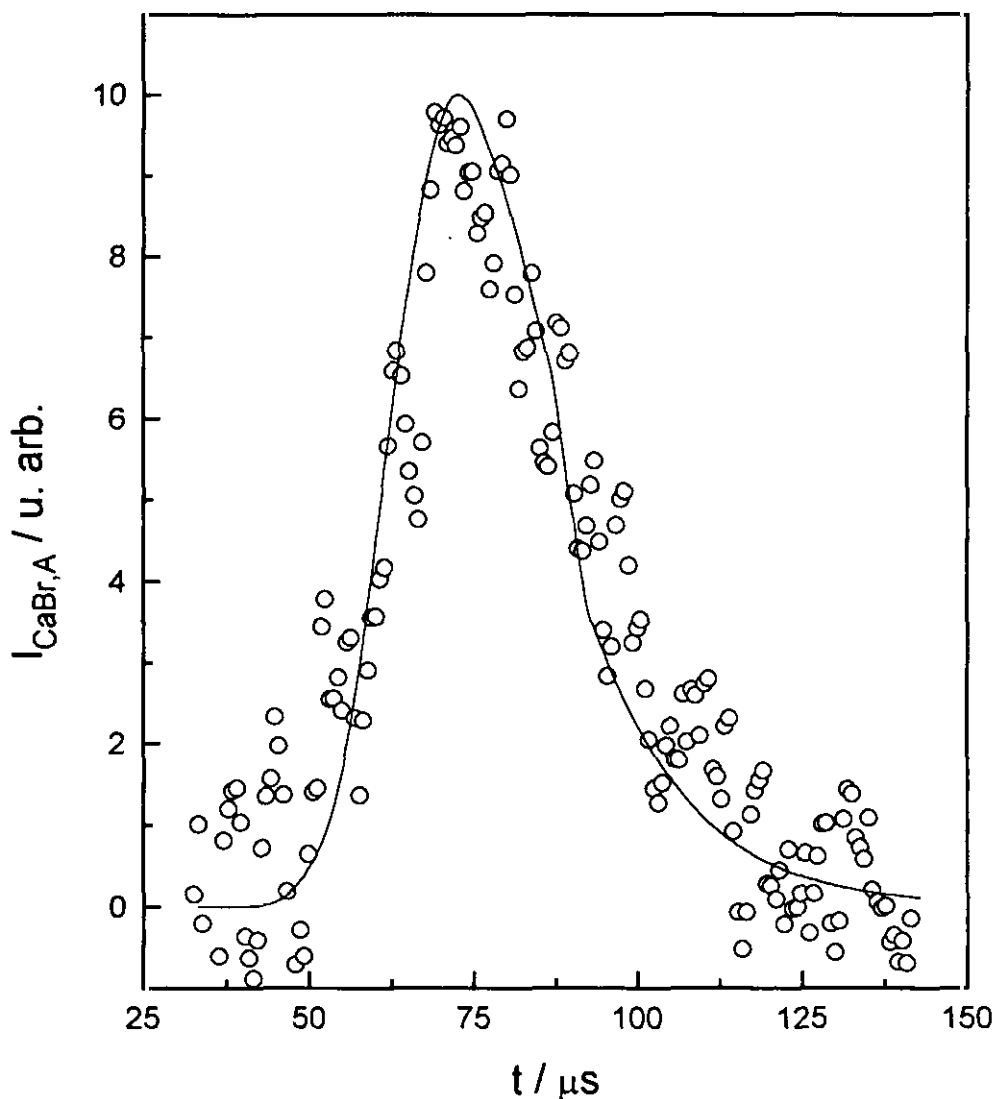


**Figura 3.33.-** Simulación de los perfiles temporales de quimiluminiscencia medidos con pulsos de descarga de  $2 \mu\text{s}$  de anchura y mostrados en la figura 3.18: los puntos corresponden a los resultados experimentales medidos con el contador multicanal y la línea sólida a la simulación utilizando las funciones de excitación mostradas en la figura 3.25. Tanto la señal como el ajuste se han normalizado a 10 en el máximo.

Señal de quimiluminiscencia:  $\text{CaBr}(A)$

Angulo de cruce:  $60^\circ$

Cociente relativo de metaestables: 12



### 3.3 SISTEMA Ca + RX (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> y n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; X = I, OH)

La técnica experimental haz-gas también nos ha permitido estudiar y comparar la reactividad de una serie de sistemas a través de sus secciones de quimiluminiscencia en unidades absolutas.

#### 3.3.1 Reacción Ca + RI → CaI + R (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> y n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)

##### 3.3.1.1 Energética y espectros de quimiluminiscencia

La figura 3.34 muestra el diagrama energético correspondiente al sistema referido, para el que se han utilizado las siguientes energías de disociación:

	$D_0^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Ref.
Ca-I	280,33	134
CH <sub>3</sub> -I	235,41	135,136
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -I	229,62	135
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -I	225,76	137

En el que se puede comprobar cómo los estados quimiluminiscentes del radical CaI, estados A, <sup>2</sup>Π y B, <sup>2</sup>Σ, son accesibles desde ambos estados metaestables del átomo de calcio.

En la figura 3.35 se presentan los espectros de quimiluminiscencia en condiciones haz-gas, de los sistemas:

	$\bar{E}_{col} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
CH <sub>3</sub> I → CaI (A,B) + CH <sub>3</sub>	16,4
Ca( <sup>3</sup> P <sub>1</sub> , <sup>1</sup> D <sub>2</sub> ) + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I → CaI (A,B) + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	18,0
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I → CaI (A,B) + n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	18,2

junto a las cuales se indica la energía de colisión media correspondiente a los experimentos haz-gas.

En los tres casos se han mantenido constantes las condiciones de presión de gas reactivo y de descarga en el haz atómico de Ca, de tal forma que las emisiones atómicas  $^1D_{2-1}S_0$  y  $^3P_{1-1}S_0$ , tienen la misma intensidad en los tres espectros incluidos en la figura, en la que se ha truncado la señal más intensa del  $^3P$  por claridad.

### 3.3.1.2 Secciones reactivas en unidades absolutas

De acuerdo con la energética de estas reacciones, la intensidad de quimiluminiscencia se expresa como suma de dos contribuciones, en base al *Modelo de los dos estado reactivos*<sup>68</sup>, según la ecuación

$$I_{Cal} = n_g \bar{v}_r \left( \frac{I_{3P}}{A_{3P-1S} F_J} \cdot \sigma_{3P} + \frac{I_{1D}}{A_{1D-1S}} \cdot \sigma_{1D} \right) \quad [1]$$

donde  $I_{Cal}$  es la intensidad de quimiluminiscencia correspondiente a los dos estados electrónicos A y B, y el resto de las magnitudes son equivalentes a las vistas para el sistema  $Ca^* + HBr$  en el apartado 3.2.1.2. La congestión espectral de las emisiones desde los estados A y B, impide resolver las secciones reactivas para cada uno, de modo que sólo se calculan secciones globales de quimiluminiscencia desde cada estado metaestable. Integrando las señales correspondientes en los espectros de quimiluminiscencia corregidos, se obtienen  $I_{Cal}$ ,  $I_{3P}$  e  $I_{1D}$ , y de las expresiones [16]-[17] se calculan la densidad de gas y la velocidad relativa media de cada sistema.

Representado el cociente  $\frac{I_{Cal}}{n_g \cdot I_{1D}}$  frente a la relación de metaestables  $\frac{I_{3P}}{I_{1D}}$  de

diferentes experimentos y mediante el ajuste lineal de estos resultados que predice el modelo, se obtienen las secciones reactivas de la ordenada en el origen y la pendiente. Dichas representaciones se muestran en la figura 3.36 para las tres reacciones estudiadas.

**Figura 3.34.-** Diagrama energético del sistema  $\text{Ca} + \text{RI} \rightarrow \text{CaI} + \text{R}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$  y  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ). Los estados electrónicos, A y B, del CaI se han obtenido de la referencia 85. Sólo se muestran los valores numéricos de  $T_e(\text{CaBr}, \text{A})$  y  $T_e(\text{CaBr}, \text{B})$  correspondientes a la reacción  $\text{Ca} + \text{CH}_3\text{I}$  para evitar la congestión de todos los estados en la figura.

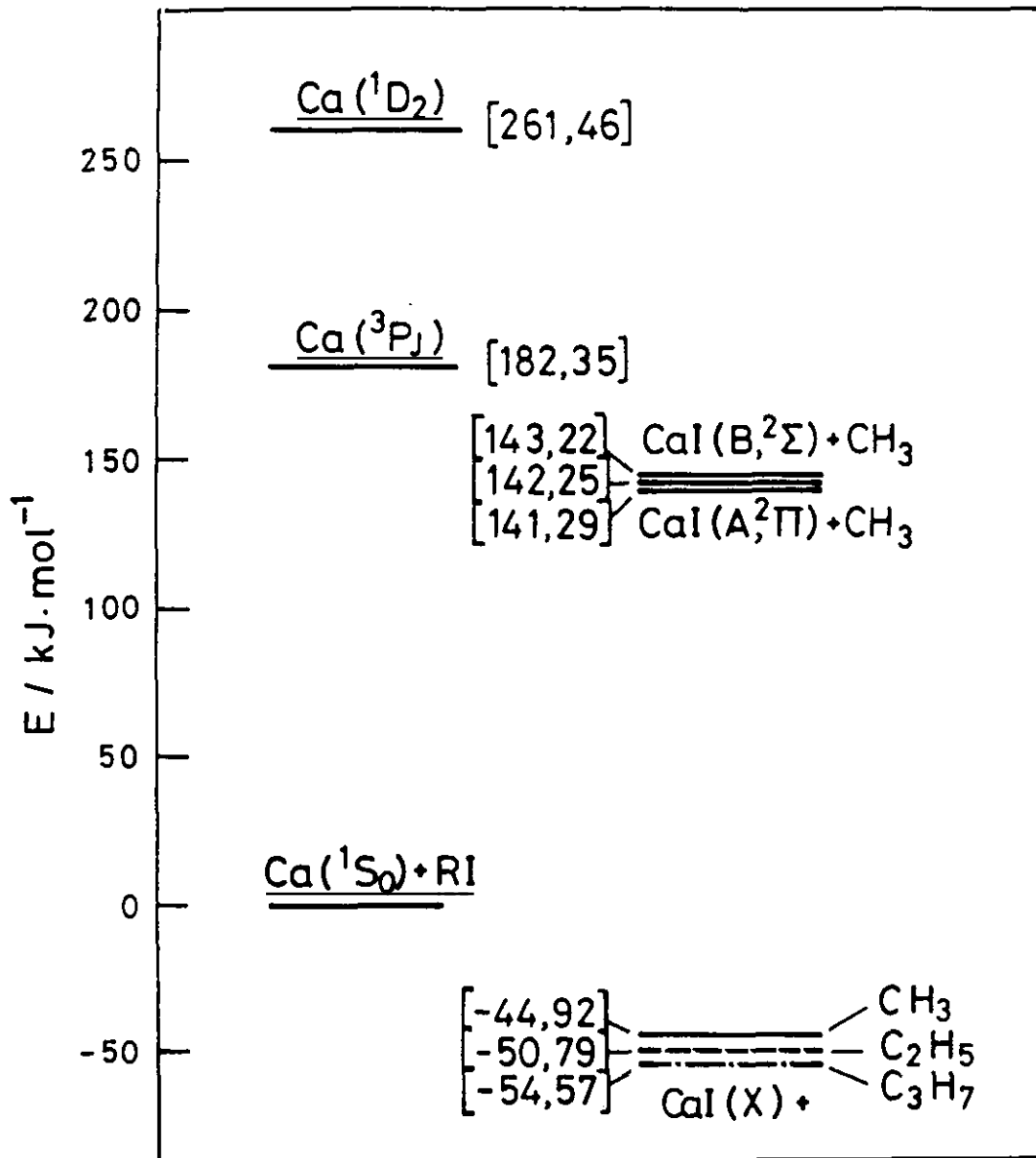


Figura 3.35.- Espectros de quimiluminiscencia en condiciones haz-gas, corregidos con la respuesta del sistema de detección, del sistema  $Ca^* + RI \rightarrow CaI^* + R$  ( $R = CH_3$ ,  $C_2H_5$  y  $n-C_3H_7$ ). La señal correspondiente al metaestable  $^3P_1$ , se ha truncado para mostrar con mayor claridad las bandas moleculares.

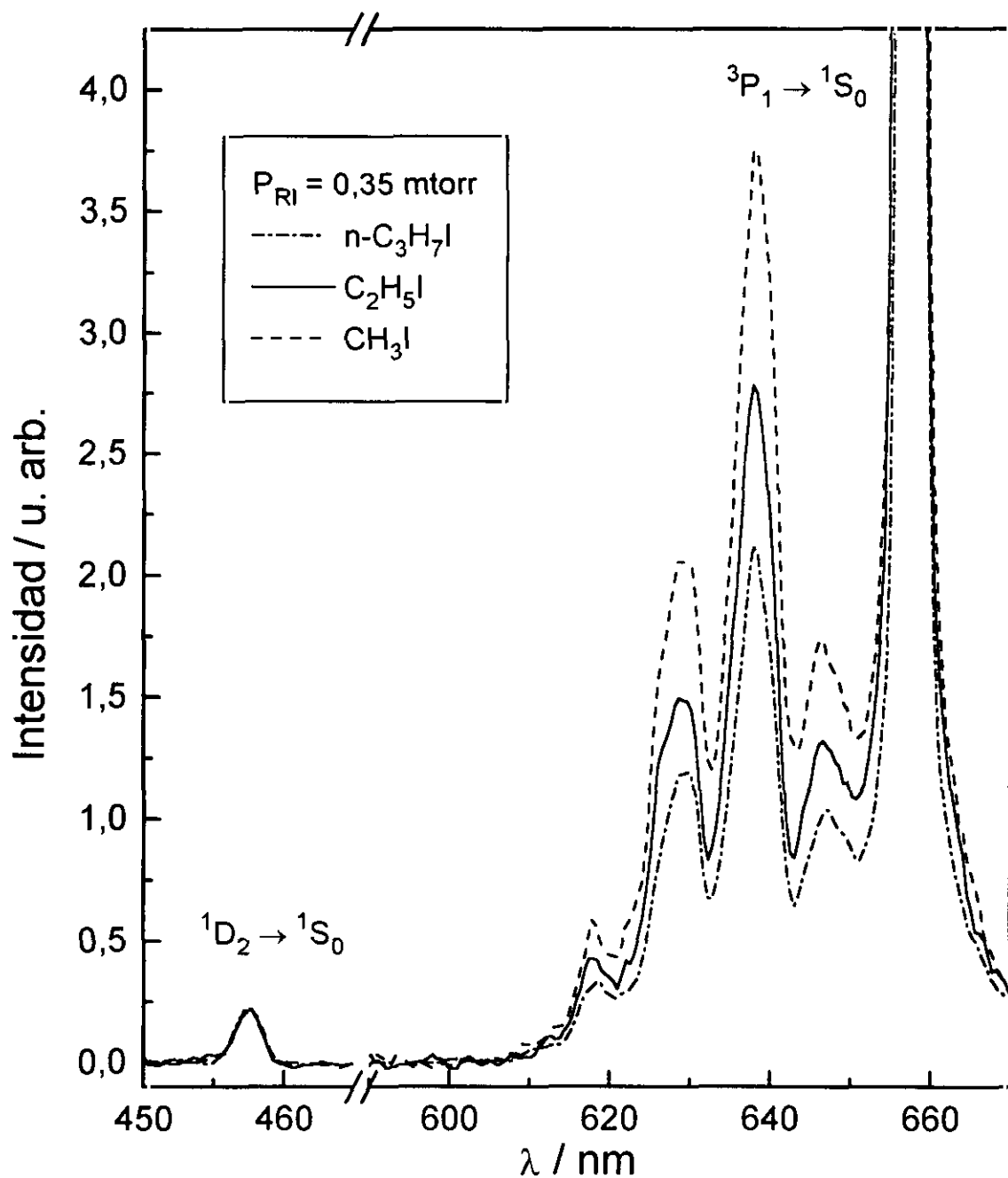
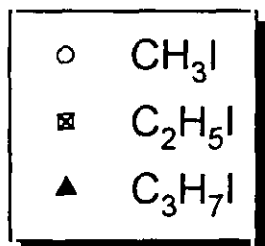
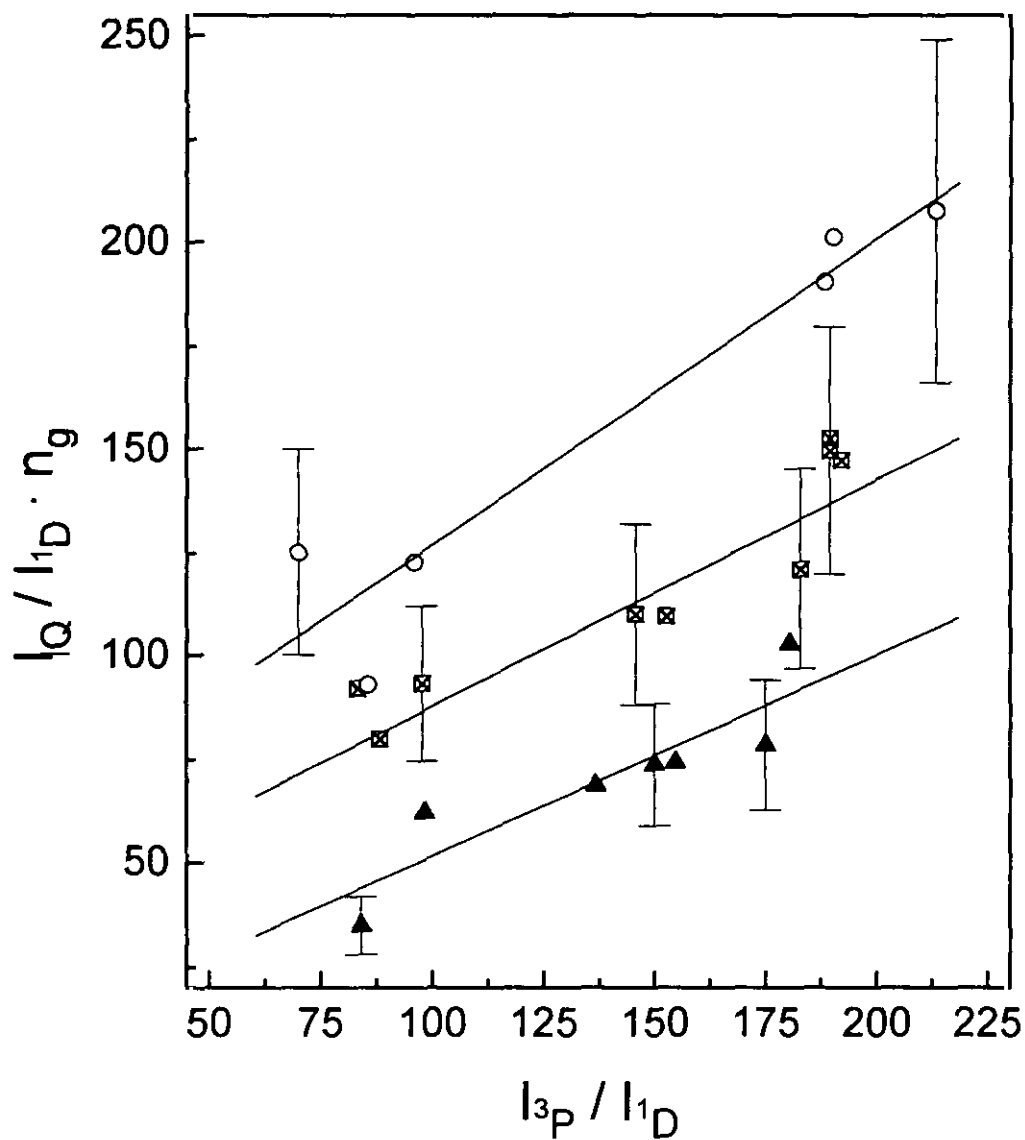


Figura 3.36.- Representación lineal del "Modelo de los dos estados reactivos" para las tres reacciones indicadas  $Ca^* + RI \rightarrow CaI + R$ , de donde se obtienen las secciones reactivas en unidades absolutas que se recogen en la tabla 3.9.



En la tabla 3.9 se incluyen las secciones de quimiluminiscencia en unidades absolutas, tanto para el  $^1D_2$  como para el  $^3P_J$ , de la familia de reacciones  $Ca^* + RI \rightarrow CaI(A+B) + R$  ( $R = CH_3, C_2H_5$  y  $n-C_3H_7$ ). El error experimental engloba los errores en los coeficientes de Einstein, la medida de la presión de gas, de la velocidad relativa y de las señales atómicas y de productos.

**Tabla 3.9-** Secciones de quimiluminiscencia en unidades absolutas para la familia  $Ca^* + RI \rightarrow CaI(A,B) + R$ , ( $R = CH_3, C_2H_5$  y  $n-C_3H_7$ ).

R =	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
$\sigma_Q (^1D_2) / \text{Å}^2$	$8,0 \pm 3,2$	$4,3 \pm 1,7$	$2,4 \pm 1,0$
$\sigma_Q (^3P_J) / \text{Å}^2$	$1,8 \pm 0,9$	$1,7 \pm 0,9$	$1,5 \pm 0,8$

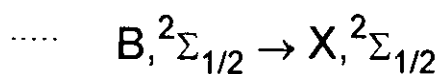
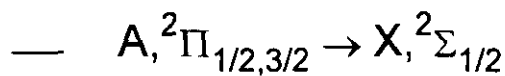
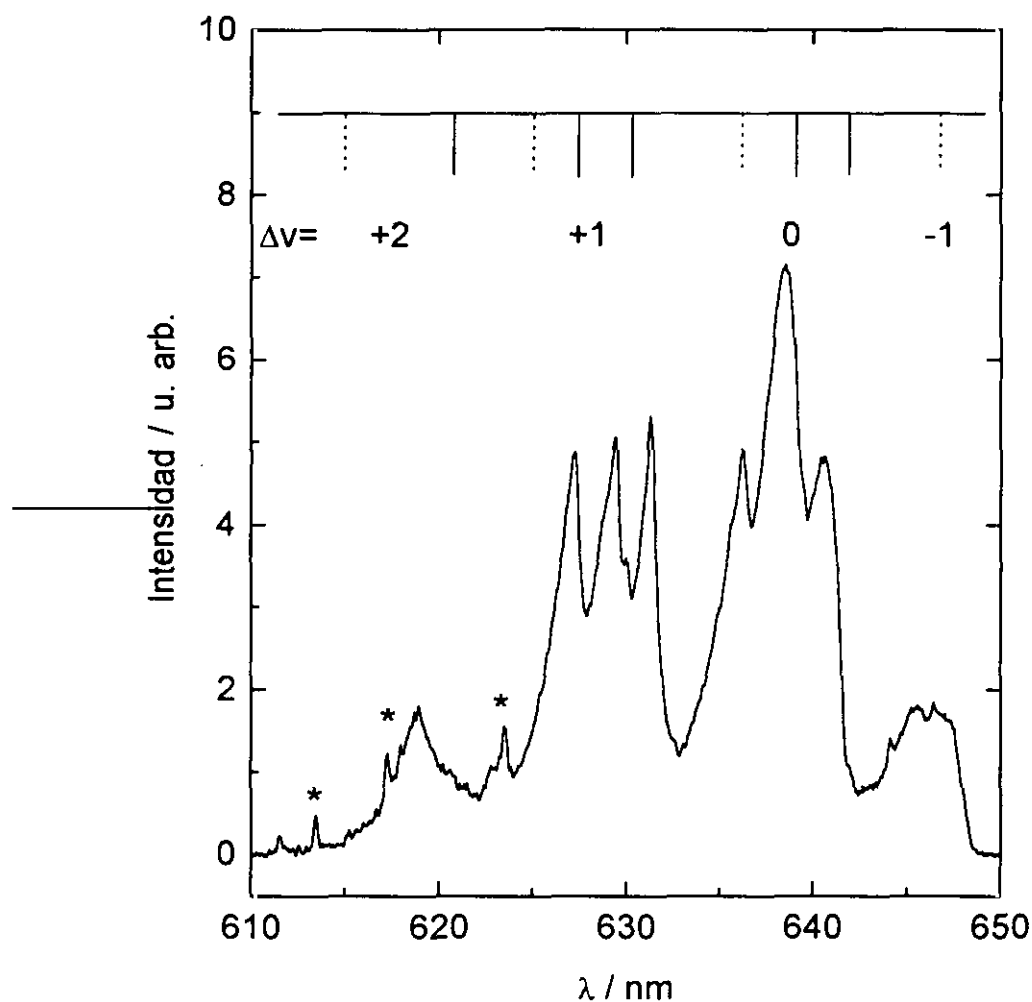
### 3.3.1.3 Espectroscopia de emisión del radical CaI

Análogamente al sistema  $Ca + HX$ , se ha tomado el espectro de emisión del radical CaI, producto de las reacciones estudiadas, con mayor resolución espectral como se puede comprobar en la figura 3.37.

Es interesante confirmar la progresiva congestión que se observa entre las dos bandas moleculares A-X y B-X, al pasar de CaCl a CaBr y a CaI, para el que la diferencia energética entre los dos estados excitados ( $\sim 90 \text{ cm}^{-1}$ ) es muy similar al desdoblamiento espín-orbital ( $\sim 60 \text{ cm}^{-1}$ ) del estado A,  $^2\Pi_{1/2,3/2}$ . En el espectro de emisión del CaI, se muestran las secuencias vibracionales  $\Delta v = 0, \pm 1$ , y  $+2$ , para las dos bandas moleculares, aunque sólo se resuelven las secuencias más intensas y aparecen también algunas líneas atómicas.

Se ha llevado a cabo la simulación del espectro de emisión del CaI mediante el programa de cálculo utilizado para las especies CaCl y CaBr, que se describe en el apéndice II.

**Figura 3.37.-** Espectro de emisión del radical *CaI*, donde se muestran las secuencias vibracionales de las dos bandas moleculares indicadas. Los asteriscos corresponden a las transiciones atómicas permitidas:  $\text{Ca } 4s5s, {}^3S_1 \rightarrow 4s4p, {}^3P_J$ , reflejo de la descarga utilizada para generar los metaestables  ${}^3P_J$  y  ${}^1D_2$ .



El procedimiento seguido en la simulación del espectro del CaI, comienza por asignar las constantes moleculares no perturbadas, por la gran proximidad entre los estados excitados A y B<sup>78</sup>. Para ello se han utilizado las tabuladas en el trabajo de Reisner *et al.*<sup>85</sup> y en el publicado recientemente por Keijzer *et al.*<sup>86</sup>. En ambos casos se tiene en cuenta la perturbación en los niveles vibro-rotacionales de los estados B,  $^2\Sigma_{1/2}$ , A  $^2\Pi_{1/2}$  y A,  $^2\Pi_{3/2}$  con igual  $v$ ,  $J$  y paridad, para deducir del ajuste a los espectros experimentales, las constantes espectroscópicas.

El conjunto de constantes utilizadas finalmente en la simulación de los espectros, se recoge en la tabla 3.10, junto a la referencia de cada una. En esta misma tabla también se listan los factores Frank-Condon,  $f(v',v'')$ , de los primeros estados vibracionales para las secuencias  $\Delta v = 0, \pm 1$ .

Una vez resuelta la cuestión de las constantes espectroscópicas, que conduce al cálculo correcto de las transiciones vibro-rotacionales ( $v', J' \rightarrow v'', J''$ ) observadas experimentalmente, se aborda el ajuste de las intensidades relativas de estas emisiones. Debido a la combinación de la resolución experimental del sistema de detección con la congestión espectral de las bandas moleculares (valores muy similares en las constantes vibracionales) y la principal intensidad de los factores Frank-Condon en las secuencias  $\Delta v = 0, \pm 1$ ; este ajuste de intensidades se ha concentrado en el de las secuencias  $\Delta v = 0, +1$  de las dos bandas moleculares. Además, la gran exotermicidad de estas reacciones hace necesario incluir la emisión desde estados vibracionales altos ( $v' \approx 30$ ) en la simulación de los espectros, lo que ha requerido aumentar el cálculo de los factores Frank-Condon, a estos valores.

En la simulación, por tanto, se ajustan las poblaciones vibracionales y rotacionales de los estados A y B y el reparto electrónico entre ambos, que mejor reproducen los espectros medidos. Se han propuesto distribuciones estadísticas en vibración y rotación y no estadísticas en vibración, respetando en todos los casos el balance energético que da el valor máximo de  $v'$  en los estados excitados A y B. El resultado final son las temperaturas que caracterizan las poblaciones vibro-

rotacionales estadísticas de los dos estados, que se presentan en la tabla 3.11 y el espectro simulado correspondiente se muestra en la figura 3.38.

**Tabla 3.10-** Constantes espectroscópicas del radical Cal en  $\text{cm}^{-1}$  (ref. 85 y 86), y factores Frank-Condon de los primeros estados  $v'-v''$ . (Los valores marcados con superíndice \* han sido tomados de la referencia 86)

	X, $^2\Sigma^+$	A, $^2\Pi$	B, $^2\Sigma^+$
$T_e$	0	15624,67	15701,10*
$\omega_e$	238,7496	241,19	241,241*
$\omega_e x_e$	0,62789	0,6947*	0,6935*
$B_e$	0,0693254	0,070460	0,071572
$\alpha_e \times 10^4$	2,640	2,15	3,95
$D_e \times 10^8$	2,34	4,4	2,3400
$\gamma_e$ espín-rotación	0,005617	-	-0,14965
$\rho_e$ lambda	-	-0,013674	-
$A_e$ espín orbital	-	45,8968	-
$R_e/\text{Å}$	2,8286	2,8057	2,7839

**B  $^2\Sigma^+$  - X  $^2\Sigma^+$  (Ref. 86)**

$v'$	$v''=0$	1	2	3	4	5
0	0,815	0,159				
1	0,175	0,530	0,232			
2		0,286	0,348	0,258		
3			0,355	0,229	0,261	
4				0,395	0,147	0,259
5					0,412	0,084

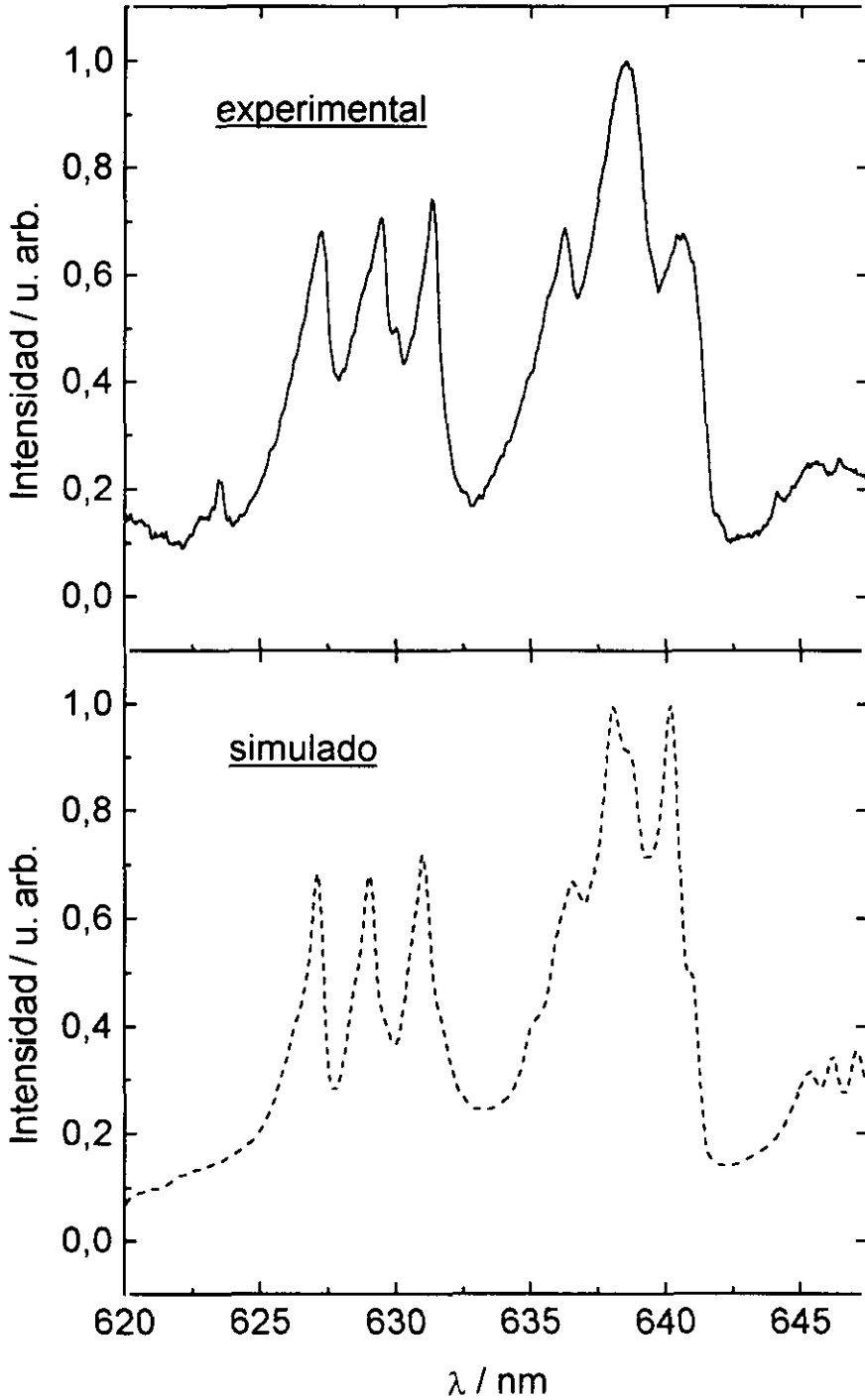
**A  $^2\Pi$  - X  $^2\Sigma^+$  (Ref. 86)**

$v'$	$v''=0$	1	2	3	4	5
0	0,943	0,054				
1	0,057	0,830	0,104			
2		0,113	0,720	0,148		
3			0,167	0,616	0,185	
4				0,217	0,522	0,211
5					0,262	0,444

**Tabla 3.11.-** *Parámetros que caracterizan las poblaciones vibracional y rotacional de los estados A y B del Cal recién formado, con el que se ha simulado el espectro de la figura 3.38.*

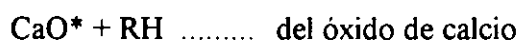
	$T_{\text{vib}} / \text{K}$	$T_{\text{rot}} / \text{K}$
Cal (A)	3800	3800
Cal (B)	3000	3500

**Figura 3.38.-** Espectro de emisión del radical Cal; experimental (igual al de la figura 3.37 pero normalizado a 1 en el máximo) y simulado utilizando las constantes espectroscópicas de la tabla 3.10 y las poblaciones vibro-rotacionales caracterizadas por las temperaturas de la tabla 3.11.



### 3.3.2 Reacción $\text{Ca} + \text{ROH} \rightarrow \text{CaOH} + \text{R}$ ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ y $n\text{-C}_3\text{H}_7$ )

Otra familia de reacciones estudiada es la del calcio metaestable con alcoholes de bajo peso molecular:  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  y  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ . Los canales reactivos observados experimentalmente en reacciones similares de metales alcalinotérreos con moléculas que contienen grupos OH, predicen la formación de los siguientes productos quimiluminiscentes<sup>88,89,90</sup>:



según las condiciones experimentales y el estado electrónico del metal atacante.

#### 3.3.2.1 Energética y espectros de quimiluminiscencia

En las figuras 3.39 y 3.40 se muestran los diagramas energéticos para los sistemas  $\text{Ca} + \text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  respectivamente, donde se incluyen los diferentes canales reactivos posibles.

El diagrama correspondiente al tercer sistema,  $\text{Ca} + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , no debe diferir mucho de los dos mostrados. Aunque la energía de disociación de  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-OH}$  no se conoce, si esta tabulada la del  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{-OH}$  con un valor igual al del  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$ . Por otra parte, tampoco se ha encontrado en la bibliografía la energía de disociación del  $\text{Ca-OC}_3\text{H}_7$ , aunque ésta puede suponerse del mismo orden que la de los otros alcóxidos.

En estudios espectroscópicos de los alcóxidos de metales alcalinotérreos<sup>90</sup>, MOR, se comprueba que la naturaleza de R en el ligando  $\text{OR}^-$  apenas perturba la estructura electrónica de las especies MOR, por lo que se pueden considerar fuerzas de enlace M-OR similares para los diferentes componentes de la serie  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$  y  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ .

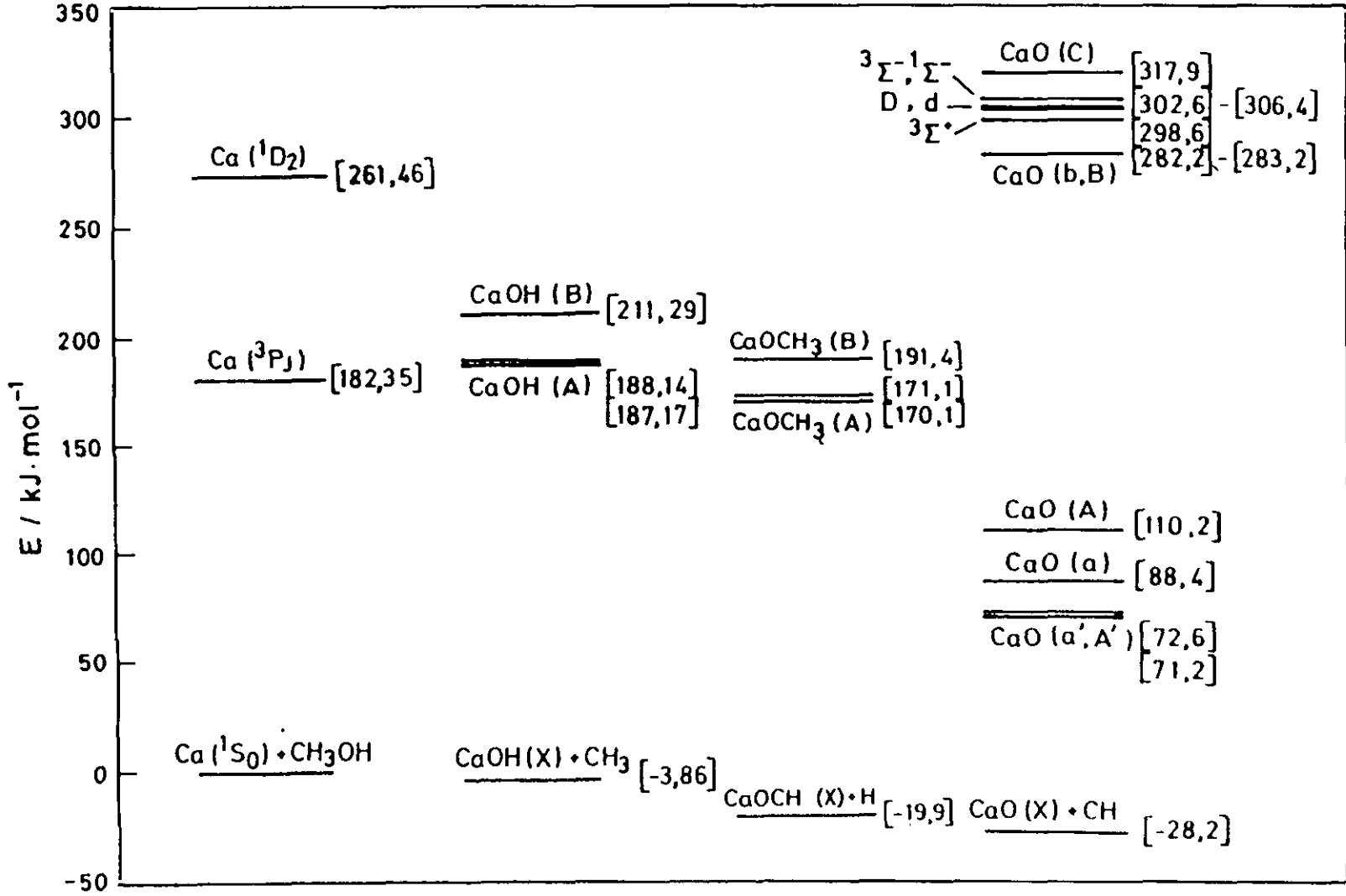


Figura 3.39.- Diagrama energético del sistema  $\text{Ca} + \text{CH}_3\text{OH}$ , donde se pretende reflejar los diferentes canales reactivos abiertos en estos sistemas. Los valores de la energía electrónica de los estados excitados del monohidróxido y alcóxido de calcio se han obtenido de las referencias 99, 138 y 139.

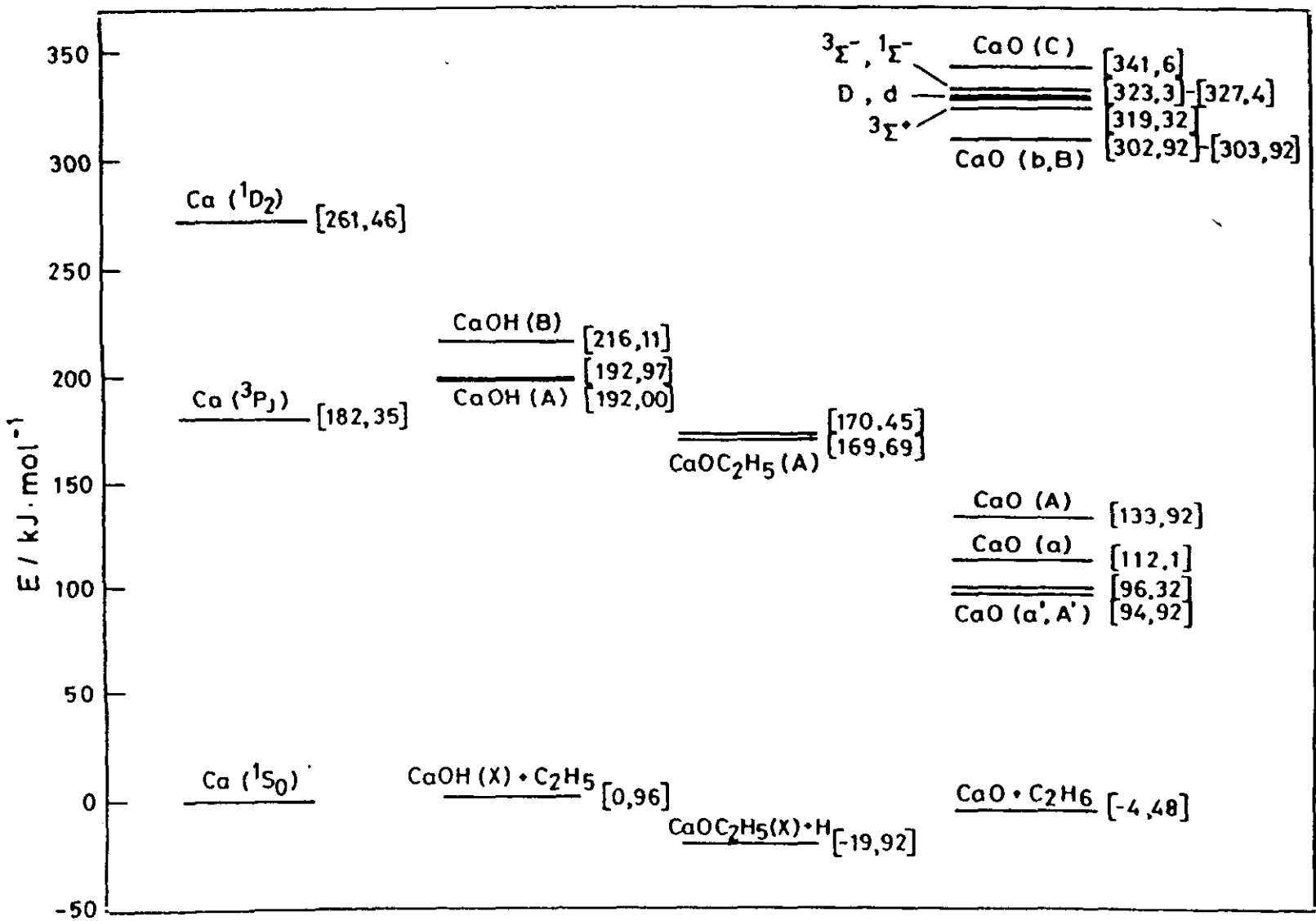


Figura 3.40.- Diagrama energético del sistema  $\text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , donde se pretende reflejar los diferentes canales reactivos abiertos en estos sistemas. Los valores de la energía electrónica de los estados excitados del monóxido de calcio y alcohol de calcio se han obtenido de las referencias 99, 138 y 139; de este último, el  $\text{CaOC}_2\text{H}_5$ , solo se conoce la energía electrónica del primer estado electrónico.

Para construir los dos diagramas mostrados se han utilizado las energías de disociación que se muestran continuación:

		$D_0^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Ref.
Ca-OH		385,0	140
Ca-OCH <sub>3</sub>		454,1	141
Ca-O	/	398,4	142
R-OH	-CH <sub>3</sub>	381,1	99
	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	385,9	
RO-H	-CH <sub>3</sub>	435,2	99
	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	434,6	

La energía de disociación de la especie Ca-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> no se conoce. Para construir el diagrama de energía se ha supuesto igual a la del Ca-OCH<sub>3</sub>.

En la figura 3.41 se muestran los espectros de quimiluminiscencia de las tres reacciones, tomados todos ellos a la misma presión de gas de 1,0 mtorr. La señal correspondiente a la transición atómica  $^3P_1-^1S_0$  no se incluye para distinguir mejor las dos bandas moleculares que ya no solapan con esta señal atómica ni entre ellas, como ocurría con las del radical CaI. Las emisiones observadas en torno a 550 y 620 nm se han asignado a las bandas A-X y B-X del monohidróxido de calcio respectivamente<sup>90,139</sup>.

A fin de aclarar experimentalmente la asignación espectroscópica de las bandas observadas, se han tomado espectros de quimiluminiscencia de los sistemas ya medidos y descritos en la bibliografía<sup>88,89,121</sup>:  $\text{Ca}^* + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO}^* + \text{N}_2$  y  $\text{Ca}^* + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CaOH}^* + \text{OH}$ . Estas emisiones del CaO\* y CaOH\* se comparan en la figura 3.42, donde se observa que si bien las bandas centradas en ~550 nm solapan, banda verde del CaO y B-X del CaOH, no lo hacen las que aparecen a mayor longitud de onda, la banda naranja y la A-X, que se resolverían en los espectros de la figura 3.41 de formarse ambas especies en las reacciones estudiadas. Además, la comparación con la emisión del CaOH\* que se refleja en la figura 3.43, proporciona la asignación

experimental de la única especie que emite en las reacciones estudiadas. Finalmente, en la figura 3.44 se ha seleccionado la banda quimiluminiscente A-X, de los tres sistemas, con objeto de comprobar así el solapamiento espectral con mayor claridad.

### 3.3.2.2 Secciones reactivas en unidades absolutas

Los productos quimiluminiscentes son accesibles a partir de los estados  $^1D_2$  y  $^3P_1$  del calcio, por esta razón se ha aplicado el *Modelo de los dos estados reactivos*<sup>68</sup> con objeto de obtener las secciones de quimiluminiscencia de cada uno, tanto para la banda A como para la B-X. Así, en la figura 3.45 se muestra la representación lineal de  $\frac{I_{CaOH^*}}{n_g \cdot I_{1D}}$  frente a  $\frac{I_{3P}}{I_{1D}}$  que predice el modelo, para la reacción  $Ca(^3P_1, ^1D_2) + CH_3OH$  (véase la expresión [35] en el apartado previo 3.3.1.2).

Siguiendo el esquema descrito para el sistema anterior, tanto para la reacción con  $C_2H_5OH$  como para la del  $n-C_3H_7OH$ , obtenemos los valores de la ordenada en el origen y la pendiente del ajuste a la expresión del modelo. A partir de estos parámetros se han deducido las secciones de quimiluminiscencia en unidades absolutas que se recogen en la tabla 3.12.

En la tabla se indica sólo un límite superior de la sección reactiva para el sistema  $Ca(^1D_2) + n-C_3H_7OH$  debido a la baja intensidad de señal correspondiente. En la reacción con  $C_2H_5OH$  se han encontrado valores significativos de la sección reactiva únicamente para el estado  $^1D_2$ .

**Tabla 3.12.-** Secciones de quimiluminiscencia en condiciones haz-gas de la serie:  
 $\text{Ca}(^3\text{P}_J, ^1\text{D}_2) + \text{ROH} \rightarrow \text{CaOH}(\text{A y B}) + \text{R}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$  y  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ).

Las energías medias de colisión son: 13,5; 15,4 y 17,4  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para cada uno de los tres sistemas:  $\text{Ca} + \text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  y  $\text{Ca} + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ .

	$\sigma_Q (^1\text{D}_2) / \text{\AA}^2$	$\sigma_Q (^3\text{P}_J) / \text{\AA}^2$
$\text{Ca}^* + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CaOH}(\text{A}) + \text{CH}_3$	$0,16 \pm 0,08$	$0,05 \pm 0,03$
$\rightarrow \text{CaOH}(\text{B}) + \text{CH}_3$	$0,05 \pm 0,03$	$0,008 \pm 0,004$
$\text{Ca}^* + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CaOH}(\text{A}) + \text{C}_2\text{H}_5$	$0,13 \pm 0,06$	(a)
$\rightarrow \text{CaOH}(\text{B}) + \text{C}_2\text{H}_5$	$0,02 \pm 0,01$	(a)
$\text{Ca}^* + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow \text{CaOH}(\text{A}) + \text{C}_3\text{H}_7$	$0,03 \pm 0,01$	(b)

(a) Resultados por debajo de la sensibilidad del sistema de detección.

(b) No se observó señal de quimiluminiscencia.

**Figura 3.41.-** Espectros de quimiluminiscencia en condiciones haz-gas, sin corregir con la respuesta del detector y normalizados a uno en el máximo, de los sistemas  $\text{Ca}^* + \text{ROH}$ . La presión de gas en los tres es de 1,0 mtorr.

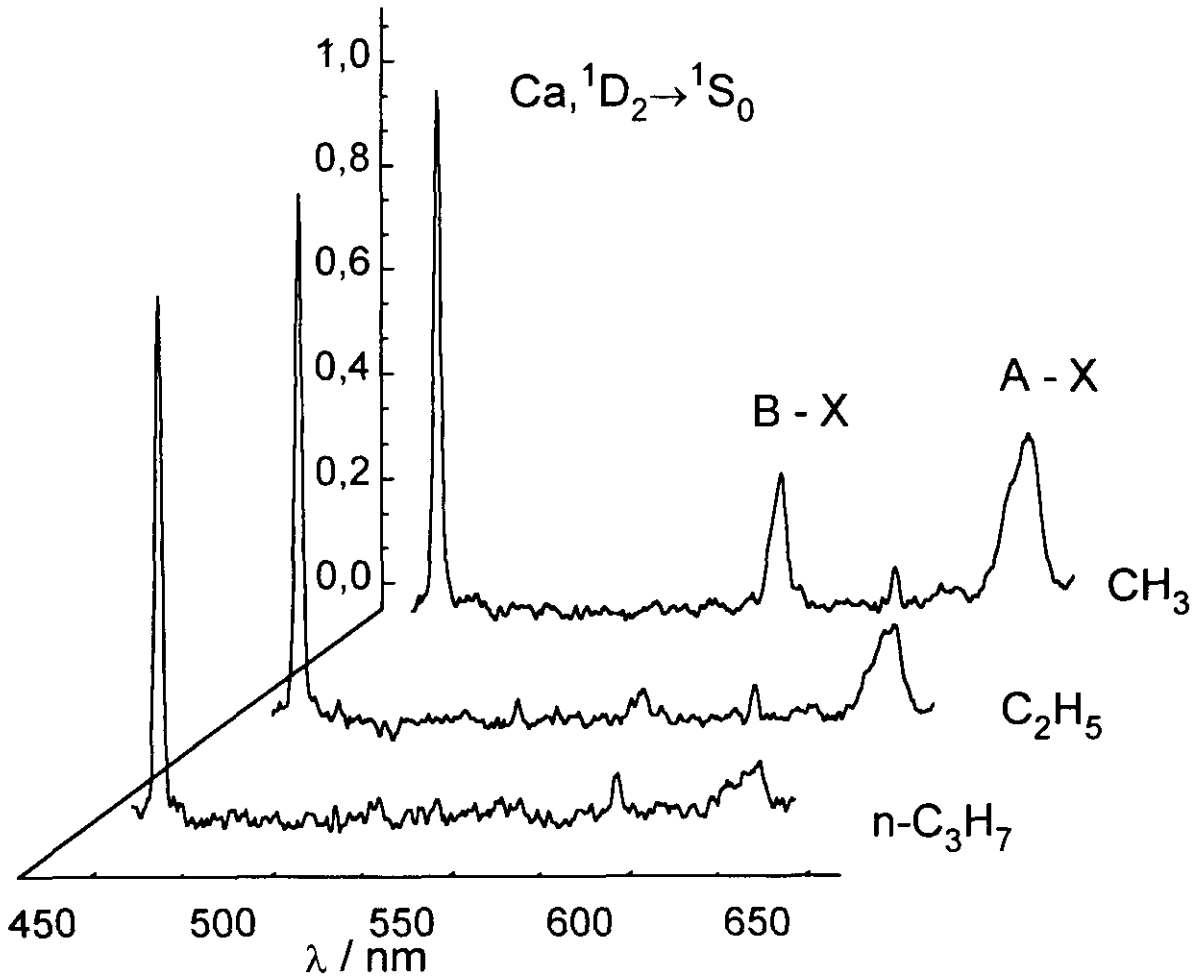
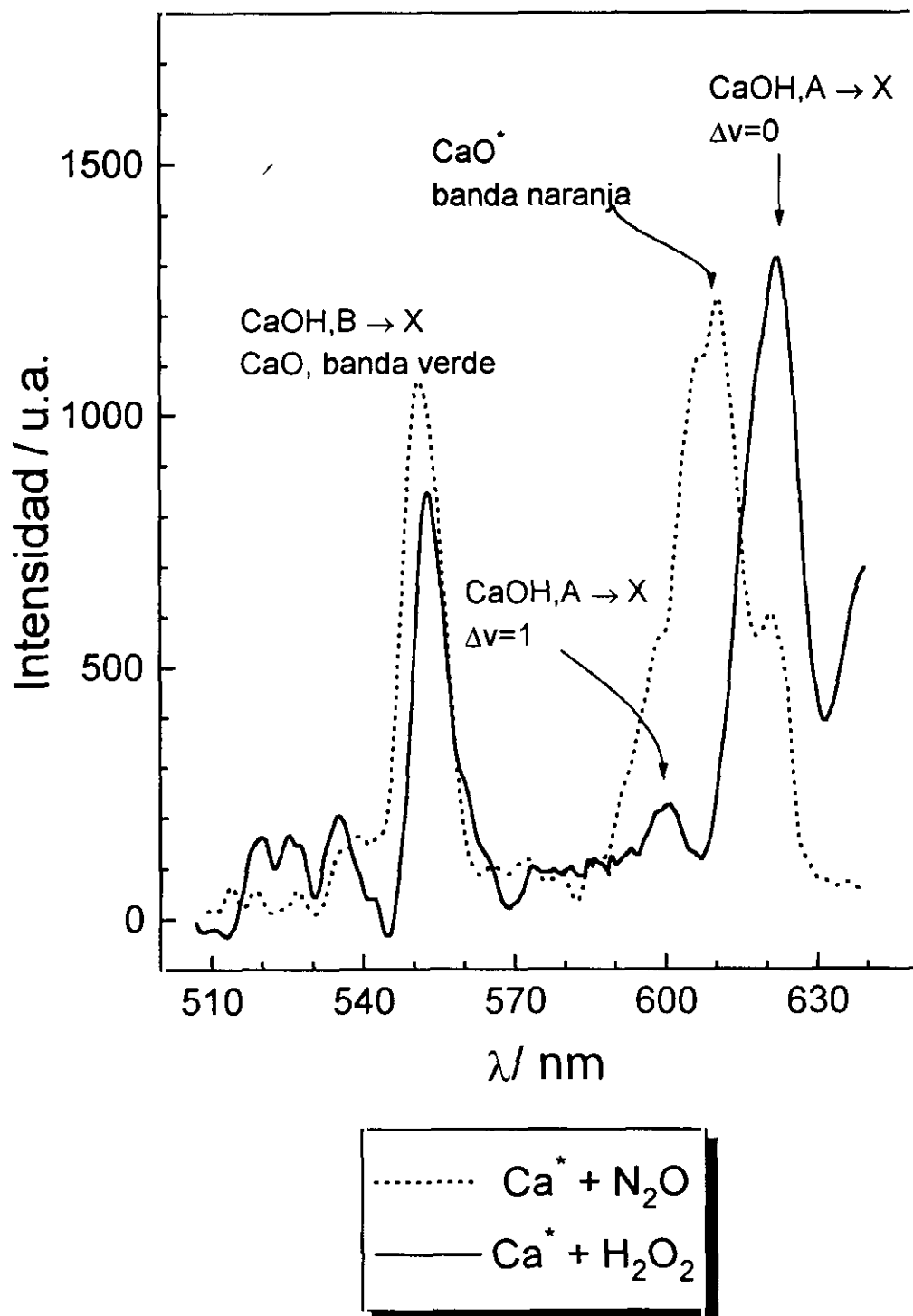


Figura 3.42.- Espectros de quimiluminiscencia en condiciones haz-gas de los sistemas  $\text{Ca}^* + \text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{Ca}^* + \text{N}_2\text{O}$ . Se comparan las emisiones del  $\text{CaO}^*$  y del  $\text{CaOH}^*$  medidas en las mismas condiciones que las reacciones con los alcoholes.



**Figura 3.43.-** Espectros de quimiluminiscencia en condiciones haz-gas de los sistemas  $\text{Ca}^* + \text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{Ca}^* + \text{H}_2\text{O}_2$ . Se comprueba la coincidencia espectral de las bandas quimiluminiscentes medidas en las dos reacciones.

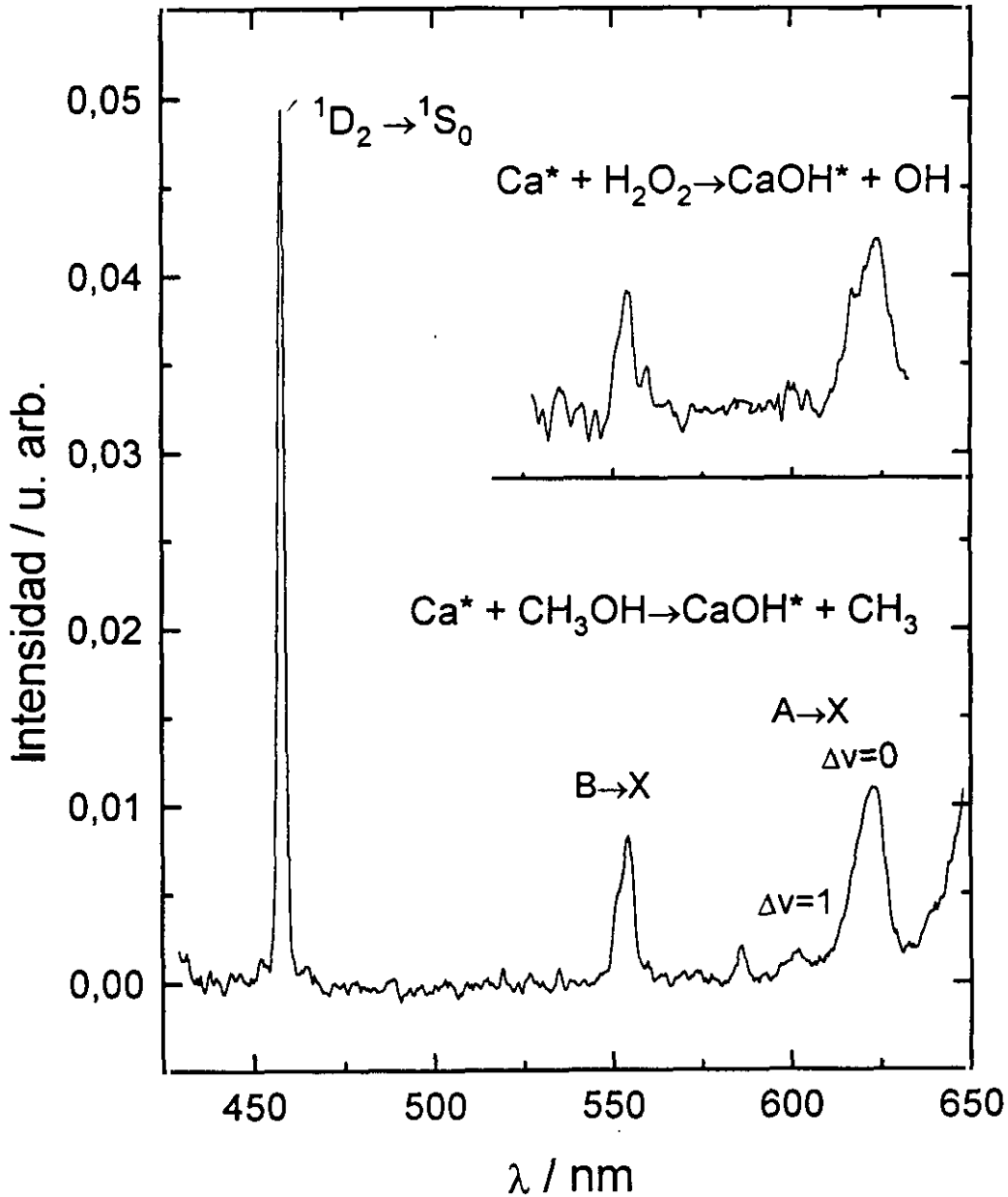


Figura 3.44.- Espectros de quimiluminiscencia análogos a los mostrados en la figura 3.41, en los que se ha seleccionado la banda A-X del producto CaOH.

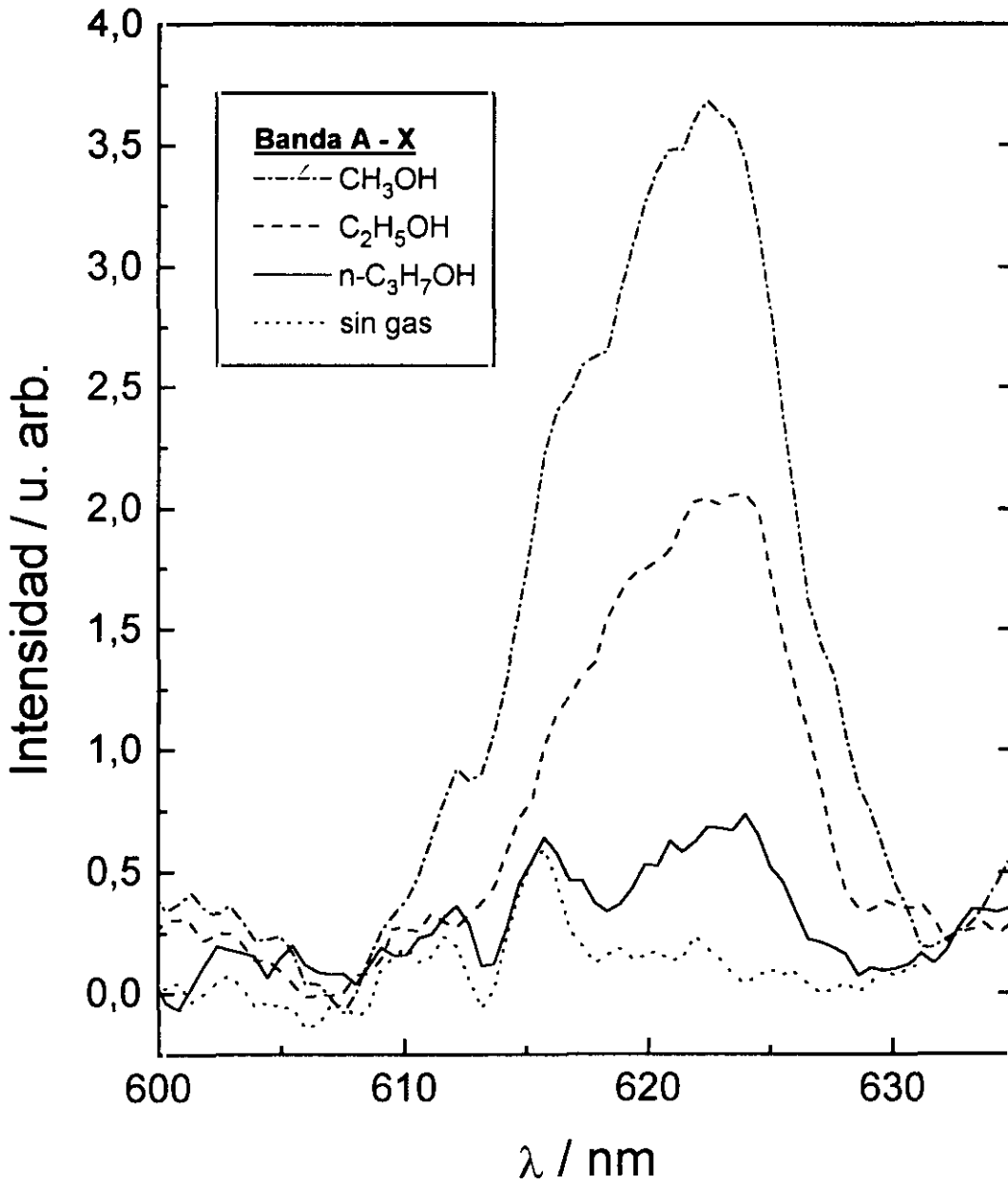
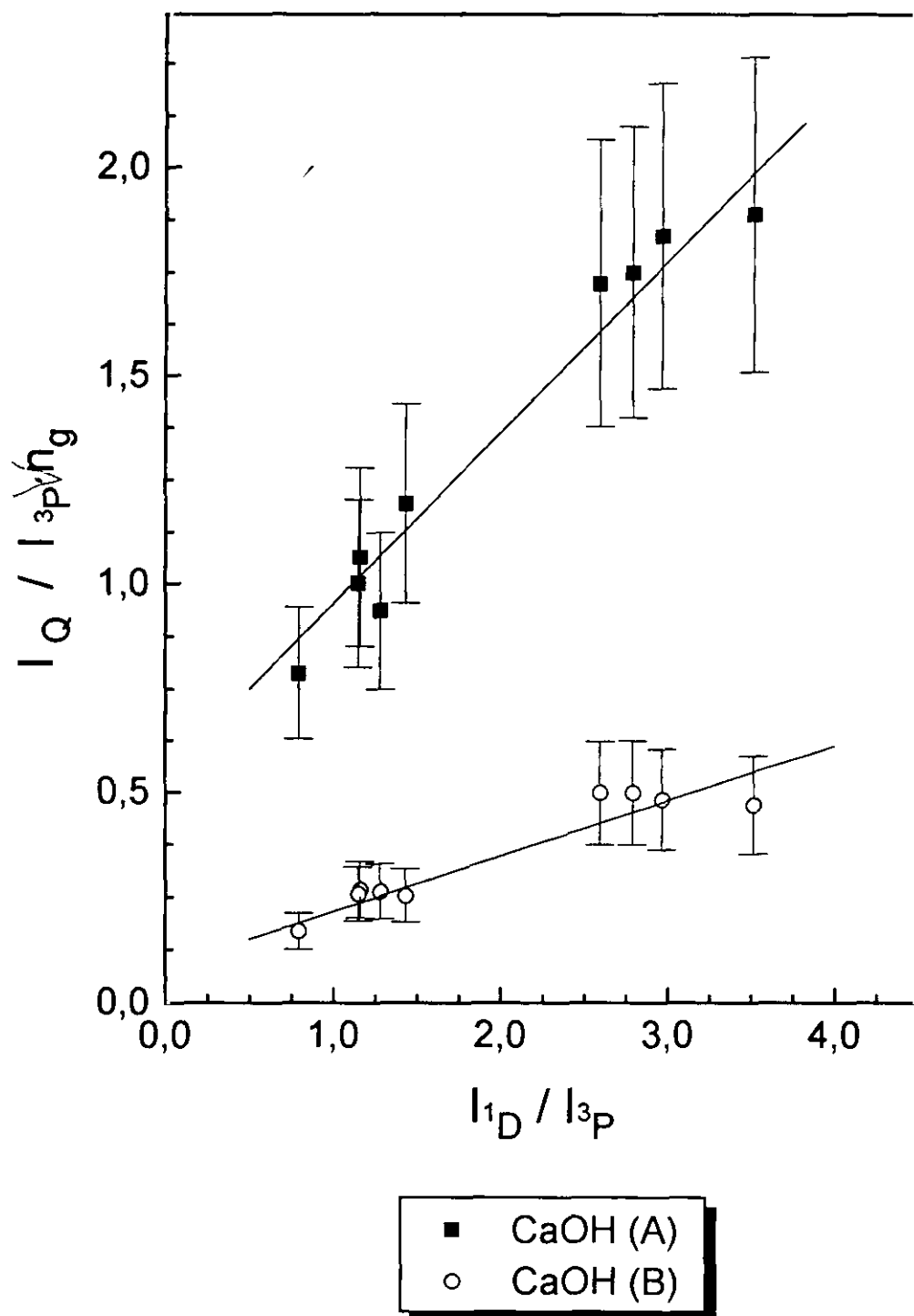


Figura 3.45.- Representación lineal del "Modelo de los dos estados reactivos" para la reacción  $\text{Ca}(^3\text{P}_J, ^1\text{D}_2) + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CaOH}(A,B) + \text{CH}_3$ . De la ordenada en el origen y la pendiente del ajuste se obtienen las secciones en valores absolutos.



CAPITULO CUARTO:  
**DISCUSION**

## 4.1 SISTEMA $\text{Ca} + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr} + \text{H}$

### 4.1.1 Secciones reactivas estado a estado en unidades absolutas y reparto electrónico y vibro-rotacional

La primera cuestión que conviene discutir acerca de este sistema es su energética o en concreto, la energía de disociación del radical  $\text{CaBr}$ . En la figura 3.7 se ha mostrado el diagrama energético que resulta de utilizar uno de los valores bibliográficos más recientes,  $D_0^0(\text{CaBr}) = 337,70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Es importante, sin embargo, tener en cuenta la discrepancia de resultados que refleja la siguiente tabla, en la que se ha pretendido recopilar los valores de dicha energía de disociación publicados hasta la fecha.

*Tabla 4.1.- Valores de  $D_0^0(\text{CaBr})$  publicados.*

Referencia	$D_0^0(\text{CaBr}) / \text{kJ mol}^{-1}$
(79) D. L. Hildebrand (1977) Entalpías de reacción de sistemas en estado gaseoso.	306,81
(78) K. P. Huber <i>et al</i> (1979) Fotometría de llama.	316,45
(81) M. W. Chase <i>et al</i> (1985) Análisis espectroscópico y corrección posterior de la ionicidad.	337,70
(77) S. Rice <i>et al</i> (1985) Modelo campo del ligando.	341,54

El valor que hemos elegido,  $D_0^0(\text{CaBr}) = 337,70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , corresponde además, al utilizado para este mismo sistema por otros autores<sup>73</sup>. Posteriormente, hemos podido confirmar dicho valor frente al que más se aleja de los recogidos en la tabla, mediante el análisis de las distribuciones vibro-rotacionales de los productos de reacción y la obtención de la energía umbral para la reacción química del estado  $^3P_1$ .

Así, según el diagrama de energías electrónicas, la formación de los estados A y B del producto CaBr, presenta una exotermicidad de  $\cong 41$  y  $\cong 46$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectivamente, desde el estado reactivo más excitado:  $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HBr}(^1\Sigma_0)$ , mientras que es endotérmica para el  $\text{Ca}(^3\text{P}_1)$ , en  $\cong 33$  y  $\cong 38$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Ciertamente, a las energías de colisión propias de los experimentos haz-gas,  $\bar{E}_{col} = 15,4$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , sólo se observa la reacción exotérmica para la cual se han medido las secciones estado-a-estado en unidades absolutas.

Los valores obtenidos reflejan una gran reactividad en los dos canales quimiluminiscentes. En la figura 4.1 se muestra el diagrama de correlaciones adiabáticas para los grupos de simetría  $C_s$  y  $C_{\infty v}$  (configuraciones de ataque en el plano y colineal respectivamente), en los que se puede comprobar como la excitación electrónica del Ca, no sólo aporta energía a la reacción sino que también abre canales reactivos que correlacionan adiabáticamente con los productos excitados electrónicamente.

No ha sido posible encontrar medidas absolutas de reactividad de este sistema con las cuales poder comparar los resultados obtenidos. Si es posible, sin embargo, hacer referencia a la mayor reactividad de éste respecto del análogo:  $\text{Ca} + \text{HCl}$ , estudiado mediante la misma técnica experimental<sup>64</sup>, tal y como se observa también, en otros trabajos sobre estos dos sistemas<sup>73</sup>.

El carácter iónico del producto CaX (donde X representa cualquier halógeno) y el potencial de ionización relativamente bajo del átomo de calcio excitado electrónicamente, justifican el mecanismo de captura electrónica (conocido comúnmente por el término inglés "*harpooning mechanism*") en la reacción  $\text{Ca} + \text{HX}$ .

Este modelo de captura electrónica<sup>1,3,143</sup> describe de modo simplificado la interacción en sistemas en los que las superficies de energía potencial de reactivos y productos correlacionan, a distancia infinita con especies covalentes ( $\text{Ca} + \text{HBr}$ ) e iónicas ( $\text{Ca}^+\text{Br}^- + \text{H}$ ) respectivamente. La distancia,  $R_c(\text{Ca}\cdots\text{HBr})$ , a la que tiene lugar la transferencia electrónica o cruce entre superficies de energía potencial, viene determinada por la expresión:

$$PI - AE^v - \frac{e^2}{R_c} = 0 \quad [1]$$

donde  $PI$  es el potencial de ionización del átomo de Ca en el estado electrónico de partida,  $AE^v$  es la afinidad electrónica efectiva o vertical de la molécula HBr (evaluada a la distancia H-Br a la que se produce el salto electrónico) y  $\frac{e^2}{R_c}$  es la energía potencial del dipolo recién formado. Expresando las magnitudes  $AE^v$  y  $PI$  en eV, la distancia  $R_c$  en Å se obtiene del cociente<sup>144</sup>:

$$R_c = \frac{14,4}{AE^v - PI} \quad [2]$$

y la sección de cruce o transferencia electrónica será igual a,

$$\sigma_c = \pi \cdot R_c^2 \quad [3]$$

De esta manera, la diferencia entre las afinidades electrónicas efectivas<sup>143</sup>:  $AE^v(\text{HCl}) \cong -0,78$  eV y  $AE^v(\text{HBr}) \cong -0,35$  eV explica cualitativamente la mayor reactividad del  $\text{Ca}^* + \text{HBr}$ , por presentar los cruces con las superficies de energía potencial que correlacionan con los productos, a mayor distancia  $\text{Ca}^* \cdots \text{HX}$ .

En la tabla 4.2 se recogen las secciones de cruce de los procesos:  $\text{Ca}(^1D_2) + \text{HX} \rightarrow \text{CaX} + \text{H}$ , obtenidas a partir de las expresiones vistas y el  $PI(^1D_2) = 3,4$  eV.

**Tabla 4.2.- Secciones de cruce,  $\sigma_c$ , para los dos sistemas:  $\text{Ca}(^1D_2) + \text{HX}$ ,  $X = \text{Cl}$  y  $\text{Br}$ .**

	$AE^v / \text{eV}$	$R_c / \text{Å}$	$\sigma_c / \text{Å}^2$
<b>HCl</b>	-0,78	3,4	36
<b>HBr</b>	-0,35	3,9	48

El cociente de secciones medidas experimentalmente:  $\Gamma = \sigma_A / \sigma_B$ , difiere del valor teórico,  $\Gamma^0 = 2,3$ , calculado como cociente de secciones que consideran igualmente probables todos los estados cuánticos de los productos accesibles energéticamente,  $\Gamma = \sigma_A^0 / \sigma_B^0$ . Así, las secciones  $\sigma^0$ , se estiman a partir de la densidad de estados

disponibles en los productos<sup>145,146</sup>, que a su vez se calcula para una molécula diatómica mediante la aproximación del rotor rígido - oscilador armónico, RRHO<sup>145(a)</sup>. La sección  $\sigma_i^o$  para formar el producto en su estado electrónico  $i$  viene dada por la expresión,

$$\sigma_i^o \cong g_i (E_{tot} - E_i)^{5/2} \quad [4]$$

donde  $g_i$  es la degeneración del estado electrónico,  $E_i$  es la energía del estado electrónico del producto y  $E_{tot}$  es la energía total disponible en la reacción,

$$E_{tot} = E_e + \bar{E}_{int} + \bar{E}_{col} - \Delta \quad [5]$$

siendo  $E_e$  la energía electrónica del estado reactivo (<sup>3</sup>P ó <sup>1</sup>D),  $\Delta$  la diferencia entre energías disociación de los enlaces que se rompen y se forman ( $= D_0^0(\text{H-Br}) - D_0^0(\text{Ca-Br})$ ) y  $\bar{E}_{int}$ ,  $\bar{E}_{col}$  son las energías medias interna y de colisión de reactivos.

Como veremos en el siguiente apartado, el cociente  $\Gamma = \sigma_A / \sigma_B$  de este sistema, esta sujeto a la existencia de múltiples cruces de superficies de energía potencial y sus correspondientes contribuciones a la quimiluminiscencia medida, luego cabe esperar su desviación del comportamiento estadístico.

Además, se ha comprobado experimentalmente cómo el reparto electrónico de la reacción fotoiniciada a partir del complejo de van der Waals:  $\text{Ca}\cdots\text{HBr} + h\nu_{exc.} \rightarrow [\text{Ca}\cdots\text{HBr}]^* \rightarrow \text{CaBr}^* + \text{H}$ , depende fuertemente de la longitud de onda con que se inicia la reacción y por tanto de la simetría del estado excitado de la molécula de van der Waals que se prepara<sup>73</sup>. Con ello se pone de manifiesto la complejidad que encierra el sistema estudiado, aún teniendo en cuenta que esta reacción bimolecular no tiene porqué transcurrir en la misma región superficie de potencial que la fotoiniciada.

Por otro lado, el reparto vibro-rotacional de los productos de reacción se ha caracterizado mediante la simulación del espectro de quimiluminiscencia. Las temperaturas vibracional y rotacional, recogidas en la tabla 3.8, describen las distribuciones estadísticas que mejor reproducen los espectros medidos para los

sistemas  $\text{Ca} + \text{HX}$  ( $\text{X} = \text{Br}$  y  $\text{Cl}$ ) y se muestran en la figura 4.2 junto a los valores medios del número cuántico rotacional.

Como se ha indicado al principio del apartado, estas distribuciones de energía vibracional, corroboran el valor utilizado de la energía de disociación del radical  $\text{CaBr}$ , frente al elegido por otros autores<sup>74(a),75</sup>,  $D_0^0(\text{CaBr}) = 306,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La energética que resultaría a partir de éste último valor, permitiría únicamente poblar estados vibracionales con valores de  $v'_{\text{max}} \approx 8$  ó  $6$ , muy por debajo de la excitación vibracional necesaria para reproducir los espectros de quimiluminiscencia.

Finalmente y a pesar de la incertidumbre asociada a la determinación de las distribuciones de población rotacional de éste tipo de moléculas, los valores de  $\bar{J}$  responden a la fuerte excitación rotacional que cabe esperar para este tipo de sistemas cinemáticamente restringidos, como se verá en el siguiente apartado.

#### 4.1.2 Del grado de polarización al alineamiento rotacional de los productos

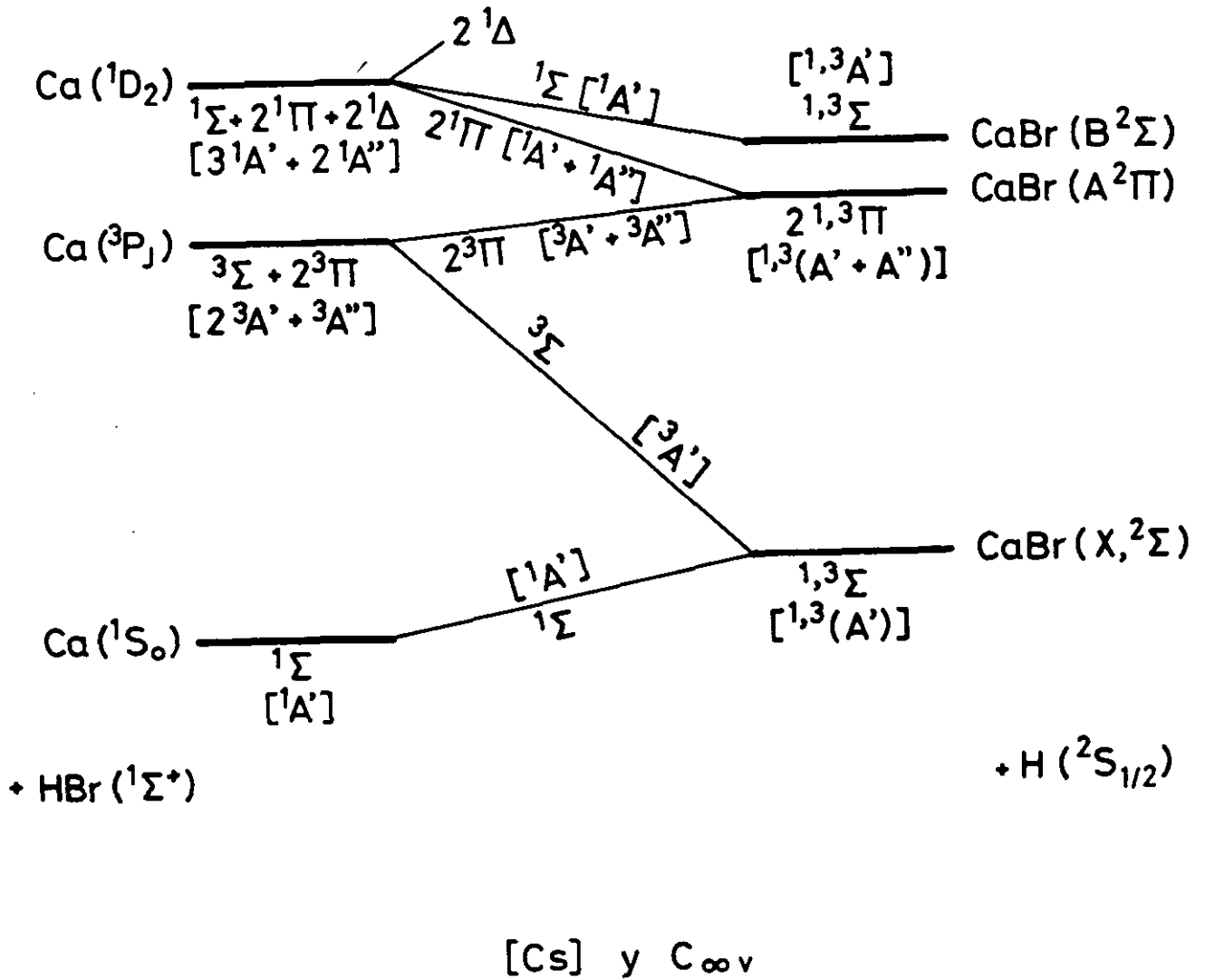
Tras estudiar el sistema  $\text{Ca}^* + \text{HBr}$ , determinando sus propiedades escalares: secciones reactivas totales, distribuciones vibro-rotacionales de los productos y reparto electrónico, se pasa a caracterizar la correlación entre el momento rotacional de los productos y el vector velocidad relativa, a fin de conocer mediante dicha propiedad vectorial, el alineamiento preferente de los productos.

La conservación del momento angular total en la reacción química:  $\text{Ca}^* + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}^* + \text{H}$ , se puede expresar según la relación<sup>1,147</sup>:

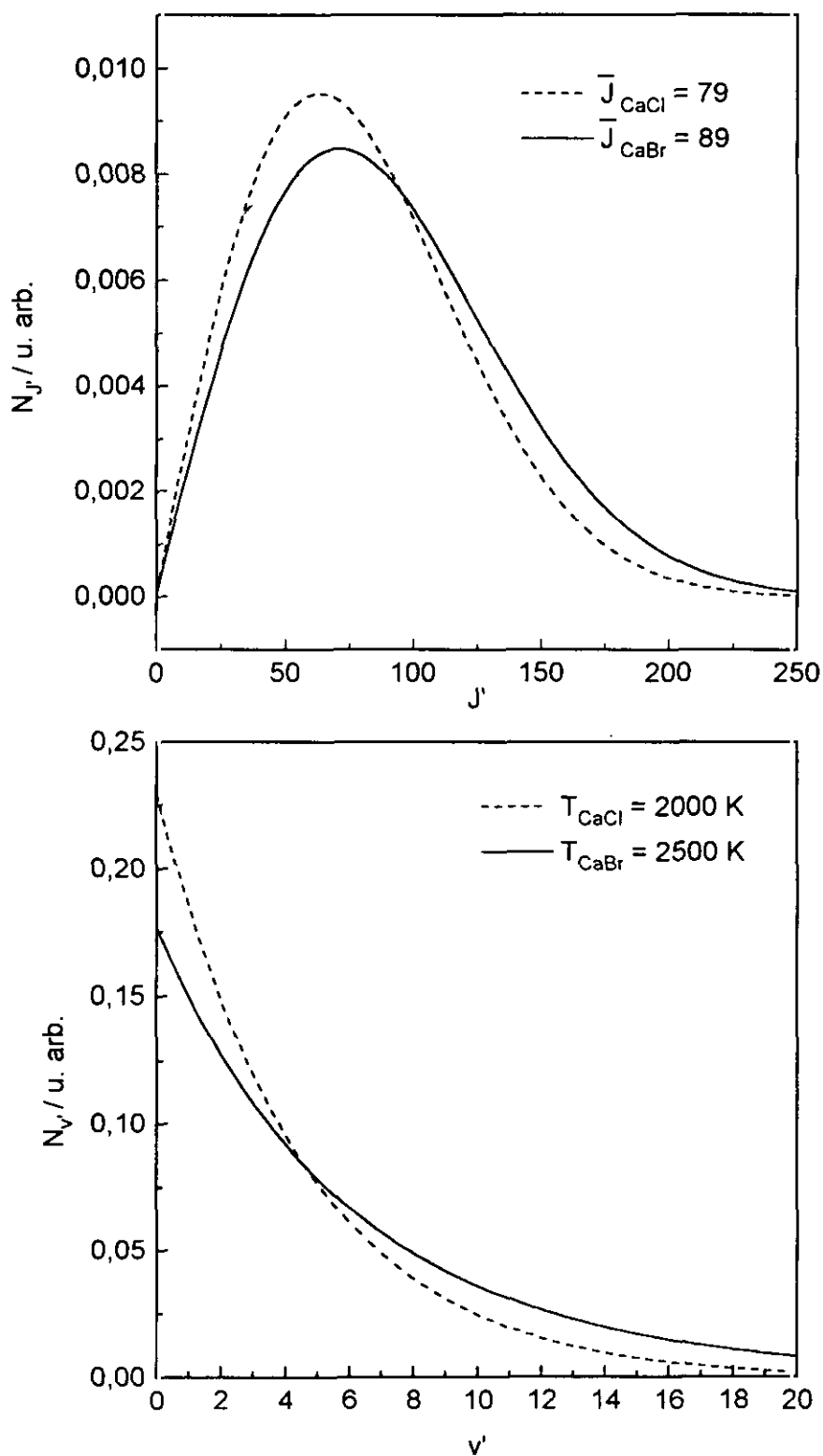
$$\bar{\mathbf{L}}_{\text{Ca-HBr}} + \bar{\mathbf{J}}_{\text{HBr}} = \bar{\mathbf{L}}'_{\text{CaBr-H}} + \bar{\mathbf{J}}'_{\text{CaBr}} \quad [6]$$

donde  $\bar{\mathbf{L}}$  y  $\bar{\mathbf{J}}$  representan los momentos angulares orbital y de rotación,

**Figura 4.1.-** Diagrama de correlaciones adiabáticas según los grupos de simetría  $C_{\infty}$  y  $C_s$ . Entre corchetes se encierran las especies de simetría correspondientes a este último grupo.



**Figura 4.2.-** Distribuciones vibracionales y rotacionales de los radicales CaBr y CaCl, recién formados en la reacción.



respectivamente y el apóstrofe se refiere a los momentos angulares de productos. Mediante el uso de coordenadas pesadas,  $\vec{L}'$  y  $\vec{j}'$  se pueden expresar en función de los correspondientes  $\vec{L}$  y  $\vec{j}$  según:

$$\vec{L}' = \vec{L} \cos^2 \beta + \vec{j} \sin^2 \beta - \vec{d} \cos^2 \beta \quad [7]$$

$$\vec{j}' = \vec{L} \sin^2 \beta + \vec{j} \cos^2 \beta + \vec{d} \cos^2 \beta$$

donde el vector  $\vec{d}$  se define mediante la suma de los términos cruzados:

$$\vec{d} = \left[ \left( \vec{Q}_1 \times \dot{\vec{Q}}_2 \right) + \left( \vec{Q}_2 \times \dot{\vec{Q}}_1 \right) \right] \tan \beta \quad [8]$$

y representa la contribución dinámica debida al desplazamiento del centro de masas durante la colisión, del reactivo HBr al producto CaBr<sup>148</sup>;  $Q_1$  y  $Q_2$  son las coordenadas pesadas<sup>1</sup>, con un punto superior se indica su derivada temporal y finalmente,  $\beta$  es el ángulo dado por la relación de masas:

$$\cos^2 \beta = \frac{m_{\text{Ca}} \cdot m_{\text{H}}}{(m_{\text{H}} + m_{\text{Br}})(m_{\text{Ca}} + m_{\text{Br}})} \quad [9]$$

y corresponde al ángulo formado por los ejes de coordenadas pesadas en la representación de la superficie de energía potencial de este sistema en su configuración colineal.

Para sistemas cinemáticamente restringidos, cuya relación de masas responde a la combinación tipo: *pesado + pesado-ligero*  $\rightarrow$  *pesado-pesado + ligero*, en el límite de masas *pesado/ligero*  $\rightarrow$   $\infty$ , las expresiones [7] se convierten en:

$$\vec{L}' = \vec{j} \quad [10]$$

$$\vec{j}' = \vec{L}$$

Estas relaciones definen los "límites cinemáticos":  $\vec{L}' \rightarrow \vec{j}$  y  $\vec{j}' \rightarrow \vec{L}$ , cuyo estudio a dado lugar a gran número de trabajos debido a la correlación vectorial directa y simple que proporciona<sup>148-152</sup>.

Así, en el límite cinemático  $\vec{j}' \rightarrow \vec{L}$ , la medida experimental de la distribución rotacional de los productos  $f(J')$  podría llegar a reflejar la distribución de parámetros de impacto en los reactivos o lo que es lo mismo, la función opacidad  $P(b)^{149}$ . En este trabajo, nos basaremos en tal límite para justificar el resultado final del análisis del grado de polarización.

En general, como hemos mencionado en el capítulo de resultados, la polarización de la luz emitida por una molécula refleja cierto grado de alineamiento en ésta. Dado que estamos midiendo quimiluminiscencia, su polarización responderá a un alineamiento preferente en los productos de reacción.

La intensidad de quimiluminiscencia de un transición paralela, polarizada en la dirección definida por un vector unitario  $\hat{u}$  es proporcional a<sup>151</sup>,

$$I_u = \frac{1}{2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left(1 - (\hat{u} \cdot \hat{j}')^2\right) f(\theta, \varphi) \text{sen} \theta d\theta d\varphi \quad [11]$$

donde  $\hat{j}'$  es el vector unitario en la dirección del momento rotacional  $\vec{j}'$ ,  $f(\theta, \varphi)$  es la distribución angular de  $\vec{j}'$ , en el sistema de referencia del laboratorio,  $\theta$  es el ángulo formado entre los vectores unitarios  $\hat{j}'$  y  $\hat{u}$  y  $\varphi$  es el ángulo azimutal de  $\vec{j}'$  en el mismo sistema de referencia. La distribución del momento angular  $\vec{j}'$  respecto a la dirección del haz,  $\hat{z}$ , se puede desarrollar en términos de los polinomios de Legendre:

$$f(\theta, \varphi) = \sum_l a_l P_l(\hat{j}' \cdot \hat{z}) \quad [12]$$

donde se ha supuesto  $\hat{u} = \hat{z}$ , los coeficientes  $a_l$  viene dados por:

$$a_l = \frac{1}{2} (2l+1) \langle P_l(\hat{j}' \cdot \hat{z}) \rangle \quad [13]$$

y representan los diferentes momentos de la distribución  $f(\theta, \varphi)$ ; sus valores caracterizan el tipo de distribución angular: isotrópica (donde sólo el coeficiente  $a_0$  es no nulo), orientada ( $a_1$ ) y alineada ( $a_2$ ) del momento  $\vec{j}'$  respecto de la dirección  $\hat{z}$ .

Sustituyendo la ecuación [12] en la [11] e integrando, se obtiene la siguiente expresión del grado de polarización<sup>151</sup>,

$$P = \frac{3 \langle P_2(\hat{\mathbf{j}}' \cdot \hat{\mathbf{z}}) \rangle}{\langle P_2(\hat{\mathbf{j}}' \cdot \hat{\mathbf{z}}) \rangle - 4} \quad [14]$$

donde se comprueba la relación simple que guardan el grado de polarización de la transición paralela con el parámetro de alineamiento medio del momento rotacional de los productos,  $\langle P_2(\hat{\mathbf{j}}' \cdot \hat{\mathbf{z}}) \rangle$ .

Puesto que la distribución de velocidades relativas,  $\vec{v}_r$ , posee simetría cilíndrica respecto de  $\hat{\mathbf{z}}$  e igualmente, el momento rotacional de productos  $\vec{\mathbf{j}}'$  lo es en torno a  $\vec{v}_r$ , se puede hacer uso del *Teorema de adición de promedios azimutales* (del inglés “*Azimuthally Averaged Addition theorem, AAA*”<sup>150,151</sup>), para factorizar  $\langle P_2(\hat{\mathbf{j}}' \cdot \hat{\mathbf{z}}) \rangle$  en dos términos, uno dinámico y otro cinemático, de manera que:

$$\langle P_2(\hat{\mathbf{j}}' \cdot \hat{\mathbf{z}}) \rangle = \langle P_2(\hat{\mathbf{j}}' \cdot \hat{v}_r) \rangle \langle P_2(\hat{v}_r \cdot \hat{\mathbf{z}}) \rangle \quad [15]$$

donde  $\hat{v}_r$  es el vector unitario en la dirección de la velocidad relativa de la colisión.

Esta última relación indica que el alineamiento rotacional promedio en condiciones experimentales haz-gas,  $\langle P_2(\hat{\mathbf{j}}' \cdot \hat{\mathbf{z}}) \rangle$ , contiene el alineamiento rotacional promedio que se determina en un experimento haz-haz,  $\langle P_2(\hat{\mathbf{j}}' \cdot \hat{v}_r) \rangle$ , junto a un factor de corrección o factor cinemático,  $\langle P_2(\hat{v}_r \cdot \hat{\mathbf{z}}) \rangle$ , que incluye la dispersión del vector velocidad relativa existente en los experimentos haz-gas<sup>150,151</sup>.

Este factor se puede evaluar a partir de la parametrización según:

$$\rho = \frac{T_{gas} M_{haz}}{T_{haz} M_{gas}}, \text{ (siendo } T \text{ y } M \text{ la temperatura y la masa molar del haz o del gas}$$

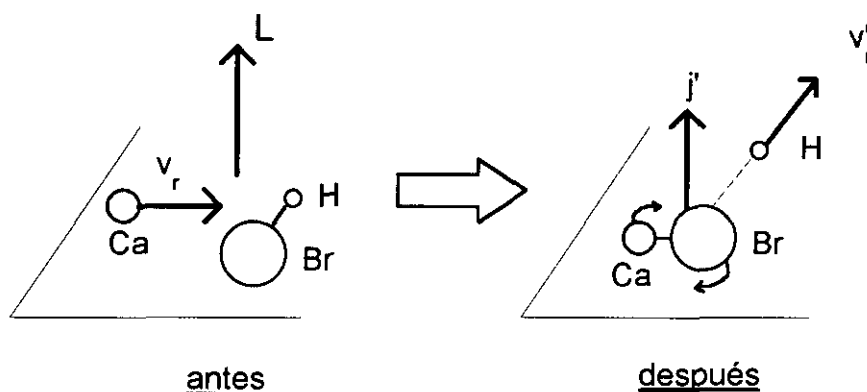
reactivo), llevada a cabo por Zare y colaboradores (ref. 150). Así, conocido dicho factor, es posible obtener la información estereodinámica que constituye el alineamiento rotacional de las especies producto,  $\langle P_2(\hat{\mathbf{j}}' \cdot \hat{v}_r) \rangle$ , a partir de las medidas de polarización en la quimiluminiscencia haz-gas.

El grado de polarización de la banda molecular paralela  $B, ^2\Sigma_{1/2} - X, ^2\Sigma_{1/2}$ ,  $P = 0,26 \pm 0,01$  conduce al valor del alineamiento rotacional  $\langle P_2(\hat{j}' \cdot \hat{z}) \rangle = -0,39$ .

Además, para el valor de  $\rho = \frac{T_{HBr, gas} M_{Ca, haz}}{T_{Ca, haz} M_{HBr, gas}} = 0,115$ ; se obtiene el factor cinemático,  $\langle P_2(\hat{v}_r \cdot \hat{z}) \rangle = 0,86$  y del cociente de los dos resulta:

$$\langle P_2(\hat{j}' \cdot \hat{v}_r) \rangle = \langle P_2(\hat{j}' \cdot \hat{z}) \rangle / \langle P_2(\hat{v}_r \cdot \hat{z}) \rangle = -0,45 \pm 0,04$$

Dicho valor corresponde a un valor medio del ángulo formado por el momento rotacional  $\vec{j}'$  respecto de la velocidad relativa  $\vec{v}_r$  de  $\sim 79^\circ$ , tal y como se quiere representar de forma simplificada, en el siguiente dibujo del diátomo CaBr rotando en el plano que contiene  $\vec{v}_r$ , nada más producirse la reacción.



Una vez caracterizado el valor  $\langle (\hat{j}' \cdot \hat{v}_r)^2 \rangle$  experimental y retomando la definición del límite cinemático [10], se establece el valor límite del parámetro de alineamiento  $\langle P_2(\hat{j}' \cdot \hat{v}_r) \rangle = \frac{1}{2} \left( 3 \langle (\hat{j}' \cdot \hat{v}_r)^2 \rangle - 1 \right) \rightarrow -\frac{1}{2}$ .

La desviación del límite cinemático que se encuentra experimentalmente es en principio de esperar, debido a su propia definición. Su interpretación ha dado lugar al modelo *Momento angular orbital de los productos constante* (CPOAM de inglés “Constant Product Orbital Angular Momentum”) aplicado en trabajos anteriores a sistemas análogos<sup>152(b)</sup> y en concreto, al sistema  $Ca + HCl$ <sup>72</sup>.

El modelo, como su nombre indica, se basa en suponer un valor constante con la energía de colisión y una distribución isotrópica, del momento angular orbital de los productos,  $\vec{L}'$ . El diagrama vectorial que se muestra en la figura 4.3 define la conservación del momento angular total sujeta a tal condición.

Según este esquema, el ángulo que forman el vector momento rotacional de productos con la velocidad relativa de la colisión, es igual a la expresión:

$$\cos^2\beta = \frac{L'^2 \sin^2\gamma \cos^2\alpha}{L^2 + L'^2 - 2LL' \cos\gamma} \quad [16]$$

donde  $L'$  y  $L$  son los módulos del momento orbital de productos y reactivos, respectivamente, y  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\alpha$  quedan definidos en el diagrama vectorial. El promedio sobre la distribución esférica de  $\vec{L}'$  será

$$\langle \cos^2\beta \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \int_0^{\pi} \cos^2\beta \sin\gamma \, d\gamma \, d\alpha \quad [17]$$

El segundo promedio sobre  $L \equiv \mu \cdot v_r \cdot b$ , suponiendo una función opacidad  $P(b, E_{\text{col}})$  tipo escalón entre 0 y  $b_{\text{max}}$  (donde  $b_{\text{max}}$  es el valor máximo del parámetro de impacto reactivo), conduce a la expresión<sup>152(b)</sup>

$$\begin{aligned} \langle \langle \cos^2\beta \rangle \rangle &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{b_{\text{max}}} \langle \cos^2\beta \rangle \frac{2b}{b_{\text{max}}^2} db = \\ &= \frac{2}{3} Z_m^2 \left( \frac{1}{3} - \ln Z_m \right) \end{aligned} \quad [18]$$

donde se ha considerado  $Z_m \equiv L'/L_m = L'/\mu \cdot v_r \cdot b_{\text{max}} < 1$ .

De esta manera, el modelo proporciona la variación del parámetro de alineamiento rotacional con la energía de colisión, o con el valor de  $v_r$ , dado por la ecuación:

$$\langle P_2(\hat{\mathbf{j}}' \cdot \hat{\mathbf{v}}_r) \rangle = Z_m^2 \left( \frac{1}{2} - \ln Z_m \right) - \frac{1}{2} \quad [19]$$

que reproduce el límite cinemático  $\langle P_2(\hat{\mathbf{j}}' \cdot \hat{\mathbf{v}}_r) \rangle \rightarrow -\frac{1}{2}$ , cuando  $L' \ll L_m \equiv \mu \cdot v_r \cdot b_{max}$  y  $Z_m \rightarrow 0$ .

En el cálculo de la expresión anterior faltan por conocer el parámetro de impacto máximo y el valor de  $L'$ . El primero,  $b_{max}$ , se puede estimar de la sección reactiva total:  $b_{max} = (\sigma_0 / \pi)^{1/2} \cong 0,9 \text{ \AA}$ , a partir de las secciones de quimiluminiscencia medidas en este trabajo.

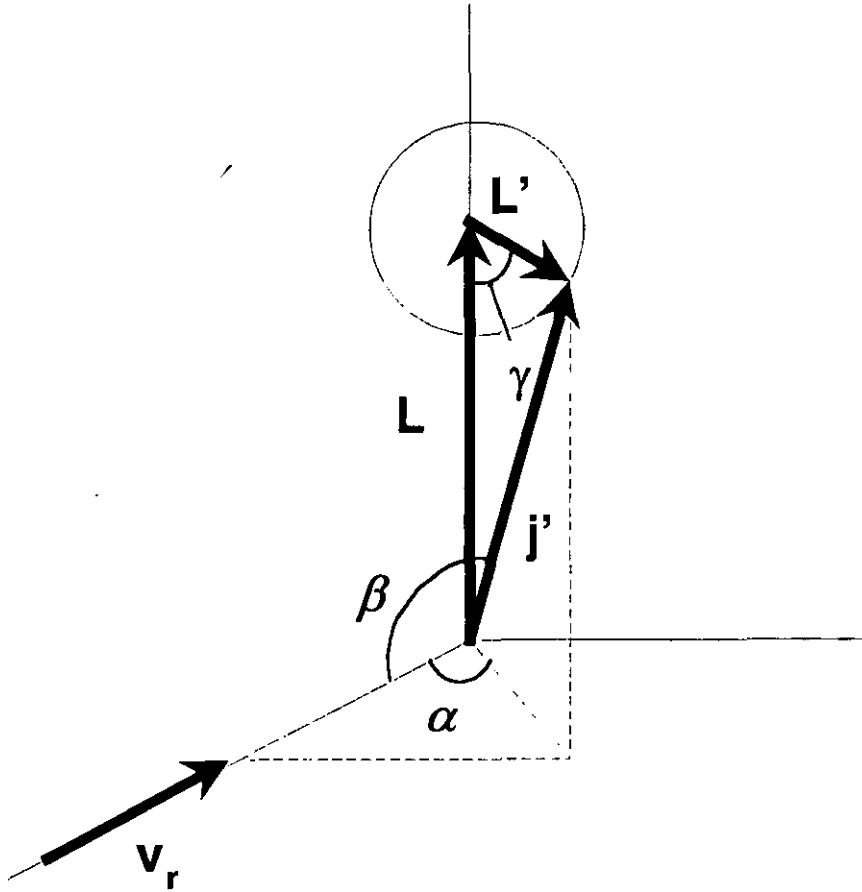
Por otra parte, el valor experimental,  $\langle P_2(\hat{\mathbf{j}}' \cdot \hat{\mathbf{v}}_r) \rangle = -0,45$ , se ha obtenido para una energía de colisión media de  $15,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , de manera que el modelo proporcionará el valor de  $L'$  que reproduzca tal resultado.

Así, en la figura 4.4 se representa gráficamente la variación del parámetro de alineamiento rotacional que predice el modelo para el valor de  $b_{max} = 0,9 \text{ \AA}$  y  $L' \cong 6 \hbar$ , este último valor refleja gran diferencia con el momento angular orbital medio de reactivos,  $\bar{L}_{max} = \mu \cdot v_r \cdot b_{max} \cong 37 \hbar$ , aunque en la región de energías bajas su contribución desvía al momento rotacional de productos, de la correlación con  $\bar{L}$ .

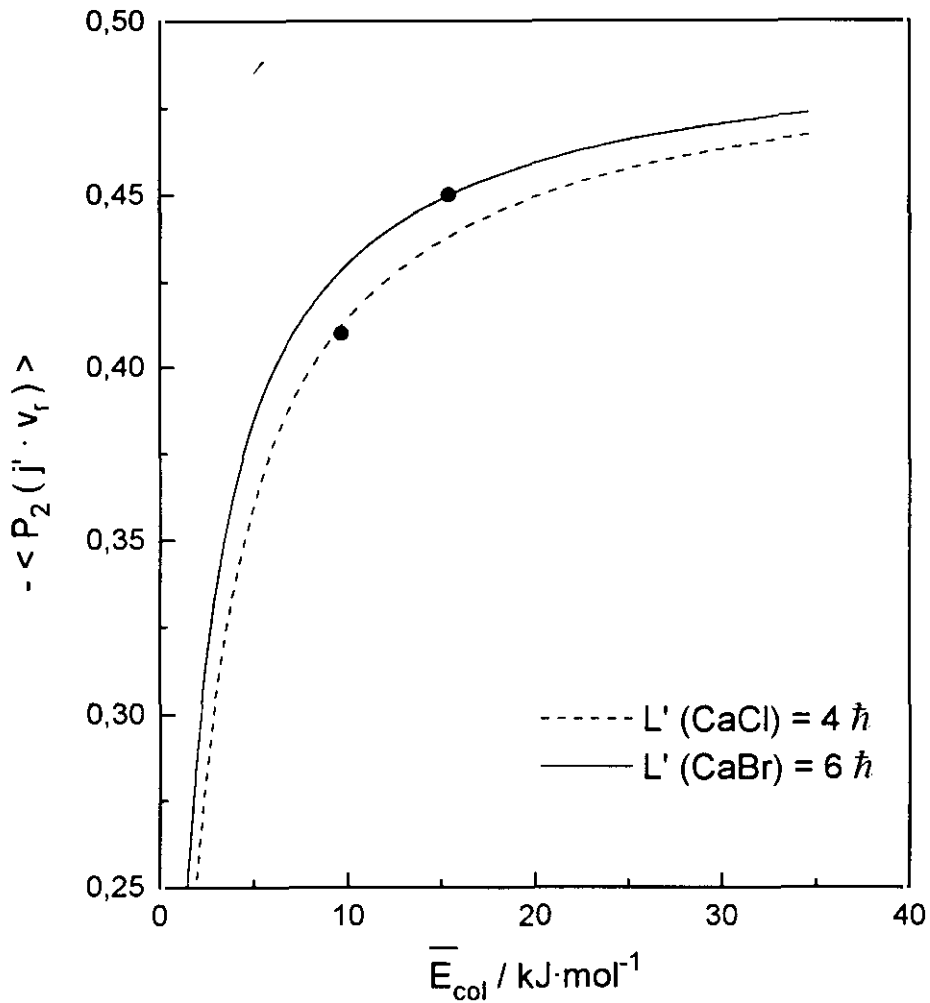
Conjuntamente, se incluye en esta figura, el mismo resultado,  $\langle P_2(\hat{\mathbf{j}}' \cdot \hat{\mathbf{v}}_r) \rangle$ , junto a la predicción del modelo, para el sistema  $\text{Ca} + \text{HCl}$ . Debido a la combinación de masas y desde un punto de vista cualitativo, se espera que el sistema  $\text{Ca} + \text{HBr}$  se aproxime más al límite cinemático que el  $\text{Ca} + \text{HCl}$ ; tal y como queda reflejado en la figura, en la que se indican los valores de  $L'$  que se extraen de ambos ajustes.

A pesar de disponer de pocos resultados experimentales del parámetro de alineamiento y a valores únicos de la energía de colisión, la buena predicción del modelo parece indicar que en este tipo de sistemas,  $\text{Ca} + \text{HX}$ , la ligera desviación del límite cinemático a bajas energías de colisión, puede deberse a la existencia de un momento angular orbital de los productos no nulo aunque constante con la energía de colisión del sistema y mucho menor al de los reactivos.

**Figura 4.3.-** Suma vectorial de momentos angulares en sistemas cinemáticamente restringidos, en los que la contribución debida a la excitación interna de los reactivos,  $\vec{j}$ , se considera despreciable frente a la orbital,  $\vec{j} \ll \vec{L}$ . Adaptado de la referencia 152(b).



**Figura 4.4.-** Representación del modelo "Momento angular orbital de los productos constante" para los sistemas  $\text{Ca} + \text{HX}$ , ( $X = \text{Cl}$  y  $\text{Br}$ ), junto al correspondiente resultado de  $\langle P_2(\hat{\mathbf{j}}' \cdot \hat{\mathbf{v}}_r) \rangle$  a la energía de colisión del experimento haz-gas.



### 4.1.3 Funciones de excitación del sistema $\text{Ca}(^3\text{P}_J, ^1\text{D}_2) + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}(\text{A,B}) + \text{H}$

Tal y como se ha descrito y se puede comprobar en las figuras 3.16-3.18, las medidas de quimiluminiscencia en cruce de haces proceden de experimentos en los que se han utilizado dos técnicas de detección. Ambas permiten determinar la evolución temporal de las señales con gran resolución en la energía de colisión. Pero además, la segunda técnica puesta a punto (por contaje de fotones) proporciona una mayor sensibilidad a la detección, resultando de gran utilidad en los experimentos a baja energía de colisión (experimentos a  $60^\circ$ ) porque nos ha permitido disminuir la anchura del pulso de descarga mejorando notablemente la resolución energética, aunque sacrificando con ello la relación señal/ruido en cierta medida.

Como se desprende de la ecuación [30] en el apartado 3.2.2, para obtener la función de excitación de cada estado reactivo, es preciso separar las diferentes contribuciones a la quimiluminiscencia total. La resolución, a cada tiempo, de un sistema de dos ecuaciones (para dos cocientes de metaestables) del tipo:

$$I_Q^i(t) = \Delta V \cdot n_{\text{HBr}} \cdot \bar{v}_r(t) \left( n_{^3\text{P}}^i(t) \cdot \sigma_{^3\text{P}} \left[ v_r(t) \right] + n_{^1\text{D}}^i(t) \cdot \sigma_{^1\text{D}} \left[ v_r(t) \right] \right) \quad [20]$$

permitiría en principio, conocer la variación de  $\sigma_{^3\text{P}}$  y  $\sigma_{^1\text{D}}$  (incógnitas del sistema) con la energía de colisión. En cada ecuación:  $I_Q(t)$ ,  $n_{^3\text{P}}(t)$  y  $n_{^1\text{D}}(t)$ , se medirían experimentalmente y  $\bar{v}_r(t)$  se calcularía según se describe en el apéndice I. Sin embargo, la dificultad en variar drásticamente el cociente de estados reactivos metaestables y la consiguiente incertidumbre en la resolución del sistema de ecuaciones a cada tiempo, nos condujo a llevar a cabo este análisis directo de los resultados, en aquellos casos en los que la reactividad del estado  $^3\text{P}_J$  se pudiese despreciar. Por esta razón, los resultados de los experimentos de  $60^\circ$  en los que la densidad de éste estado es menor, han sido así analizados.

Las funciones de excitación que resultan de este tratamiento, se presentan en las figuras 3.19-3.22 y 3.23-3.24, para la formación del  $\text{CaBr}(\text{A})$  y  $\text{CaBr}(\text{B})$

respectivamente. A pesar del error que presentan las que poseen mejor resolución energética, la consistencia de los dos conjuntos de resultados permite caracterizar unívocamente la forma global de la función de excitación en el intervalo de energías de colisión correspondiente, para las dos reacciones quimiluminiscentes.

Por otra parte, se ha efectuado un ajuste suave a las funciones de excitación de las reacciones  $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}(\text{A,B}) + \text{H}$  tal y como se muestra en la figura 4.5. Nótese como en la función de excitación de la banda B (figura inferior) aparecen una oscilaciones ausentes en la función de excitación de la banda A. Dado que estos resultados corresponden a las mismas condiciones experimentales pensamos que las oscilaciones son significativas. Es importante e interesante resaltar - para reforzar este punto - que la función de excitación de la banda A obtenida a partir de señales con mayor incertidumbre como la mostrada en la figura 3.21 carece de tales oscilaciones o no se han manifestado con la nitidez con que aparecen en la reacción de la banda B anteriormente mencionada.

La aparición de determinadas estructuras en sistemas cinemáticamente restringidos ha sido objeto de gran número de estudios teóricos<sup>153</sup> y experimentales<sup>154</sup>. En algunos casos, se han podido asociar a la existencia de resonancias en el estado de transición del sistema reactivo<sup>155</sup>, dilucidando con ello determinados modos y estados discretos en el estado de transición de la reacción. Por otro lado, las estructuras recogidas en los espectros de acción del complejo  $\text{Ca}\cdots\text{HBr}$  evidenciarían experimentalmente la existencia de tales estados cuasienlazados en determinadas configuraciones del triátomo.

La convolución con los distintos parámetros de impacto de dichas resonancias resultaría en estructuras suavizadas - o quizás la pérdida de éstas - en la determinación experimental de la función de excitación. Por esta razón, la forma que observamos en los casos de mayor resolución energética, véase la constante específica y la función de excitación de la figura 3.22, o la que refleja la banda B, bien podrían ser reflejo de tales resonancias. Sin embargo, la incertidumbre de las propias señales de quimiluminiscencia, no nos permite definir una secuencia determinada en las

oscilaciones que se presentan, si bien su amplitud total es del mismo orden que el error en las medidas.

Una conclusión definitiva debe supeditarse no sólo a medidas con mayor resolución, sino a un cálculo teórico mecanocuántico que permita observar estos efectos, sobre el conjunto de superficies de energía potencial correspondiente a este sistema.

Resulta interesante en cualquier caso, constatar la consistencia en la funcionalidad global de las funciones de excitación que se obtienen con diferentes pulsos de descarga y sistemas de detección, tal y como se observa en las figuras 4.6.

Figura 4.5.- Representación conjunta de las funciones de excitación y su ajuste suave, de los canales quimiluminiscentes,  $\text{Ca}(^1D_2) + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}(A,B) + \text{H}$  mostradas en las figuras 3.20 y 3.24.

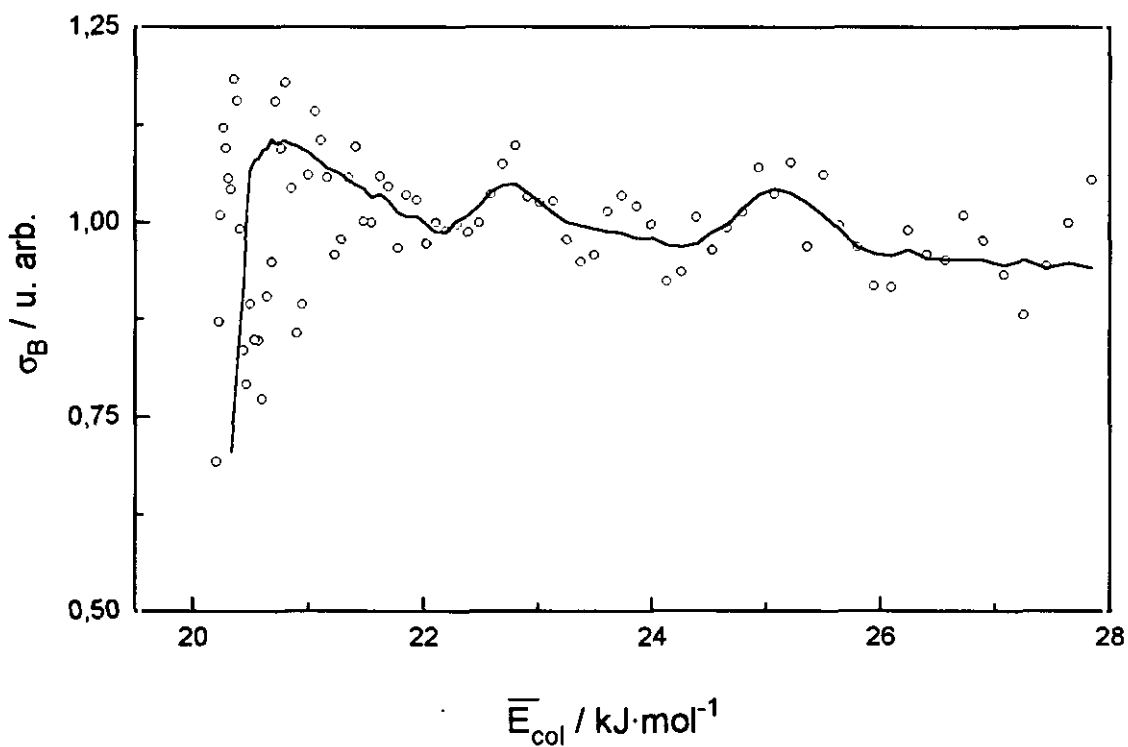
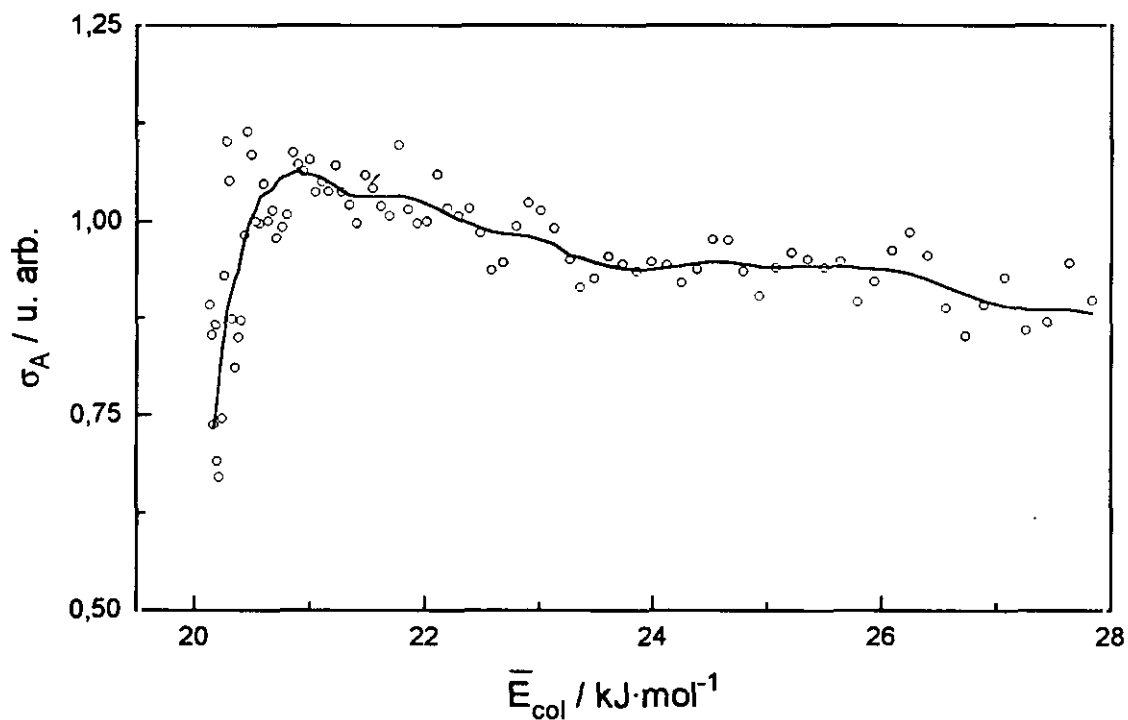
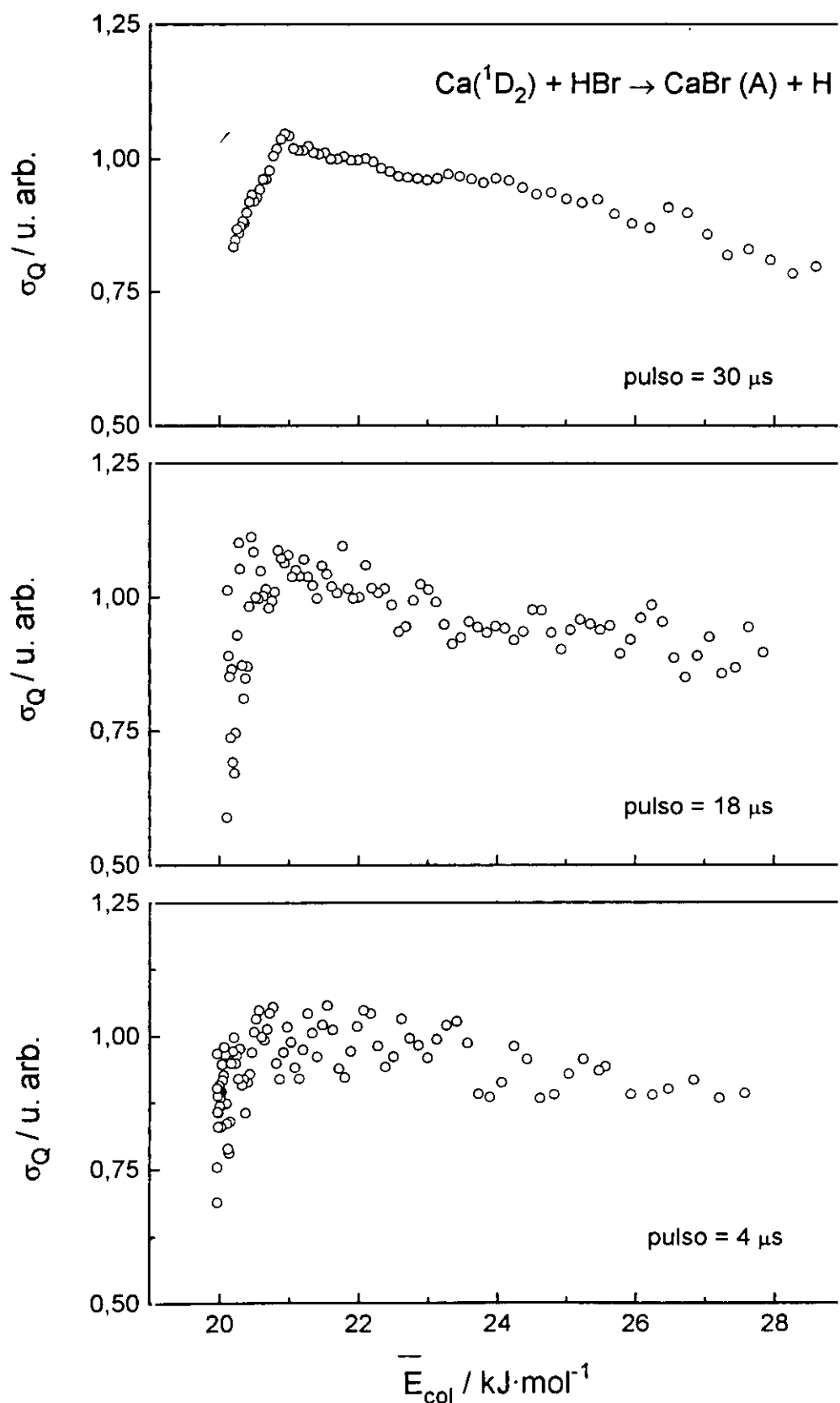
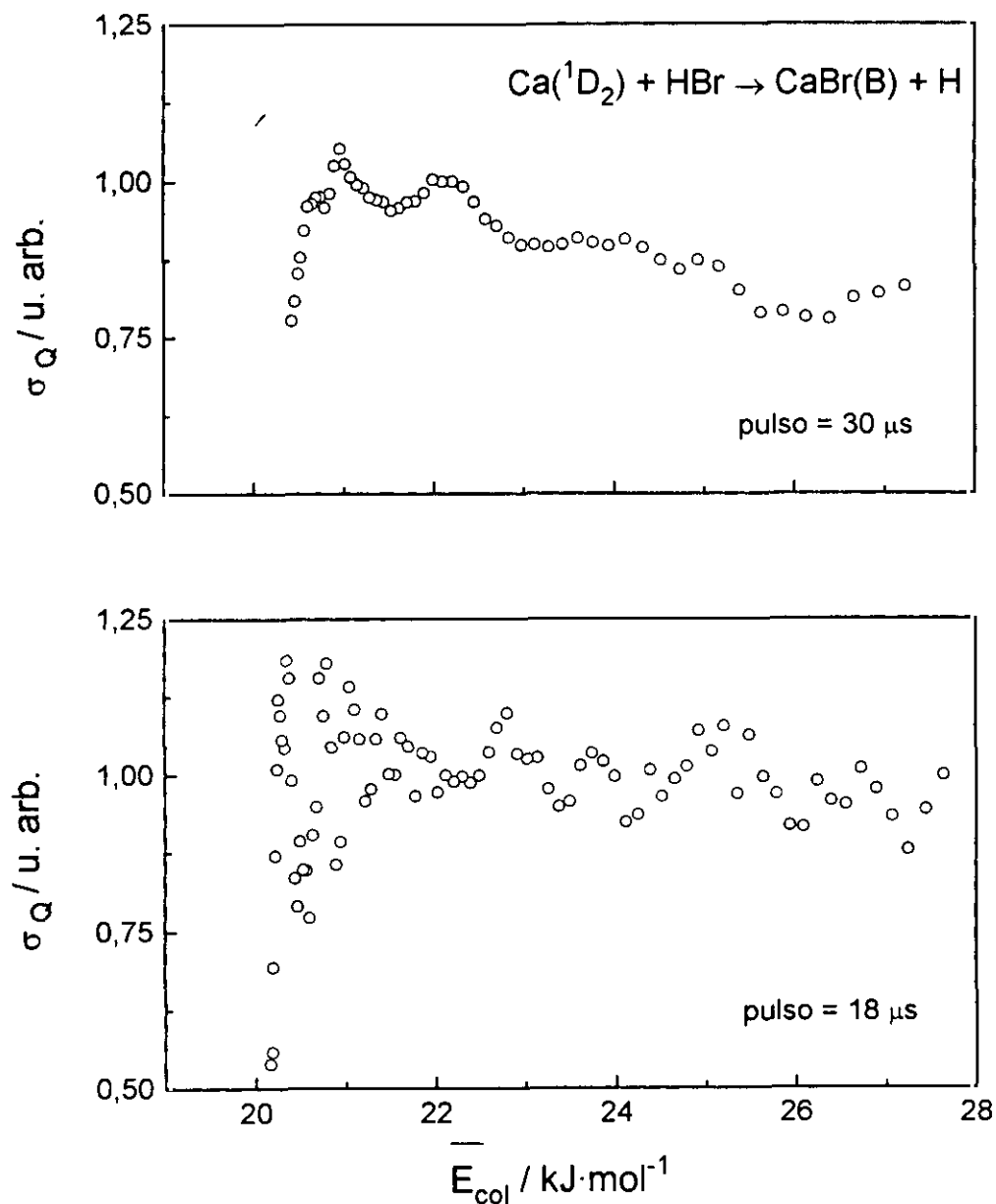


Figura 4.6. (a). - Representación conjunta de las funciones de excitación mostradas en las figuras 3.19 - 3.21 (formación del CaBr, A). El error en la energía de colisión depende principalmente de la anchura de pulso y toma los valores referidos en la figura 3.6.



**Figura 4.6.(b).** - Representación conjunta de las funciones de excitación mostradas en las figuras 3.23 y 3.24 (formación del CaBr, B). El error en la energía de colisión depende principalmente de la anchura de pulso y toma los valores referidos en la figura 3.6.



Por otra parte, la simulación de todo el conjunto de resultados (con diferente cociente de metaestables, ángulo de colisión y canal quimiluminiscente) nos ha permitido: confirmar las funciones de excitación calculadas para un solo estado reactivo en el intervalo de energías de colisión bajas, ampliar dichos intervalos de energía en ambos sentidos y conocer las funciones de excitación del otro estado reactivo.

La simulación de los mismos resultados que proporcionan las funciones de excitación como cociente directo de ellos, con diferentes funcionalidades para  $\sigma_{1D}(E_{col})$ , nos permite confirmar la validez de este tipo de tratamiento al conducir a funciones de excitación similares a las mostradas en las figuras 3.19-3.24.

Además, mediante la simulación es posible conocer la variación de la sección reactiva a energías de colisión por encima y por debajo de las energías medias de los experimentos de 60° y de 90°. Entre ambos existe un intervalo de energías de colisión común en el que la sección reactiva tomará obviamente los mismos valores. De manera que la funcionalidad definida en la simulación de los resultados a 60°,  $\sigma_{1D}(E_{col})$ , deberá reproducir los resultados medidos a 90°, calculada a mayor energía de colisión.

Una vez caracterizada  $\sigma_{1D}(E_{col})$ , se optimiza la función de excitación del otro estado reactivo  $\sigma_{3P}(E_{col})$ , mediante el ajuste de todo el conjunto de resultados (a 60° y 90°) en los que existe mayor proporción de este reactivo.

En la figura 3.25 se pueden observar las funciones de excitación para los dos reactivos y los dos canales quimiluminiscentes resultantes. La característica principal que presentan es la gran similitud entre las funciones de excitación de un mismo reactivo para dar el producto quimiluminiscente CaBr(A) ó CaBr(B), igualmente a lo que reflejan las dos figuras 4.6.

### 4.1.3.1 *Funciones de excitación del Ca(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>)*

Las funciones de excitación del sistema  $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}(\text{A,B}) + \text{H}$  presentan un valor más o menos constante a baja energía de colisión (desde  $E_{col} \cong 6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para sufrir un aumento brusco en torno a  $\sim 19 - 21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  que denominaremos energía pseudo-umbral o umbral aparente. A partir del máximo, la reactividad disminuye suavemente siguiendo una funcionalidad tipo  $(E_{col})^{-1/2}$ , en el intervalo de energías de colisión que se han barrido en los experimentos, hasta  $\sim 90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

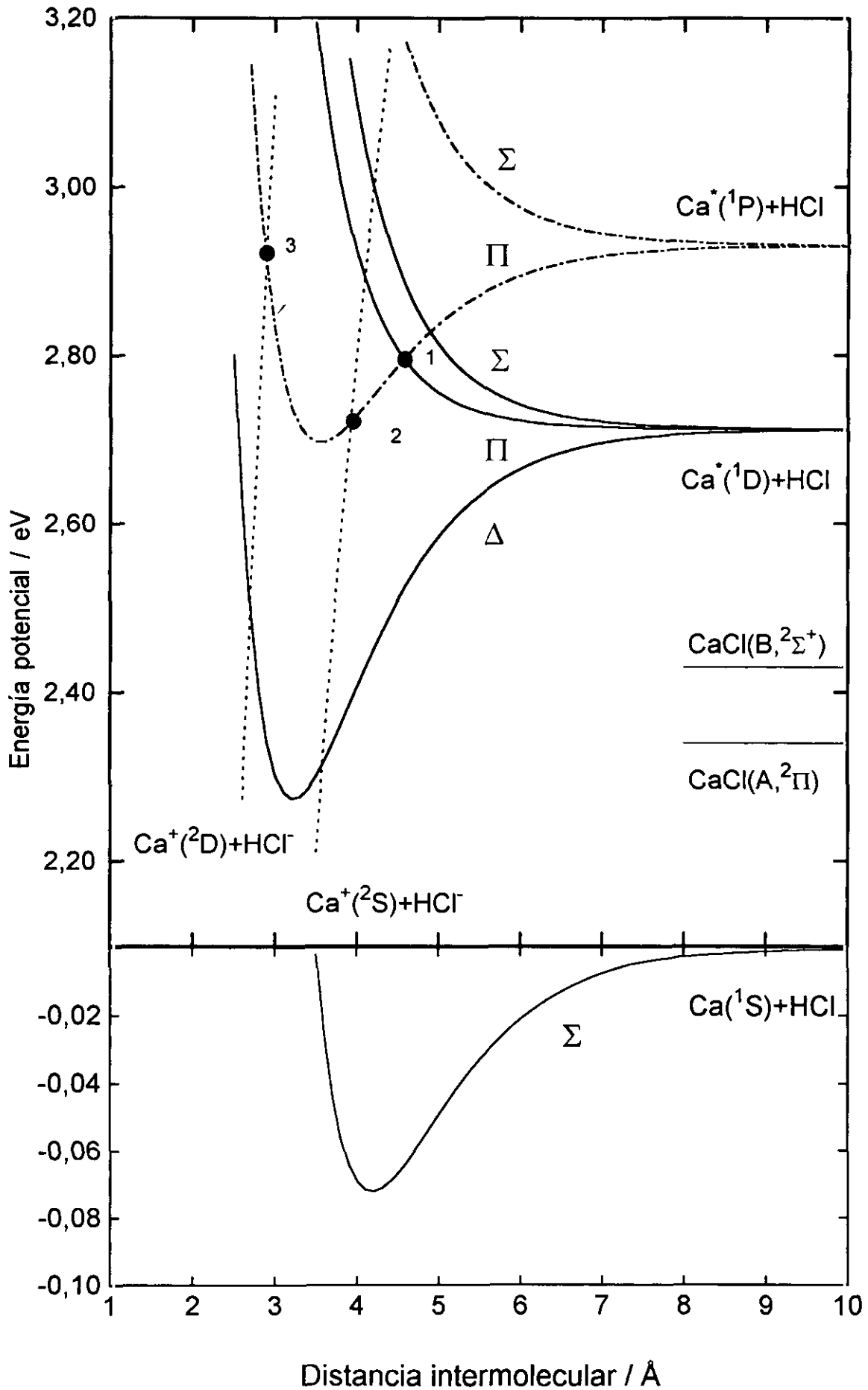
Para justificar de forma cualitativa la funcionalidad global encontrada, en la figura 4.7 se muestra el esquema simplificado de potenciales de las especies relevantes para la discusión, proporcionados por el grupo del Profesor V. Aquilanti de la Universidad de Perugia<sup>1</sup>. Puesto que se trata de describir únicamente las características principales de la función de excitación, podemos hacer uso de los potenciales mostrados, aún cuando éstos corresponden al sistema  $\text{Ca} + \text{HCl}$ . Los diferentes términos utilizados en el ajuste, el fundamento teórico y el procedimiento seguido para construirlos, se encuentran ampliamente descritos en las referencias 156, omitiéndose su desarrollo en este trabajo.

En lo sucesivo, seguiremos muy de cerca el desarrollo expuesto en el trabajo en colaboración entre el grupo del Profesor V. Aquilanti y el nuestro<sup>156(a)</sup> para el sistema  $\text{Ca} + \text{HCl}$ . El tratamiento análogo para el sistema  $\text{Ca} + \text{HBr}$ , se está llevando a cabo durante el tiempo de redacción y preparación de esta tesis y presenta características cualitativas muy similares al ya estudiado.

---

<sup>1</sup> Agradezco a Miguel de Castro y a los profesores F. Pirani, R. Candori y V. Aquilanti, su colaboración y el interés demostrado en el estudio teórico de estos sistemas, cuyos resultados constituirá en su día parte de la Tesis Doctoral de Miguel de Castro.

*Figura 4.7.- Potenciales teóricos para el sistema  $\text{Ca} + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl} + \text{H}$ . Se muestran únicamente los relevantes para la discusión de la función de excitación del estado  $^1D_2$ . Adaptado de la referencia 156(a).*



Suponiendo  $Cl = X$  (cualquier halógeno) y el grupo de simetría  $C_{\infty v}$ , se han incluido los potenciales covalentes del estado fundamental  $Ca(^1S_0) + HX(^1\Sigma^+)$ , junto al del metaestable  $Ca(^1D_2) + HX(^1\Sigma^+)$  y al del estado excitado  $Ca(^1P_1) + HX(^1\Sigma^+)$  que juega un papel esencial en la evolución hasta los productos.

Los potenciales iónicos:  $Ca^+(^2S)+HX^-$  y  $Ca^+(^2D)+HX^-$ , que correlacionan con los productos  $CaX (X, ^2\Sigma)$  y  $CaX (A, ^2\Pi)$ , se indican mediante líneas a trazos. Se muestran además, los estados electrónicos finales de los productos quimiluminiscentes.

A partir de este diagrama de potenciales teóricos y las características apuntadas el comienzo del capítulo sobre este sistema, se puede deducir la importancia de los cruces adiabáticos entre superficies de energía potencial en el resultado final de la reacción<sup>62</sup>. En la figura se han marcado los cruces significativos en cuanto a la determinación cualitativa de la forma global de la función de excitación. Así, al disminuir la distancia relativa entre el  $Ca^*$  y la molécula  $HX$ , se produce el desdoblamiento de los estados  $^1D$  y  $^1P$  en las diferentes configuraciones electrónicas o potenciales de simetría  $\Sigma$ ,  $\Pi$ ,  $\Delta$  y  $\Sigma$ ,  $\Pi$ , respectivamente, que corresponde a las distintas proyecciones del momento angular electrónico en el eje internuclear. Tal desdoblamiento origina la mezcla de estados que dan lugar al primer cruce adiabático de interés en la discusión, entre potenciales covalentes  $\Pi$ , marcado con el número 1 en la figura.

De producirse este salto entre superficies de energía potencial, el sistema accedería al potencial atractivo  $\Pi$ , del  $Ca(^1P_1) + HX$ , desde el cual se podrían dar dos tipos de tránsitos electrónicos<sup>62,35</sup> a medida que se aproximan los reactivos  $Ca\cdots HX$  y/o aumenta la energía disponible en la reacción.

El primer salto electrónico o el que se produciría a mayor distancia, implica la transferencia del electrón más externo del  $Ca(^1P_1)$ ,  $4p$ , a la molécula  $HX$  y se indica con el número 2 en la figura citada. El catión resultante conservaría el electrón desapareado en el orbital atómico,  $4s$ , por lo que se formaría el par iónico:  $Ca^+(^2S) +$

$HX^-$ . Esta especie evolucionaría adiabáticamente a los productos en estado fundamental  $CaX$  ( $X, ^2\Sigma$ ) o diabáticamente hasta los estados excitados, debido al exceso de energía electrónica con que alcanza el potencial iónico. La contribución a la quimiluminiscencia que daría este mecanismo presentaría un umbral a energía de colisión baja, la necesaria para acceder al potencial del  $Ca(^1P_1)$ .

En caso de no producirse este primer salto a la superficie iónica, el sistema podría sufrir el segundo cruce o salto electrónico interno en el que el átomo de calcio transfiere el electrón desapareado interno, 4s, y el electrón que permanece, 4p, pasa al orbital atómico más estable, 3d. Véase el cruce marcado con el número 3 en la figura 4.7. El par iónico que se formaría,  $Ca^+(^2D) + HX^-$ , evolucionaría adiabáticamente para formar el producto quimiluminiscente,  $CaX$  ( $A, ^2\Pi$ ).

Para este segundo cruce, la función de excitación que cabría esperar que presentase un umbral pronunciado<sup>156</sup> a una mayor energía de colisión, necesaria para acceder a este potencial iónico, junto a un máximo y un posterior descenso con la energía disponible para la reacción<sup>62,156</sup>.

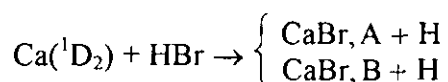
La variación global de la sección reactiva, que justifique la función de excitación medida experimentalmente, deberá reflejar al menos, estas dos contribuciones a la quimiluminiscencia. La contribución no adiabática, que provendría del cruce 2 y el posterior salto a la superficie de energía potencial de los estados excitados podría justificar la reactividad medida por debajo del umbral aparente, cuando se lleva a cabo el análisis por simulación de los resultados experimentales. Por otro lado, el salto o la transferencia del electrón más externo (3), junto a la reorganización electrónica que implica llegar a una superficie que correlaciona con los productos quimiluminiscentes, explicarían el máximo pronunciado y el descenso suave de la sección con la energía de colisión, pues correspondería a la principal contribución de la intensidad de quimiluminiscencia.

Se pone de manifiesto así, la observación realizada por Zare<sup>35</sup> y colaboradores, tras los experimentos de quimiluminiscencia haz-gas del sistema  $Ca(^1P_1) + HCl$ , en los

cuales miden una fuerte correlación entre la formación del estado  $\text{CaCl}(\text{B}, ^2\Sigma)$  y el alineamiento del orbital atómico,  $4p$ , en la dirección paralela a la velocidad relativa de la colisión, y entre el estado  $\text{CaCl}(\text{A}, ^2\Pi)$  y la polarización del orbital atómico en la dirección perpendicular. Sólo si el orbital alineado queda en el átomo metálico después de producirse el salto a la superficie de energía potencial se debería esperar tal correspondencia; es decir, debe haber cierta contribución a la quimiluminiscencia total debida a la transféncia del electrón interno, el que permanece en el orbital  $s$ .

En nuestros experimentos por cruce de haces, en los que se mide la formación de cada estado electrónico de producto quimiluminiscente en todo un intervalo de energías de colisión, podemos identificar la existencia del segundo cruce con la superficie de potencial de productos gracias a resolución en la energía de colisión del propio experimento y al fuerte aumento en la sección total que origina.

Además, este mecanismo explicaría la gran similitud que presentan las funciones de excitación de los dos canales quimiluminiscentes:



según los resultados de la simulación mostrados en la figura 3.25 y del cociente directo de las señales de producto y reactivo (figura 3.19-3.24). A energías por debajo del umbral aparente, la sección toma los mismos valores para las dos reacciones. Este resultado sería de esperar en caso de que a dichos valores de la energía de colisión, la formación de los productos quimiluminiscentes viniese gobernada por el primer salto electrónico (2), después de pasar al potencial covalente del  $\text{Ca}(^1\text{P}_1)$ , tal y como hemos propuesto.

Sin embargo, el umbral aparente en la formación del  $\text{CaBr}(\text{B})$  se desplaza a energías de colisión mayores,  $E_0(\text{A}) = 19 \pm 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $E_0(\text{B}) = 21 \pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Lo que confirma el origen de tal umbral, pues se podría explicar situando el cruce con la superficie iónica que correlaciona adiabáticamente con este estado, por encima del cruce más interno mostrado en la figura 4.7 con el número 3. De esta manera, también la existencia de un segundo cruce de superficies más interno justificaría el máximo en la función de excitación a partir de este umbral.

### 4.1.3.2 *Funciones de excitación del Ca(<sup>3</sup>P<sub>1</sub>)*

La función de excitación del Ca(<sup>3</sup>P<sub>1</sub>) para formar los productos quimiluminiscentes CaBr (A y B) se ha determinado por simulación. La variación de la sección reactiva en el intervalo de energías que se ha podido caracterizar, responde al modelo de tipo “línea de los centros”<sup>1,3,133</sup>. Se trata de una funcionalidad común, basada en el modelo de esferas rígidas y encontrada en sistemas que poseen un umbral para la reacción; de tal modo que la reacción tiene lugar siempre que la energía total disponible (energía cinética a lo largo de la línea de los centros) supere un determinado valor o energía umbral.

Siguiendo el mismo criterio en la interpretación de estas nuevas funciones de excitación, el umbral podría corresponder a la energía necesaria para alcanzar el cruce adiabático con los potenciales iónicos que correlacionan con los productos quimiluminiscentes, tanto el estado A como el B. Por analogía con el estado <sup>1</sup>D<sub>2</sub>, este salto de potenciales correspondería a la transferencia del electrón más interno, 4s, de manera que se accediese directamente a los potenciales Ca<sup>+</sup>(<sup>2</sup>D) + HX<sup>-</sup> y Ca<sup>+</sup>(<sup>2</sup>P) + HX<sup>-</sup>, con la reorganización electrónica correspondiente.

A pesar de la aparente sencillez de las funciones de excitación de este estado reactivo, su determinación precisa encierra una gran cantidad de información adicional. En este sentido, la energía umbral para los procesos estudiados,  $E_0(^3P_1)$ , permiten estimar un valor límite de la energía de disociación del radical CaBr, según el diagrama energético que aparece en la figura 4.8 y el correspondiente balance energético:

$$D_0^0(\text{CaBr}) = D_0^0(\text{HBr}) - E_0 - \bar{E}_{int} - E_e + T_{0-0} \quad [21]$$

donde  $E_0$  es el umbral que proporciona la función de excitación, para cada reacción quimiluminiscente y  $T_{0-0}$  es la energía de excitación electrónica a los estados A ó B del producto, CaBr, mientras que el resto de las magnitudes ( $\bar{E}_{int}$  y  $E_e$ ) se han definido en apartados anteriores. Para estimar  $\bar{E}_{int}(\text{HBr})$ , se considera la población vibracional concentrada en  $v = 0$ , mientras que la distribución rotacional vendrá acotada por las

temperaturas inicial de 300 K y final de la expansión (que podría tomarse como la temperatura translacional  $\sim 6$  K), de modo que el error en su estimación debe incluir tal incertidumbre.

A partir de los valores de  $E_0(\text{A}) = 31 \pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $E_0(\text{B}) = 34 \pm 3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , junto a  $\bar{E}_{int} = 2,5 \pm 2,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $E_e(^3\text{P}_1) = 182,35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T_{0-0}(\text{A-X}) = 190,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $T_{0-0}(\text{B-X}) = 195,95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , se obtiene para la energías de disociación del radical CaBr:  $D_0^0 = 337 \pm 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . El error incluye el desdoblamiento según J del triplete  $^3\text{P}_{2,1,0}$ , ya que en este trabajo se determina únicamente el del estado  $^3\text{P}_1$ . El valor resultante puede compararse con los tabulados para esta molécula (tabla 4.1), junto a los resultados provenientes de otros experimentos, que se recogen en la siguiente tabla.

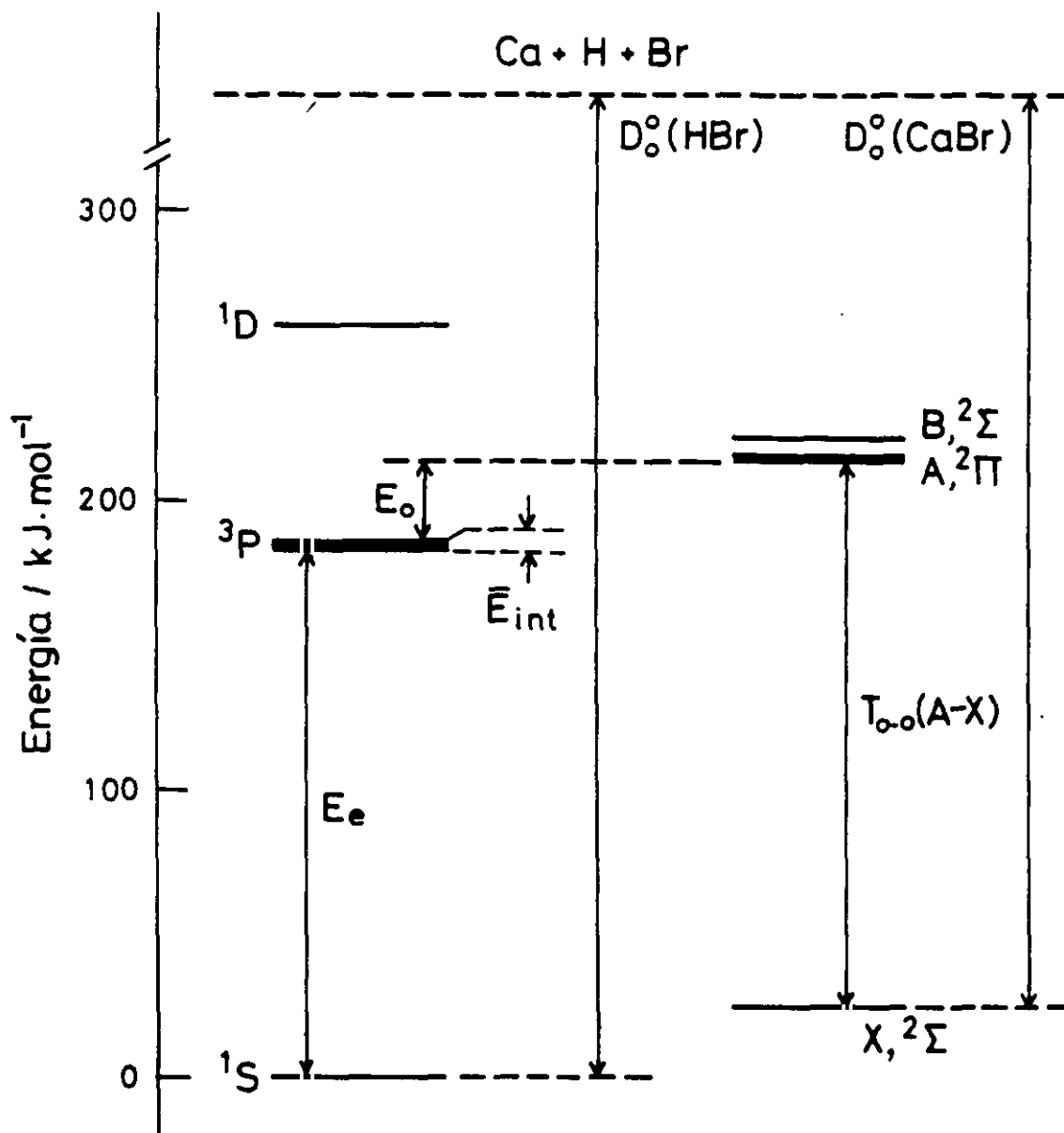
Referencia	$D_0^0(\text{CaBr}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
(80) M. Menzinger (1974) Medidas de quimiluminiscencia en los sistemas $\text{M} + \text{X}_2$ .	407,2
(73) B. Soep (1992) Reacciones fotoiniciadas en complejos de van der Waals.	347,2
Presente trabajo.	$337 \pm 5$

En los dos trabajos referidos, los valores de  $D_0^0$  se deducen a partir de la determinación de la energía vibracional de la molécula  $\text{CaBr}^*$ . En el primero, la determinación de  $v'_{\max}$  o el nivel vibracional más excitado del radical CaBr, conduciría a un límite inferior de su energía de disociación. La desviación de este valor respecto de los otros dos y de los relacionados en la tabla 4.1, se podría explicar por la dificultad del análisis espectroscópico que entraña su determinación, agravada por la existencia de la emisión de la molécula  $\text{CaBr}_2$ . La aparición de un valor de  $v'$ , a partir del cual las componentes de una secuencia vibracional retornan en longitudes de onda, (conocido comúnmente por el término inglés, *turning point*) obliga a tener que estimar  $v'_{\max}$  introduciendo así mayor error en el resultado buscado.

En cuanto a la energía de disociación que se obtiene de los experimentos realizados en complejos de van der Waals<sup>73</sup>, su determinación implica también estimar la energía de disociación del complejo y por tanto esta sujeta a tal incertidumbre, justificándose la discrepancia con el valor presentado en este trabajo.

Finalmente, en el balance planteado (ecuación [21]) se ha supuesto que el producto formado en el umbral de reacción posee una energía interna y translacional prácticamente nula. Por esta razón, la energía de disociación resultante  $D_0^0 = 337 \pm 5$  kJ·mol<sup>-1</sup> representa un límite inferior de esta magnitud y su incertidumbre incluye la posible desviación asociada a despreciar la poco probable excitación de los productos.

**Figura 4.8.-** Diagrama energético similar al mostrado en la figura 3.7, en el que se incluye el valor de la energía umbral del estado  $^3P_J$  para la determinación experimental de la energía de disociación del producto de reacción.



Por otra parte, el análisis conjunto y complementario de los resultados presentados en este trabajo (el valor de la energía umbral para la reacción química desde el estado  $^3P_1$ ) junto a los mencionados en el apartado anterior, sobre las reacciones fotoiniciadas a partir del complejo de van der Waals, conduce a la determinación experimental de la energía de disociación de este complejo. Para ello se parte del diagrama energético mostrado en la figura 4.9, en el que se incluyen los estados electrónicos del complejo de van der Waals que se observan en su espectro de acción<sup>73</sup>, junto a los de reactivos y productos del sistema estudiado.

Siguiendo un esquema análogo al desarrollado para el sistema  $\text{Ca} + \text{HCl}$ <sup>123</sup>, el balance energético que se establece es:

$$D_0^0(\text{Ca}\cdots\text{HBr}) \leq h\nu - E_e - \bar{E}_{int} - E_0 - E_{int}^{max}(\text{CaBr}) \quad [22]$$

donde  $h\nu$  es la energía del fotón responsable de la fotodisociación del complejo según el proceso:  $\text{Ca}\cdots\text{HBr} + h\nu \rightarrow \text{CaBr}(A, ^2\Pi) + \text{H}$  y  $E_{int}^{max}(\text{CaBr})$  es la energía interna máxima del producto,  $\text{CaBr}(A, ^2\Pi)$ , de la reacción fotoiniciada en moléculas de van der Waals. El valor de  $D_0^0(\text{Ca}\cdots\text{HBr})$  que da dicho balance, supone un límite superior de la energía de disociación, ya que se ha despreciado la energía de translación de los productos de reacción.

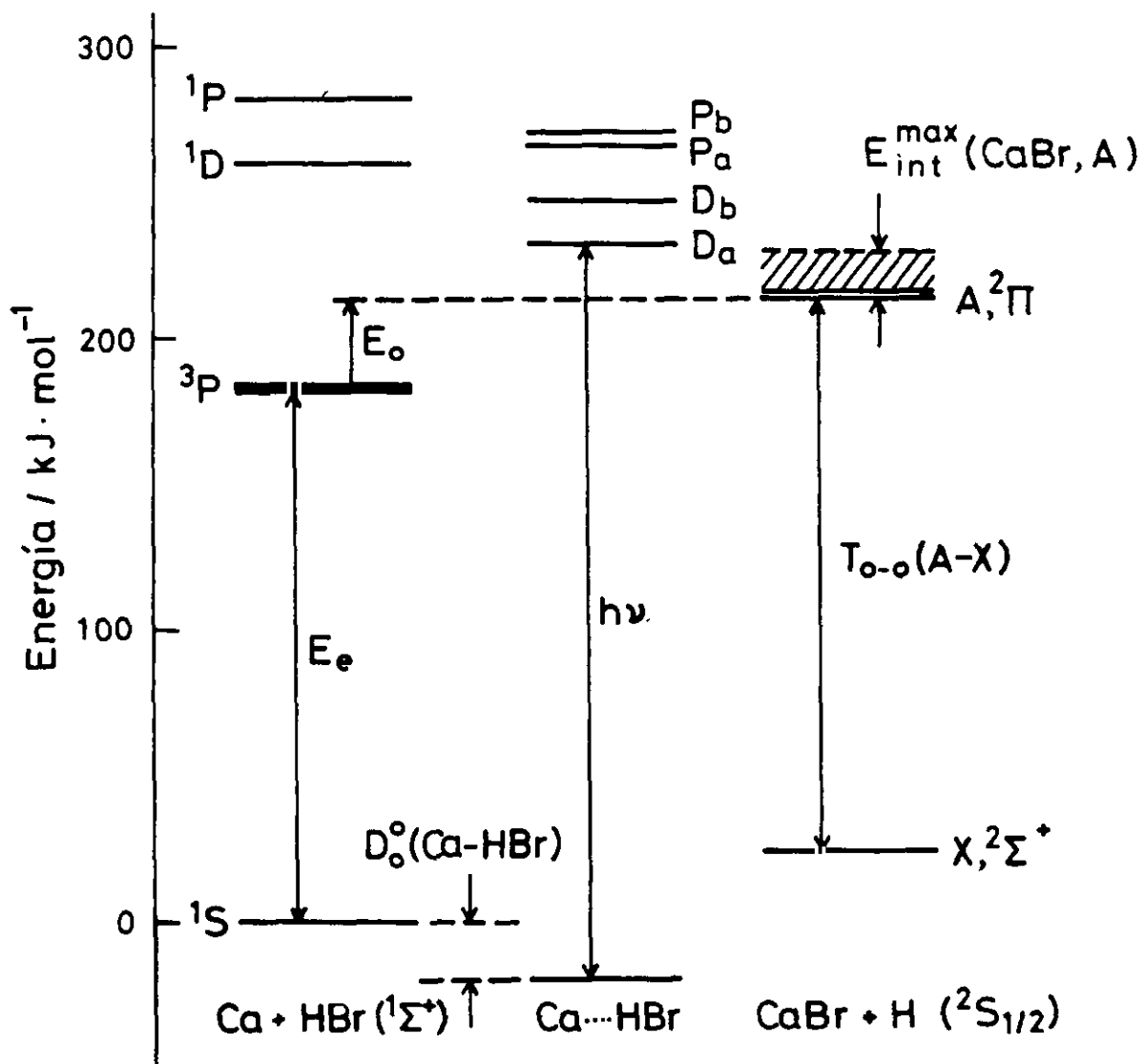
Conocidos  $h\nu$  y  $E_{int}^{max}(\text{CaBr}, A)$  a partir de los experimentos fotoiniciados; el umbral de la reacción quimiluminiscente desde el estado  $^3P_1$ ,  $E_0(\text{CaBr}, A)$ , y la energía interna de los reactivos,  $\bar{E}_{int}$ , de los experimentos de cruce de haces presentados, se puede estimar  $D_0^0(\text{Ca}\cdots\text{HBr})$ . En la tabla 4.3 se relacionan los diferentes valores utilizados y el resultado de aplicar la expresión anterior.

**Tabla 4.3.-** Magnitudes de interés en el cálculo de  $D_0^0(\text{Ca}\cdots\text{HBr})$ .

Fotoiniciados <sup>73</sup>	Cruce de haces
$h\nu = 264,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_0 = 31 \pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$E_{int}^{max}(\text{CaBr}) = 22,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\bar{E}_{int} = 2,5 \pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$D_0^0(\text{Ca}\cdots\text{HBr}) = 26 \pm 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	

Este resultado:  $D_0^0(\text{Ca}\cdots\text{HBr}) = 26 \pm 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , comparable con el que predice B. Soep<sup>73</sup> de  $\sim 19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , representa la primera estimación de la energía de disociación a partir de datos experimentales y en un futuro resultaría interesante compararla con el resultado teórico que se desprendería del potencial calculado para el sistema  $\text{Ca}(^1\text{S}_0) + \text{HBr}$ .

Figura 4.9.- Diagrama energético que combina la reacción bimolecular estudiada por la técnica de cruce de haces, junto a la misma foto iniciada a partir del complejo de van der Waals<sup>73</sup>.



## 4.2 SISTEMAS $\text{Ca} + \text{RX} \rightarrow \text{CaX} + \text{R}$

### 4.2.1 Secciones reactivas en unidades absolutas

#### 4.2.1.1 Sistema $\text{Ca}(^3\text{P}_J, ^1\text{D}_2) + \text{RI}$ , ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ y $n\text{-C}_3\text{H}_7$ )

El diagrama energético construido a partir de los datos más recientes de energías de disociación (figura 3.34) muestra la gran exotermicidad de las reacciones quimiluminiscentes observadas experimentalmente,  $Q$  [ $Q = E_e(^3\text{P}_J \text{ ó } ^1\text{D}_2) + \bar{E}_{col} + D_0^0(\text{CaI}) - D_0^0(\text{RI}) - T_e(\text{CaI})$ ], en los tres sistemas para los dos estados reactivos:  $Q(^3\text{P}_J) \cong 40\text{-}50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $Q(^1\text{D}_2) \cong 120\text{-}130 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Ambos pueden producir el radical  $\text{CaI}$  excitado electrónicamente (estados A y B); si bien, desde el estado fundamental no es posible observar la reacción quimiluminiscente (endotérmica en aproximadamente  $140 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Ante la imposibilidad de separar las emisiones desde los dos estados electrónicos A y B del  $\text{CaI}$  recién formado, se ha tenido en cuenta la suma de ambas para determinar las secciones de quimiluminiscencia globales en unidades absolutas, de cada estado reactivo:  $\sigma_{3P}(A+B)$  y  $\sigma_{1D}(A+B)$ , a la energía media de los experimentos.

Con este fin, se ha aplicado el *Modelo de los dos estados reactivos*<sup>68</sup>, que para cada estado electrónico  $i$  del radical  $\text{CaI}$  establece la expresión:

$$I_Q^{\text{CaI},i} = \Delta V \cdot \bar{v}_r \cdot n_{\text{RI}} \left( \sigma_{3P}^i \cdot n_{3P} + \sigma_{1D}^i \cdot n_{1D} \right) \quad [23]$$

donde  $I_Q^{\text{CaI},i}$  es la intensidad de quimiluminiscencia debida al estado electrónico  $i$  del producto  $\text{CaI}$ , igual al número de moléculas de  $\text{CaI}(i)$  que se forman por unidad de tiempo en el volumen  $\Delta V$ ,  $\bar{v}_r$  es la velocidad relativa media de la colisión y  $\sigma_{3P}^i$ ,  $\sigma_{1D}^i$  son las correspondientes secciones de quimiluminiscencia de cada estado reactivo. Si experimentalmente conocemos la intensidad de quimiluminiscencia total,  $I_Q^{\text{total}}$  ( $\cong I_Q^{\text{CaI},A} + I_Q^{\text{CaI},B}$ ), entonces

$$I_Q^{total} = \Delta V \cdot \bar{v}_r \cdot n_{RJ} \left[ n_{3P} (\sigma_{3P}^A + \sigma_{3P}^B) + n_{1D} (\sigma_{1D}^A + \sigma_{1D}^B) \right] \quad [24]$$

comprobándose así, cómo el modelo nos permite conocer la suma de las secciones reactivas:  $\sigma_i^A + \sigma_i^B$ , de cada estado electrónico,  $i$ .

Los resultados en valores absolutos se recogen en la tabla 3.9; en particular, los obtenidos para el sistema  $\text{Ca} + \text{CH}_3\text{I}$  están en perfecto acuerdo con los publicados por P. J. Dagdigian y colaboradores (ref. 84) para el mismo sistema:

	Dagdigian <i>et al.</i> (ref. 84) $\bar{E}_{col} = 21,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Presente trabajo $\bar{E}_{col} = 16,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\sigma_{3P} / \text{Å}^2$	$1,34 \pm 0,24$	$1,8 \pm 0,9$
$\sigma_{1D} / \text{Å}^2$	$7,46 \pm 1,71$	$8,0 \pm 3,2$

lo que confirma, de nuevo, la validez del modelo y del método experimental.

En las secciones obtenidas se observa, en general, una disminución importante a medida que aumenta el grupo radical que soporta el enlace R-I. A fin de interpretar posteriormente, este efecto del grupo radical en los sistemas:  $\text{Ca}(^3\text{P}_1, ^1\text{D}_2) + \text{RI} \rightarrow \text{CaI}(\text{A+B}) + \text{R}$ , resulta interesante conocer el rendimiento cuántico de dichos canales reactivos<sup>157</sup>.

El rendimiento cuántico,  $\Phi$ , se define como la fracción de colisiones reactivas,  $\text{Ca}(^3\text{P}_1 \text{ ó } ^1\text{D}_2) + \text{RI}$ , que dan lugar al producto  $\text{CaI}$  excitado electrónicamente<sup>1,3,61</sup>. Es decir, en condiciones de colisión única, el rendimiento cuántico de quimiluminiscencia se puede expresar como el cociente:  $\Phi_Q = \sigma_Q / \sigma_T$ , donde  $\sigma_T$  es la sección reactiva total,  $\sigma_T = \sigma_Q + \sigma_{\text{CaI(N)}}$  y  $\sigma_Q$  representa la suma de las secciones de formación de los dos estados quimiluminiscentes,  $\sigma_Q = \sigma_{\text{CaI(A)}} + \sigma_{\text{CaI(B)}}$ .

Como límite superior de la sección reactiva total,  $\sigma_T$ , se puede considerar la sección de atenuación de cada estado reactivo<sup>61</sup>,  $\sigma_{ai}$ , definida a partir de la relación de Lambert-Beer<sup>1,3</sup>.

$$I_{Ca^*}(P) = I_{Ca^*}(P=0) \cdot \exp\left(-l \cdot n_{RI} \cdot \sigma_{at}\right) \quad [25]$$

donde  $I_{Ca^*}$  es la intensidad de calcio en cada uno de sus estados metaestables, medida a diferentes presiones o densidades de gas (RI), en un mismo elemento de volumen de la célula o valor de  $l$ , siendo  $l$  la longitud de la célula recorrida por los átomos de  $Ca^*$  detectados y  $n_{RI}$  es la densidad de moléculas de gas en la misma. La representación logarítmica del cociente:  $I_{Ca^*}(P) / I_{Ca^*}(P=0)$ , frente a la densidad de gas, da las secciones de atenuación de cada estado reactivo para las reacciones estudiadas. En la tabla 4.4 se incluyen tales resultados junto a los valores de  $\Phi_{Q}^{at}$  que generan.

**Tabla 4.4.-** Valores de  $\sigma_{at}$  y  $\Phi_{Q}^{at}$  de cada estado reactivo para los tres sistemas estudiados.

R =	$\sigma_{at} / \text{Å}^2$			$\Phi_{Q}^{at} = \sigma_Q / \sigma_{at}$		
	CH <sub>3</sub> I	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	CH <sub>3</sub> I	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I
Ca, <sup>3</sup> P <sub>1</sub>	84 ± 6	80 ± 6	94 ± 7	2 %	2 %	2 %
Ca, <sup>1</sup> D <sub>2</sub>	124 ± 8	103 ± 7	143 ± 9	6 %	4 %	2 %

La sección de atenuación engloba las secciones de los diferentes canales reactivos junto a la de todos los procesos no reactivos responsables de la variación de densidad del estado electrónico. En este sentido y para el sistema  $Ca(^3P_1) + CH_3I$ , se ha determinado la sección del proceso no reactivo<sup>84</sup>:  $Ca(^3P_2) + CH_3I \rightarrow Ca(^3P_1) + CH_3I$ . En este trabajo no se ha medido experimentalmente tal proceso; si bien dado que las condiciones de energía de colisión son muy similares a las publicadas por Dagdigian *et al.* (Ref. 84) se puede tomar dicho resultado, la sección  $\sigma_{2 \rightarrow 1}$ , para incluirlo en los cálculos de la  $\sigma_{at}(^3P_1)$  que resultaría igual a 142 Å<sup>2</sup>. Sería razonable pensar también en la existencia de este proceso de mezcla intramultiplete,  $\sigma_{2 \rightarrow 1}$ , en presencia de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I y n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I. Las correspondientes  $\sigma_{at}(^3P_1)$  se verían algo incrementadas, al contrario de los rendimientos cuánticos  $\Phi_{Q}^{at}(^3P_1)$ .

La variación que presentan los valores de  $\Phi_{Q}^{at}$  para las tres reacciones  $Ca(^1D_2) + RI$ , podría explicarse por la mayor atenuación no reactiva que cabría esperar a

medida que aumenta el número de átomos del grupo radical susceptibles de almacenar energía interna.

Por otra parte, se puede estimar  $\Phi_Q$  a partir de la sección de captura electrónica,  $\sigma_c$ , que correspondería al valor teórico de la sección reactiva total,  $\sigma_T$  (independientemente del estado electrónico del producto).

Así, se han calculado las secciones de captura electrónica para los sistemas estudiados, a partir de las cuales se han estimado los rendimientos cuánticos de cada canal quimiluminiscente, como cocientes  $\Phi_Q^c = \sigma_Q / \sigma_c$ . La tabla 4.5 recoge este conjunto de resultados.

Como se ha visto en el apartado 4.1.1 (expresiones [2] y [3]), la sección de captura electrónica o de cruce viene determinada por los valores del potencial de ionización del átomo metálico y la afinidad electrónica vertical o efectiva de la molécula correspondiente. Existe cierta discrepancia entre los pocos valores tabulados de la afinidad electrónica vertical para el  $\text{CH}_3\text{I}$  ( $AE^v = -0,87$  eV, ref. 14 y  $AE^v = -0,22$ eV, ref. 158), mientras que para las otras dos moléculas sólo se ha podido encontrar un valor<sup>159</sup>. En el cálculo de  $\sigma_c$  se ha decidido utilizar el resultado más reciente de  $AE^v(\text{CH}_3\text{I})$ , teniendo en cuenta sin embargo, el error asociado a tales magnitudes.

Los potenciales de ionización de los estados  $^3\text{P}$  y  $^1\text{D}$  que se han utilizado en el cálculo de  $\sigma_c$  corresponden a la pérdida del electrón más externo: 4p y 3d, respectivamente. Son los potenciales más pequeños, dada la configuración electrónica de cada estado, y por tanto darán lugar a los radios de cruce mayores. Es decir, se ha supuesto el primer cruce de superficies de energía potencial que sufre el sistema, como principal responsable de la formación de productos. Sin embargo, dado el gran número de superficies de energía potencial y cruces entre ellas, característicos de este tipo de sistemas, cabe esperar la competencia de todos ellos en el resultado global de la reacción. Los otros cruces más internos darán secciones  $\sigma_c$  menores, de manera que en la tabla se ha estimado un límite inferior del rendimiento cuántico.

**Tabla 4.5.-** Valores de  $R_c$ ,  $\sigma_c$ , y  $\Phi^c_Q$  de cada estado reactivo para los sistemas  $Ca^* + RI$ , ( $R = CH_3, C_2H_5$  y  $n-C_3H_7$ ).

	$R_c / \text{Å}$			$\sigma^c_Q / \text{Å}^2$			$\Phi^c_Q$			
	R =	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
<b>Ca, <sup>3</sup>P</b> <i>PI</i> = 4,2 eV <sup>(c)</sup>		3,24	3,05	3,03	33	29	29	5%	6%	5%
<b>Ca, <sup>1</sup>D</b> <i>PI</i> = 3,4 eV <sup>(c)</sup>		3,98	3,69	3,66	50	43	42	16%	10%	6%
<b><i>AE</i><sup>v</sup>(RI)/eV=</b>		-0,22 <sup>(a)</sup>	-0,5 <sup>(b)</sup>	-0,53 <sup>(b)</sup>						

<sup>(a)</sup> Ref. 158; <sup>(b)</sup> Ref. 159; <sup>(c)</sup> Ref. 101

En cuanto al comportamiento de las  $\sigma_c$  con el grupo radical, se observa una ligera disminución concentrada principalmente en el paso de  $CH_3I$  a  $C_2H_5I$ . Dicha variación está de acuerdo, desde un punto de vista cualitativo, con los resultados de las secciones de quimiluminiscencia medidas en este trabajo. A pesar de ello, así como la constancia del rendimiento cuántico de las tres reacciones refleja tal correspondencia para el reactivo <sup>3</sup>P, para el <sup>1</sup>D, el efecto del grupo radical en el canal quimiluminiscente medido parece algo más drástico al reducir el rendimiento cuántico a medida que aumenta el tamaño del grupo radical. En este caso, un mayor impedimento estérico explicaría las diferencias observadas entre los dos reactivos.

Finalmente, se ha calculado el rendimiento cuántico del canal quimiluminiscente teórico  $\Phi^0_Q$ , definido como el cociente estadístico de secciones<sup>160,161</sup>:  $\sigma^0_Q / \sigma^0_T$ . Donde las secciones,  $\sigma^0$ , de quimiluminiscencia y total que se han calculado son,

$$\sigma^0_Q = \sigma^0_{CaI(A)} + \sigma^0_{CaI(B)}$$

$$\sigma^0_T = \sigma^0_Q + \sigma^0_{CaI(X)}$$

para cada estado electrónico reactivo:  $^1D_2$  y  $^3P_J$ . La expresión general de estas secciones junto a las diferentes magnitudes involucradas, se describen en las expresiones [4] y [5].

Los rendimientos estadísticos calculados para los diferentes procesos se relacionan en la siguiente tabla 4.6.

**Tabla 4.6.- Valores de  $\Phi^{\circ}_Q$  de las reacciones quimiluminiscentes medidas.**

R =	$\Phi^{\circ}_Q$		
	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
Ca, $^3P_J$	11 %	14 %	18 %
Ca, $^1D_2$	28 %	31 %	26 %

Como se observa, la contribución estadística del canal quimiluminiscente en la reactividad total es, en general, mucho mayor de la estimada a partir de las secciones quimiluminiscentes medidas, sin que estos repartos presenten una variación neta con el grupo radical.

#### 4.2.1.2 Sistema $Ca(^3P_J, ^1D_2) + ROH$ , ( $R = CH_3, C_2H_5$ y $n-C_3H_7$ )

El estudio del sistema  $Ca + ROH$  presenta mayor complejidad debido a la posible formación de diferentes especies producto. La formación del alcóxido, del monohidróxido e incluso del óxido correspondiente han sido observadas experimentalmente en estudios reactivos de sistemas similares de metales alcalinotérreos con alcoholes o moléculas que contienen grupos  $OH^{88-92}$ , por lo que cabe esperar la competencia de las diferentes reacciones en los tres sistemas estudiados, tal y como se indica en el apartado 3.3.2.

En principio, la energética de cualquier sistema reactivo permite predecir que especies se formarán mayoritariamente. En este caso, sólo ha sido posible construir el diagrama energético del  $Ca + CH_3OH$  mostrado en la figura 3.39, ya que para

completar la energética del  $\text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (figura 3.40) ha sido necesario suponer  $D_0^0(\text{Ca-OC}_2\text{H}_5) \equiv D_0^0(\text{Ca-OCH}_3)$ .

En cuanto al sistema  $\text{Ca} + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , no se han encontrado las energías de disociación del *n*-propanol,  $D_0^0(\text{C-O})$  y  $D_0^0(\text{O-H})$ , ni del propanóxido de calcio  $D_0^0(\text{Ca-OC}_3\text{H}_7)$ , por lo que únicamente nos debemos limitar a suponer su energética similar a la de los otros dos sistemas.

Según los dos diagramas mostrados, la formación del primer estado electrónico excitado del alcóxido de calcio, representa el canal quimiluminiscente termodinámicamente más favorable. Así, en estudios reactivos de estos sistemas,  $\text{Ca} + \text{ROH}$ , llevados a cabo en condiciones experimentales caracterizadas principalmente por la ausencia de colisión única, identifican el producto de reacción como el alcóxido correspondiente<sup>90,162</sup>.

En este trabajo, para asignar la especie o especies responsables de la quimiluminiscencia medida en condiciones de colisión única, se han llevado a cabo una serie de experimentos con sistemas bien caracterizados en la bibliografía:  $\text{Ca}^* + \text{H}_2\text{O}_2$  (referencia 88) y  $\text{Ca}^* + \text{N}_2\text{O}$  (referencias 84,163).

En las figuras 3.42 y 3.43 se comparan los espectros de quimiluminiscencia de estos dos sistemas y del primero con el medido en la reacción con  $\text{CH}_3\text{OH}$ . La concordancia en las emisiones espectrales observada en ésta última figura, principalmente en la banda B del  $\text{CaOH}$ , permite descartar la formación del óxido de calcio excitado electrónicamente en nuestros sistemas.

Por otra parte, estudios espectroscópicos sobre el radical  $\text{CaOR}^{90}$ , ( $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , etc.) describen la estructura electrónica del monohidróxido en términos de la del  $\text{CaF}$ , por analogía entre los ligandos isoelectrónicos F y OH. Así, las emisiones del  $\text{CaOH}$  observadas en torno a 625 y 550 nm se asignan a las bandas A y B-X. Como hemos comentado, la coincidencia espectral de estas bandas moleculares en los radicales isoelectrónicos  $\text{CaF}$  y  $\text{CaOH}$ , se debe a que el electrón excitado en los

estados A y B se encuentra en orbitales no enlazantes centrados principalmente en el átomo de calcio.

Por esta razón, el ligando -OR (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> y *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) parece alterar ligeramente la estructura electrónica de los primeros estados excitados del CaOR, de manera que sus bandas moleculares, A y B, presentan desplazamientos hacia longitudes de onda mayores ( $\Delta\lambda \sim 4$  nm para la banda A-X y  $\Delta\lambda \sim 11$  nm para la B-X) a medida que aumenta el tamaño del radical.

A fin de comprobar la ausencia de tales desplazamientos entre los espectros de quimiluminiscencia tomados en cada uno de los tres sistemas, se han representado conjuntamente en la figura 3.41 y de forma aislada, la banda A-X, en la figura 3.44. El solapamiento de las bandas quimiluminiscentes, en ambas figuras, confirma su asignación a un mismo producto quimiluminiscente.

Tal resultado junto al solapamiento espectral en la figura 3.43 entre las bandas de quimiluminiscencia del Ca\* + CH<sub>3</sub>OH con las del CaOH, nos llevan a concluir que en los tres sistemas estudiados, las bandas moleculares medidas pertenecen a la misma especie, el CaOH.

Una vez identificado el producto quimiluminiscente, se comprueba en los diagramas energéticos mostrados en las figura 3.39 y 3.40, que los dos estados metaestables del calcio pueden participar en la formación del monohidróxido excitado electrónicamente a sus estados A y B; teniendo en cuenta, desde el <sup>3</sup>P, la energía media de colisión de los reactivos.

Los resultados de aplicar el *Modelo de los dos estados reactivos*<sup>68</sup> a cada canal quimiluminiscente A y B, en los sistemas Ca\* + CH<sub>3</sub>OH y Ca\* + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, lo constituyen las secciones reactivas en unidades absolutas estado a estado, que se relacionan en la tabla 3.12. Sus valores reflejan la principal dificultad que se ha encontrado en el estudio de estos sistemas, desde el punto de vista experimental, como es la baja intensidad de las bandas de quimiluminiscencia. De tal manera que en

el  $\text{Ca} + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , la señal de producto sólo ha permitido estimar el límite inferior de la sección reactiva.

El orden de magnitud ( $10^{-3} \text{ \AA}^2$ ) de las secciones reactivas medidas, determina la sensibilidad del método experimental. Los resultados forman parte de las secciones estado a estado mas pequeñas determinadas experimentalmente.

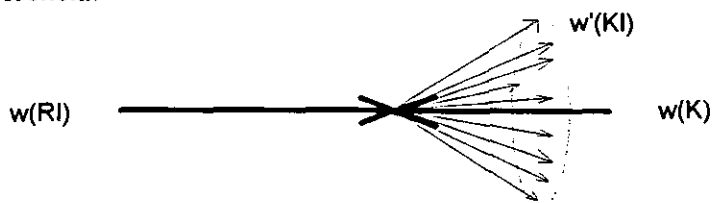
En esta familia de reacciones, el rendimiento cuántico de formación del  $\text{CaOH}^*$ ,  $\Phi_{\text{Q}}^{\text{at}}$  (estimado de las secciones de atenuación), es del orden de  $\leq 10^{-3}$ , lo que confirma el carácter minoritario de los procesos estudiados. Los correspondientes valores estadísticos son:  $\Phi_{\text{A}}^0 \cong 14 \%$  para la formación del  $\text{CaOH}(\text{A})$  a partir de las reacciones:  $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{ROH}$  y de  $\Phi_{\text{B}}^0 \cong 4 \%$  para los procesos:  $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{ROH} \rightarrow \text{CaOH}(\text{B}) + \text{R}$ . Al no existir valores de las afinidades electrónicas de ninguno de los alcoholes ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  y  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) ha sido imposible estimar las secciones de captura electrónica,  $\sigma_{\text{c}}$  y los cocientes  $\Phi_{\text{Q}}^{\text{c}}$ .

La discrepancia entre los valores de  $\Phi_{\text{Q}}$  es, en principio, de esperar por utilizar las secciones de atenuación en el cálculo. Como se ha indicado al principio del apartado, un gran número de procesos reactivos ( $\text{CaOR}$  y  $\text{CaO}$ ) diferentes del estudiado por quimiluminiscencia (formación del  $\text{CaOH}$ ) sobrestiman la sección reactiva total mediante la sección de atenuación, en la que además se incluyen los procesos no reactivos. Además, como se ha visto para el sistema anterior, el rendimiento estadístico predice, en general, contribuciones de quimiluminiscencia superiores a las experimentales.

#### 4.2.2 Mecanismos de reacción y efecto del grupo radical

A continuación se proponen mecanismos de reacción para los dos sistemas,  $\text{Ca}(^3\text{P}_1, ^1\text{D}_2) + \text{RI} \rightarrow \text{CaI}^* + \text{R}$  y  $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{ROH} \rightarrow \text{CaOH}^* + \text{R}$ , que expliquen el efecto del grupo radical en las secciones de quimiluminiscencia y que justifiquen en el segundo caso, la formación del monohidróxido de calcio. En la figura 4.10 se representa la disminución relativa de la reactividad de cada sistema estudiado, junto a la ya publicada<sup>23</sup> para el sistema:  $\text{K} + \text{RI} \rightarrow \text{KI} + \text{R}$ , ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7$ ).

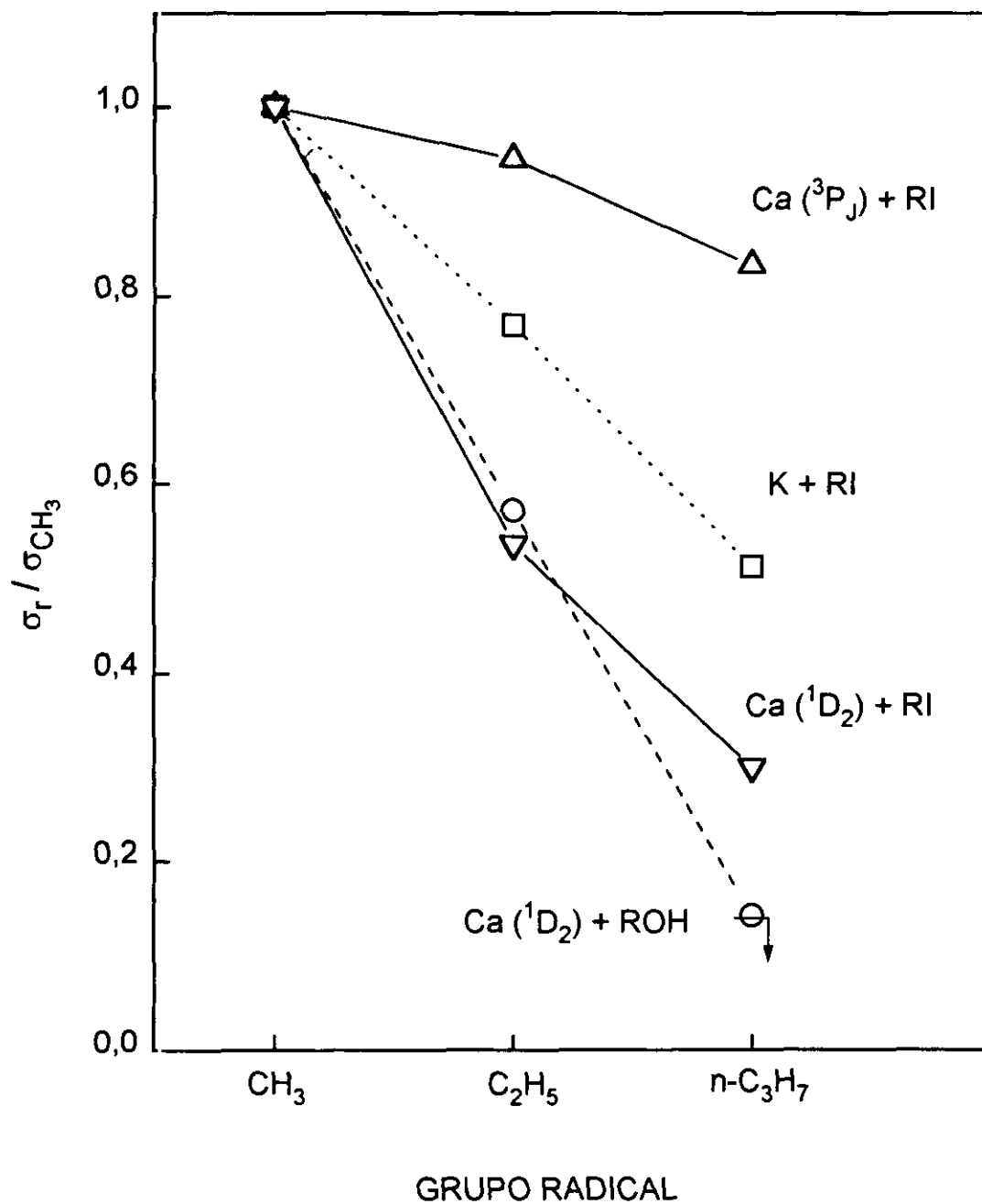
La reactividad de los metales alcalinos con moléculas que contienen halógenos está ampliamente descrita y caracterizada en la bibliografía desde el punto de vista dinámico<sup>18-23,110-112</sup>. De hecho, constituye el ejemplo de mecanismo de reacción directa, de abstracción del halógeno sin formación de complejo de larga vida, con predominio de parámetro de impacto bajo y gran repulsión entre los productos<sup>6</sup>. Las distribuciones angulares del producto dispersado KI resultan en el centro de masas fuertemente anisotrópicas y con máximos en torno a 180° respecto a la dirección de ataque del haz atómico, de acuerdo con el siguiente diagrama vectorial en dicho sistema de referencia:



donde  $w$  y  $w'$  representa la velocidad de reactivos y productos en el centro de masas. Este mecanismo de “rebote” o abstracción del halógeno por parte del átomo atacante, define un cono no reactivo que engloba al grupo radical y cuya extensión angular viene determinada por el tamaño y el número de sus átomos<sup>1,145</sup>.

Al pasar a la reacción análoga, como es la reacción con metales alcalinotérreos:  $Ca(^1S_0) + CH_3I \rightarrow CaI + CH_3$ , se observa de nuevo que el mecanismo de reacción sigue un esquema similar<sup>82,83</sup>. Es decir, se requiere el ataque cuasi-lineal en torno al enlace I-C, debido al impedimento estérico que presentarían otras orientaciones en la formación del producto CaI. Dicha configuración es responsable de que las distribuciones angulares medidas en el centro de masas<sup>82</sup> resulten también “hacia atrás” (del término inglés “*backward*”) o en la dirección definida por el reactivo RI.

**Figura 4.10.-** Representación del efecto del grupo radical en las secciones reactivas de las familias:  $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{ROH}$ ,  $\text{Ca}(^3\text{P}_J, ^1\text{D}_2) + \text{RI}$  y  $\text{K} + \text{RI}$ , ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  y  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ). En todos los casos se han dividido las secciones reactivas por la correspondiente sección del  $\text{CH}_3$ .



Las reacciones quimiluminiscentes estudiadas en este trabajo  $\text{Ca}(^3\text{P}, ^1\text{D}) + \text{RI} \rightarrow \text{CaI}^* + \text{R}$ , podría en principio ocurrir mediante un mecanismo similar. Se iniciaría con la transferencia electrónica desde el átomo de  $\text{Ca}^*$  a la molécula RI, a una distancia relativamente pequeña como se comprueba por los valores de  $R_c$  ( $R_c \cong 3,5 \text{ \AA}$ ) comparados con la distancia de enlace Ca-I en torno a  $2,8 \text{ \AA}$ . La fuerte atracción entre el par iónico  $(\text{Ca}^*)^+\text{IR}^-$  junto al carácter repulsivo del anión  $\text{R-I}^-$ , conduciría directamente a los productos  $\text{CaI}^* + \text{R}$ .

La disminución de los rendimientos cuánticos,  $\Phi^c$  (véase la tabla 4.5) con el tamaño del grupo radical confirma la existencia de cierto impedimento estérico asociado a la reacción quimiluminiscente. De manera, que al aumentar el tamaño del grupo alquílico cabría esperar un mayor confinamiento de las trayectorias reactivas en torno a la configuración lineal, con la correspondiente disminución de la sección reactiva y un aumento en el carácter repulsivo de las colisiones.

Experimentalmente se observa diferente influencia del tamaño del radical alquílico en la sección reactiva  $\sigma_i(\text{A+B})$  según el estado electrónico,  $i$ , del metal atacante. Dentro del error experimental de las medidas, la disminución de la sección reactiva del estado  $^1\text{D}_2$  es superior a la que presenta el mecanismo “de rebote” colineal utilizado como referencia (sistema  $\text{K} + \text{RI}$ ). Este resultado parece indicar la mayor contribución de configuraciones reactivas de ataque del átomo  $\text{Ca}(^1\text{D}_2)$  fuera del eje C-I, que por tanto sufrirán mayor impedimento al aumentar el grupo radical.

Tendríamos, por tanto, un cambio en la dinámica de la reacción dependiendo de la excitación electrónica del átomo atacante. Mientras que en el estado fundamental, el mecanismo puede describirse mediante la abstracción del átomo halógeno por parte del metal alcalinotérreo<sup>62</sup>, al pasar a la hipersuperficie de energía potencial correspondiente al sistema excitado electrónicamente ( $^1\text{D}_2$ ) la configuración de inserción en el enlace C-I predominaría en la formación de los productos quimiluminiscentes. Tal observación está de acuerdo con las características dinámicas descritas para reacciones análogas:  $\text{O}(^1\text{D}_2) + \text{RCI}$ <sup>164</sup>.

El otro estado reactivo,  $^3P_1$ , presenta una menor variación en la sección reactiva de las tres reacciones quimiluminiscentes, que se podría explicar haciendo uso del mecanismo directo pero altamente restringido a colisiones cuasi-lineales con parámetros de impacto menores, en la dirección C-I, independientemente del grupo radical.

Para ambos estados metaestables, los mecanismos de reacción sugeridos tienen como objetivo único, explicar la disminución de las secciones de quimiluminiscencia medidas en cada familia.

La simulación del espectro de quimiluminiscencia del sistema  $Ca^* + C_2H_5I$  (figuras 3.37 y 3.38) proporciona información adicional sobre las poblaciones vibro-rotacionales de los dos estados electrónicos A y B y el reparto entre ellos.

En principio, los dos estados reactivos contribuyen a la formación de los productos quimiluminiscentes como reflejan los valores de las secciones reactivas obtenidas en esta trabajo (tabla 3.9). Por esta razón, el reparto de intensidades de quimiluminiscencia  $\Gamma = I_A/I_B = 2,4$  que resulta de la simulación del espectro de quimiluminiscencia, se debe comparar con el cociente estadístico  $\Gamma^0$  que refleje ambas contribuciones:

$$\Gamma^0 = \frac{I_A^0}{I_B^0} = \frac{n_{3P} \cdot \sigma_{3P}^0(A) + n_{1D} \cdot \sigma_{1D}^0(A)}{n_{3P} \cdot \sigma_{3P}^0(B) + n_{1D} \cdot \sigma_{1D}^0(B)} \quad [27]$$

donde  $n_{3P}$  y  $n_{1D}$  son las densidades de cada estado reactivo y las  $\sigma_i^0(A \text{ ó } B)$  se refieren a las secciones estadísticas del reactivo en su estado electrónico  $i$ , para la formación del producto  $CaI(A)$  ó  $CaI(B)$ . El reparto  $\Gamma^0 = 2,1$ , predice satisfactoriamente el encontrado experimentalmente. Como se ha visto en el apartado 4.1.3 para el sistema  $Ca^* + HBr$ , los diferentes cruces con superficies de energía potencial que correlacionan con productos, gobiernan la distribución resultante entre sus estados electrónicos. De tal modo que este resultado experimental, englobará los diferentes caminos de reacción y la proporción en que se dan cada uno. La

combinación de estos dos factores dificulta la interpretación unívoca del cociente electrónico.

La simulación del espectro de emisión varía fuertemente con esta población relativa de estados electrónicos,  $\Gamma$ , como lo demuestra la figura 4.11 en la que se incluyen diferentes casos o valores de  $\Gamma$  utilizados para la simulación. Igualmente, la población vibracional de cada estado electrónico determina la relación de intensidades entre las diferentes secuencias vibracionales y fundamentalmente entre las dos mostradas:  $\Delta v = 0, +1$ . En consecuencia, las distribuciones vibracionales que proporciona la simulación de los espectros medidos, se deben considerar próximas a las verdaderas poblaciones vibracionales de la molécula recién formada en la reacción.

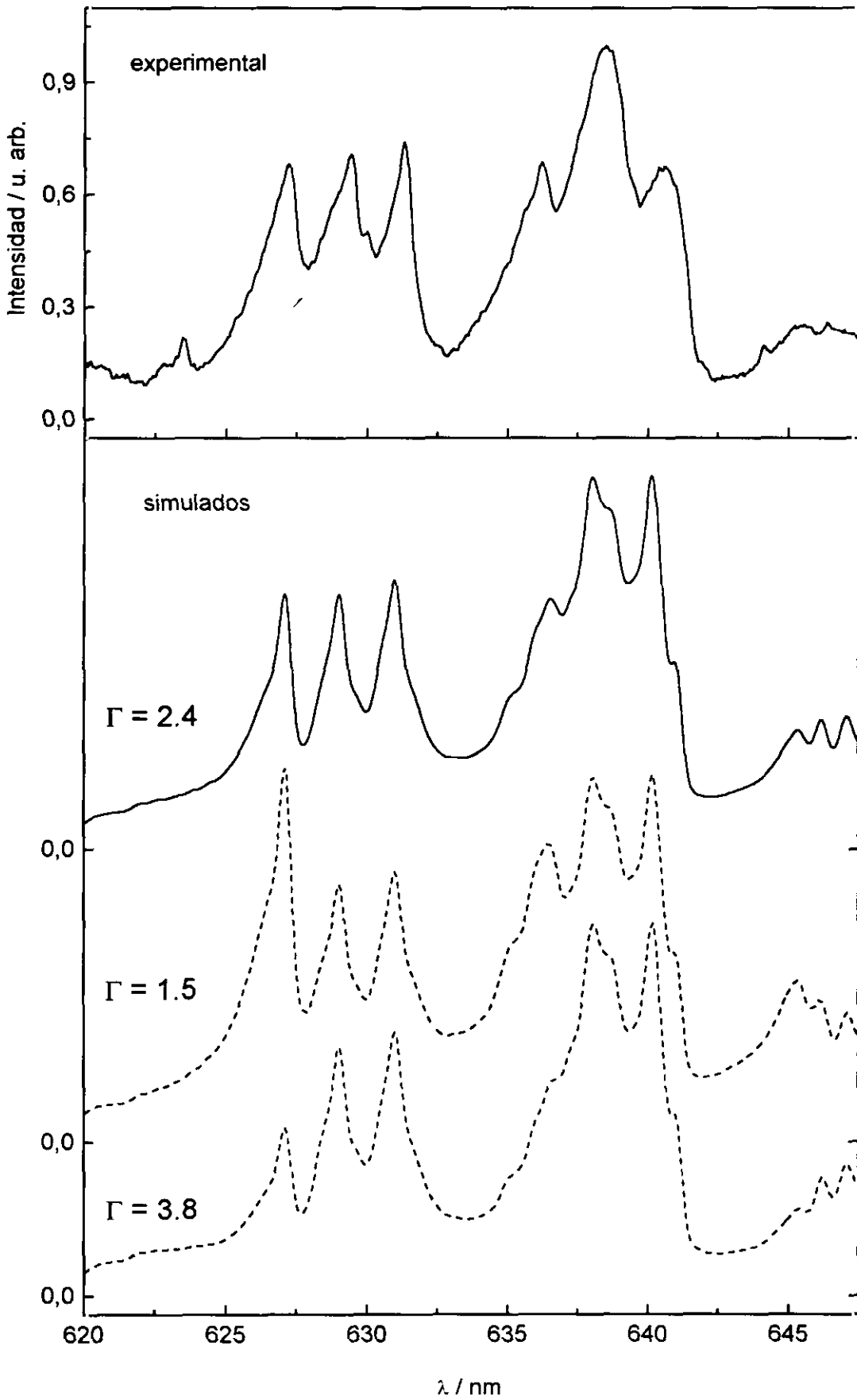
Debido a la gran congestión espectral que caracteriza este tipo de moléculas, resulta mucho más complicado determinar su distribución rotacional mediante la simulación de los espectros de emisión que a su vez incluyen la convolución con la resolución espectral del sistema de detección. Por esta razón, las temperaturas rotacionales,  $T_{rot}$ , que definen las distribuciones que mejor reproducen los espectros, poseen una incertidumbre de aproximadamente  $\pm 500$  K.

En cualquier caso, las distribuciones vibro-rotacionales y el reparto electrónico reales del producto recién formado, no se alejarían demasiado del conjunto de parámetros ( $T_{vib}(A$  y  $B)$ ,  $T_{rot}(A$  y  $B)$  y  $\Gamma$ ) encontrados por simulación.

Como hemos comentado respecto al siguiente sistema:  $\text{Ca} (^1D_2) + \text{ROH} \rightarrow \text{CaOH}^* + \text{R}$ , el posible mecanismo de reacción debe contemplar la competencia con la formación del alcóxido y/o del óxido.

En primer lugar de nuevo, hay que tener en cuenta la naturaleza iónica de la especie  $\text{CaOH}$  frente a la covalente de los reactivos. El cruce de superficies de energía potencial que involucra la transferencia electrónica desde el átomo de calcio excitado a la molécula  $\text{ROH}$ , tendrá lugar a una distancia  $R_c(\text{Ca}^*-\text{ROH})$  relativamente pequeña debido al valor negativo de la afinidad electrónica de este tipo de moléculas<sup>92,165</sup>.

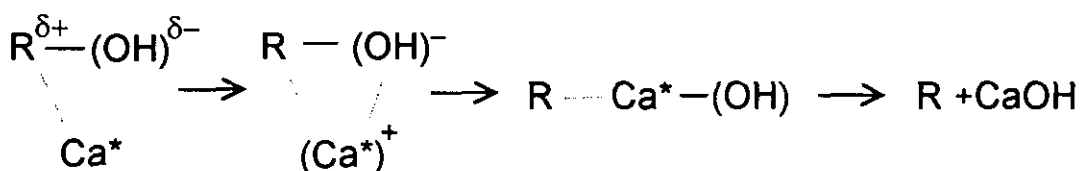
*Figura 4.11.- Simulación del espectro de emisión del CaI con diferentes repartos electrónicos,  $\Gamma = A/B$ . En la parte superior se muestra el espectro experimental.*



Aunque no se conocen los valores numéricos, si se ha medido la afinidad electrónica vertical del H<sub>2</sub>O, que correspondería al ROH más sencillo, obteniéndose un valor de aproximadamente -6 eV para la afinidad electrónica vertical<sup>166</sup>. Suponiendo un resultado similar para los alcoholes empleados se justificaría, en primera aproximación, la baja reactividad de estos sistemas y por lo tanto del canal quimiluminiscente.

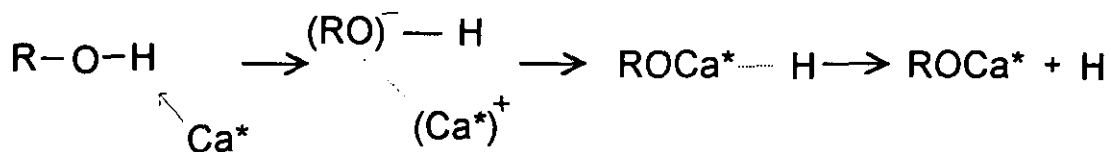
Los dos posible mecanismos de reacción, vendrían determinados por la diferente orientación del átomo atacante respecto de la molécula ROH:

- **Formación del CaOH.** Se localizaría el átomo de calcio en torno al enlace C-O. En este tipo de moléculas, el radical alquílico posee cierto defecto de carga, localizado preferentemente en el átomo de carbono que soporta el grupo OH, en favor de éste último. La nube electrónica del átomo de Ca se desplazaría hacia dicho átomo de carbono. En tal situación, se produciría la transferencia electrónica desde el calcio a la molécula ROH, en la que el oxígeno atraería mayor densidad de carga. Se formaría el par iónico que favorecería de tal forma el enlace entre el átomo metálico y el oxígeno. Tendríamos así el intermedio de inserción RCa\*OH, que evolucionaría para dar lugar al monohidróxido: CaOH\* + R, por atracción electrostática entre el (Ca\*)<sup>+</sup> y el radical OH<sup>-</sup>. Este primer mecanismo de reacción se podría representar mediante la siguiente secuencia:



- **Formación del CaOR.** Por otro lado, en este tipo de moléculas, el átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo soporta la mayor fracción de carga positiva<sup>14,92</sup>, que podría polarizar la nube electrónica del átomo de calcio. En este caso, el átomo de calcio se situaría de nuevo cercano al oxígeno pero más alejado del grupo alquílico. El átomo de oxígeno alojaría preferentemente el electrón transferido desde el átomo metálico y al mismo tiempo se debilitaría el enlace O-H para dar lugar a los

productos  $\text{ROCa} + \text{H}$ . Las siguientes secuencias ilustrarían esta segunda vía de reacción:



Aún cuando la energética favorece ligeramente este segundo mecanismo propuesto frente al primero, los experimentos cuyos resultados se presentan en este trabajo, parecen sugerir la existencia de cierto impedimento estereodinámico al mecanismo concertado de ataque en torno al átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo, en condiciones de colisión única. Una posible dificultad en la formación del enlace entre el oxígeno y el átomo atacante al no encontrarse lo suficientemente próximos podría explicar tal observación. Por el mismo razonamiento, de situarse el átomo de  $\text{Ca}^*$  en torno al enlace C-O, más cercano al carbono que soporta el grupo hidroxilo, se garantizaría la interacción con el átomo de oxígeno y así el mecanismo de inserción en el enlace.

La siguiente cuestión que suscita esta explicación es la observación sistemática de los alcóxidos de bario como únicos productos de colisión entre  $\text{Ba}$  ( $^1\text{S}$ ,  $^1\text{D}$  y  $^1\text{P}$ ) y diferentes alcoholes, tanto en el canal quimiluminiscente como en el "oscuro" o fundamental<sup>91,92</sup>. El mayor tamaño de  $\text{Ba}$  podría dificultar estéricamente su inserción en C-O; mientras que en el segundo mecanismo propuesto, se localizaría a una distancia del oxígeno aproximadamente igual a la distancia del enlace Ba-O. En tal situación se favorecería la transferencia de la nube electrónica del Ba al O, al tiempo que se debilitaría el enlace con el átomo de H.

La ausencia de  $\text{CaO}^*$  se explica a partir del impedimento que presentaría la formación del enlace Ca-O, por abstracción del átomo de oxígeno, y la migración concertada del H al grupo alquílico. Dicho mecanismo ha sido descrito<sup>91(a)</sup> para la reacción entre  $\text{Ba}(^1\text{S}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaO} + \text{H}_2$ , en la que sin embargo se observó la formación preferente de  $\text{BaOH}$  desde el estado excitado  $^1\text{D}$  del Ba.

En resumen, experimentalmente se observa únicamente el canal quimiluminiscente que da lugar al monohidróxido. De formarse las especies quimiluminiscentes CaOR y/o CaO, serían productos minoritarios que darían lugar a señales por debajo de la sensibilidad del sistema experimental. Por tanto, parece predominar la inserción en el enlace C-O, en la formación de especies quimiluminiscentes y así la del monohidróxido CaOH\*.

El mecanismo propuesto de formación del monohidróxido justifica además, el efecto observado del tamaño del grupo radical sobre la reactividad del canal quimiluminiscente. Desde un punto de vista cualitativo, al aumentar el volumen del radical alquílico disminuiría el ángulo sólido en torno al enlace C-O en el que se puede producir la inserción del átomo Ca\*, aumentando así el impedimento estérico en mayor medida al observado para el mecanismo colineal que presenta la reacción K + IR.

Finalmente es preciso indicar que la confirmación inequívoca del mecanismo de reacción en los sistemas estudiados, Ca\* + ROH y Ca\* + RI, requiere resultados experimentales adicionales que permitan estudiar la formación del producto en su estado fundamental y su dependencia estereodinámica.

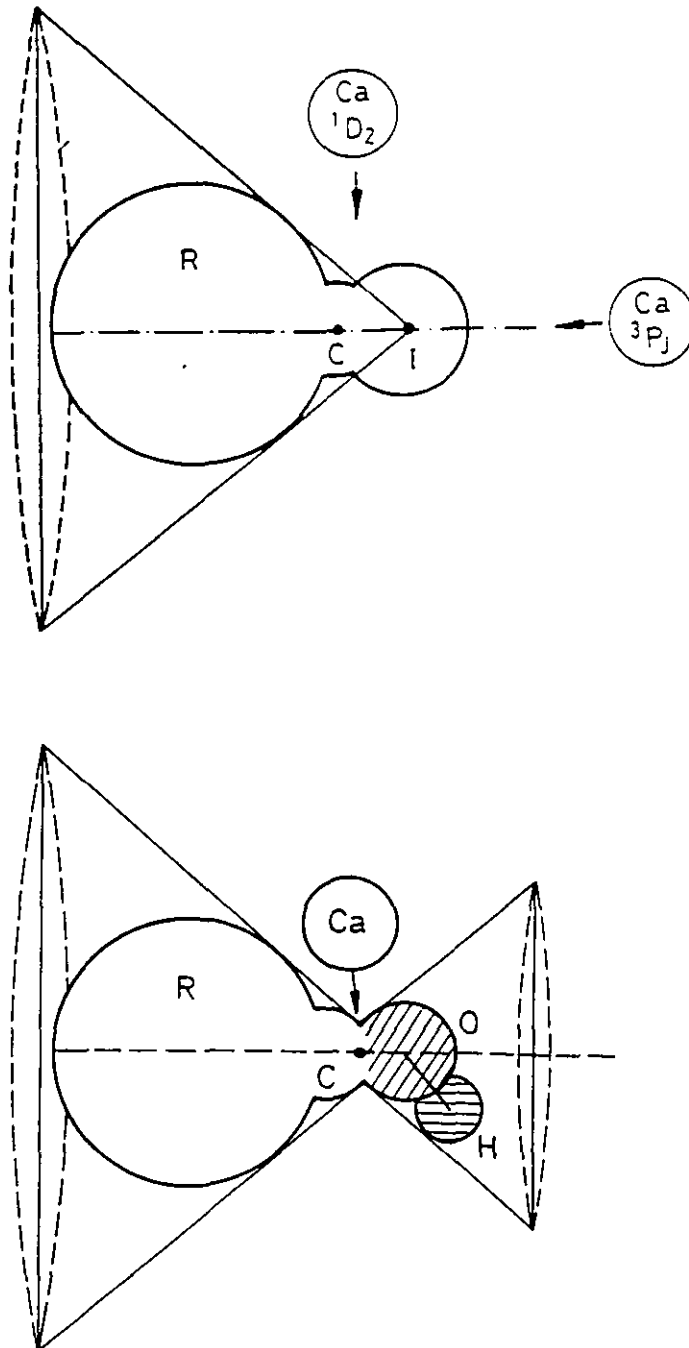
A fin de ilustrar los mecanismos de reacción descritos, se muestran en la siguiente figura 4.12 esquemas correspondientes a las diferentes configuraciones de ataque del Ca\*. En ninguno de los dos casos se ha pretendido reflejar el tamaño a escala de las especies que participan en la colisión ni su orientación exacta. El cono que define el grupo radical representa el mayor o menor impedimento a la reacción, dependiendo del tamaño de éste y de la configuración de ataque.

En la parte superior se resumen los tipos de mecanismos propuestos que justifican la influencia del grupo alquílico en las secciones de quimiluminiscencia del sistema Ca\* + RI. Se representan las orientaciones preferentes que caracterizarían de forma simplificada los mecanismos de abstracción o rebote ( $^3P_1$ ) y de inserción ( $^1D_2$ ) que se proponen en este trabajo. A partir de este esquema resulta claro el mayor

impedimento a la reacción del  $^1D_2$  frente a la del  $^3P_1$ , que ejercería un aumento del ángulo sólido que soporta el cono definido por el grupo radical.

Análogamente, en la parte inferior se representa, el mecanismo de inserción del sistema  $Ca^* + ROH$ . En él se delimitan las configuraciones reactivas mediante el cono de revolución en torno al enlace C-O. Al aumentar el grupo R, este cono se reduciría el ángulo sólido que soporta ofreciendo así mayor impedimento al ataque reactivo.

**Figura 4.12.-** Esquemas que muestran la configuración de ataque del átomo de  $\text{Ca}^*$  en los diferentes mecanismos propuestos. En la parte superior se representa el ataque  $\text{Ca}^* + \text{RI}$  y en la inferior la del  $\text{Ca}^* + \text{ROH}$ .



**CAPITULO QUINTO:  
RESUMEN Y CONCLUSIONES**

En este trabajo se han presentado diferentes estudios experimentales de sistemas quimiluminiscentes, en condiciones de colisión única. En todos ellos, el átomo de calcio en sus estados metaestables, constituye una de las especies reactivas. Las técnicas utilizadas se han referido como técnicas haz-gas y haz-haz, con el fin de describir así las condiciones experimentales que caracterizan cada una.

Tal y como hemos indicado, los experimentos haz-gas se han realizado en la cámara de alto vacío instalada, junto a los sistemas de vacío, detección, inyección de gases, etc., en el laboratorio de la Unidad de Láseres y Haces Moleculares del Instituto Pluridisciplinar. Tras la puesta a punto de todo el conjunto en el nuevo laboratorio, se han abordado los estudios experimentales que se desarrollan en este trabajo. La primera conclusión de carácter experimental se refiere, por tanto, a la puesta en marcha del nuevo laboratorio y a su consolidación a través del conjunto de resultados obtenido.

La técnica haz-haz, con la que se han llevado a cabo los experimentos de quimiluminiscencia por tiempo de vuelo en cruce de haces, ha sufrido algunas modificaciones conducentes a perfeccionar determinados aspectos del sistema experimental. De todas ellas y a modo de principal conclusión en lo que se refiere a esta técnica experimental, cabe citar la incorporación del nuevo sistema de detección por contaje de fotones. Gracias a ello, ha sido posible aumentar la resolución energética de los experimentos trabajando con pulsos de unos pocos microsegundos de anchura y se ha simplificado el posterior análisis de los resultados, para la determinación de las funciones de excitación de los dos estados reactivos.

A continuación, se enumeran las conclusiones más importantes que se extraen de los resultados obtenidos y de su correspondiente análisis, desarrollados ambos, a lo largo del trabajo.

## I. Sistema $\text{Ca}^* + \text{HBr}$

- 1.- Se han determinado las **secciones de quimiluminiscencia en unidades absolutas**,  $\text{\AA}^2$ , del estado metaestable  $^1\text{D}_2$  para la formación de los dos estados electrónicos A y B del radical  $\text{CaBr}$ , a la energía media de colisión de  $15,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

A fin de justificar cualitativamente los valores encontrados, se han comparado con los obtenidos para la reacción análoga con  $\text{HCl}$ <sup>67</sup> y se han relacionado con las correspondientes secciones de cruce de superficies de energía potencial de reactivos y productos o secciones de transferencia electrónica.

- 2.- Se ha caracterizado el **reparto entre los dos canales quimiluminiscentes** a la energía media de colisión de  $15,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , como resultado del cociente de secciones reactivas.

Se ha comparado con el reparto estadístico y con el mismo medido por B. Soep y colaboradores<sup>73</sup>, en reacciones fotoiniciadas en complejos de van der Waals.

- 3.- Se han obtenido y comparado las **distribuciones vibro-rotacionales**,  $N_{J',v'}$ , de los dos primeros estados excitados tanto del producto  $\text{CaBr}$ , como del  $\text{CaCl}$  (formado en la reacción análoga:  $\text{Ca}^* + \text{HCl}$ ). Para ello, se han recogido espectros de quimiluminiscencia de ambas especies con una resolución espectral de  $\sim 4 \text{ \AA}$  y se han recopilado el conjunto de constantes espectroscópicas y factores Frank-Condon necesarios para el análisis por simulación de las dos bandas moleculares:  $\text{A}, ^2\Pi_{1/2,3/2} - \text{X}, ^2\Sigma_{1/2}$  y  $\text{B}, ^2\Sigma_{1/2} - \text{X}, ^2\Sigma_{1/2}$ .

A pesar de la gran congestión espectral que presenta este tipo de moléculas, se han podido determinar:  $N_{J',v'}(\text{CaBr}, \text{A y B})$  y  $N_{J',v'}(\text{CaCl}, \text{A y B})$ , como distribuciones estadísticas.

- 4.- La excitación rotacional, definida por valores altos de  $\bar{J}'$ ,  $\bar{J}' \approx 89$ , que resulta de la simulación del espectro de quimiluminiscencia del sistema  $\text{Ca}^* + \text{HBr}$ , confirma cualitativamente la correspondencia entre los momentos

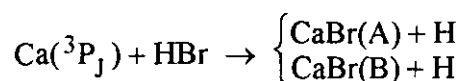
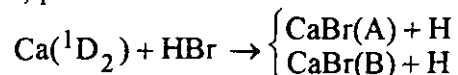
angulares de reactivos,  $\bar{L}$ , y productos,  $\bar{j}'$ , que implica la cinemática del sistema. Dicha correspondencia se ha determinado mediante el **parámetro de alineamiento rotacional**,  $\langle P_2(\hat{j}' \cdot \hat{v}_r) \rangle$ , obtenido de las medidas de la quimiluminiscencia polarizada linealmente y el grado de polarización,  $P$ , de la banda molecular paralela:  ${}^2\Sigma_{1/2} - {}^2\Sigma_{1/2}$ , que originan.

La fuerte anisotropía en la distribución del momento angular total en los reactivos, dominada principalmente por el momento angular orbital ( $\bar{L} \gg \bar{j}$ ), se conserva en los productos, caracterizando así la distribución del momento angular de rotación de éstos. En este tipo de sistemas, restringidos cinemáticamente, la masa reducida de los productos,  $\mu'$ , es muy pequeña comparada con la masa total de las especies involucradas en la reacción, lo que implica que el momento angular total después de la reacción sea fundamentalmente rotacional, ( $\bar{j}' \gg \bar{L}'$ ).

Se ha determinado un ángulo medio entre el momento angular de rotación de los productos y el vector velocidad relativa,  $\langle \beta \rangle \approx 79^\circ$ , ligeramente desviado del ángulo recto que posee el momento angular orbital de los reactivos.

La desviación del límite cinemático  $\bar{L} \rightarrow \bar{j}'$ , se ha analizado a la luz del modelo *Momento angular orbital de los productos constante*, CPOAM<sup>152</sup>, y se ha recogido junto a la determinada para en sistema  $\text{Ca}^* + \text{HCl}$ <sup>72</sup>. El modelo utilizado proporciona un buen ajuste de ambos datos, para un valor de  $L'$  muy inferior al de los reactivos, estimado a partir de la sección de quimiluminiscencia obtenida en este trabajo:  $\bar{L}_{max} = \mu \cdot \bar{v}_r \cdot b_{max} \cong \mu \cdot \bar{v}_r (\sigma_Q / \pi)^{1/2}$ .

5.- Se ha determinado cómo varía la **sección reactiva en función de la energía disponible**, para las reacciones:



Para ello se han llevado a cabo los **análisis complementarios**: simulación de los resultados experimentales y tratamiento directo de los mismos, en aquellos casos en los que se pudo despreciar la reactividad del metaestable  ${}^3P_1$ . La

similitud entre las funciones que resultan de ambos tratamientos, muestra la consistencia de éstos para la determinación de funciones de excitación.

La resolución en la energía de colisión,  $\Sigma E_{col}$ , de las medidas de quimiluminiscencia facilita la medida precisa de energías umbral; de manera que por ejemplo,  $\Sigma E_{col}$ , toma valores inferiores a  $2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  en la zona de energías de colisión donde aparece el pseudo-umbral de la reacción quimiluminiscente del  $^1D_2$ .

Aunque las funciones de excitación para los dos canales quimiluminiscentes presentan una conducta global similar, se han observado oscilaciones en la correspondiente a la banda B, cuya explicación debe en todo caso, esperar a un estudio teórico con los potenciales construidos para este tipo de sistemas por el grupo del profesor V. Aquilanti de la Universidad de Perugia<sup>156</sup>.

#### 5.1.- $\text{Ca}(^1D_2) + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr(A,B)} + \text{H}$

La forma de las funciones de excitación encontradas para el estado  $^1D_2$ , se podría explicar a partir del primer cruce entre las superficies de energía potencial de los reactivos,  $\text{Ca}(^1D) + \text{HBr}(^1\Sigma)$ , y la del estado electrónico  $\text{Ca}(^1P) + \text{HBr}(^1\Sigma)$ .

Posteriormente, las transiciones entre este último potencial covalente y los iónicos:  $\text{Ca}^+(^2S) + \text{HBr}^-(^2\Sigma)$ ,  $\text{Ca}^+(^2D) + \text{HBr}^-(^2\Sigma)$  y  $\text{Ca}^+(^2P) + \text{HBr}^-(^2\Sigma)$  determinarían la formación de los productos  $\text{CaBr} + \text{H}$ , en sus diferentes estados electrónicos. Estos últimos procesos se describen en la bibliografía<sup>62</sup>, como “salto electrónico externo” e “interno”.

En la reacción estudiada por cruce de haces se dan ambos procesos y así la función de excitación medida en este trabajo refleja la combinación de los dos. La menor sección que se encuentra a baja energía de colisión podría deberse al mecanismo que involucra la transferencia del electrón más externo. En este caso, la formación de los estados quimiluminiscentes requiere el posterior cruce entre los potenciales fundamental y excitado de los productos.

Al aumentar la energía disponible, se abre el canal reactivo de transferencia del electrón más interno, de manera que la función de excitación posee un umbral o pseudo-umbral a mayor energía de colisión que evidencia experimentalmente este segundo cruce.

### 5.2.- $\text{Ca}(^3\text{P}_J) + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}(\text{A,B}) + \text{H}$

La función de excitación del otro estado metaestable,  $^3\text{P}_J$ , se explica también de modo cualitativo haciendo uso de los potenciales construidos para el sistema.

La superficie de energía potencial por la que discurre el sistema sufriría únicamente los cruces con los potenciales iónicos que correlacionan adiabáticamente con los estados quimiluminiscentes, esto es con los de las especies:  $\text{Ca}^+(^2\text{D}) + \text{HBr}^-(^2\Sigma)$  y  $\text{Ca}^+(^2\text{P}) + \text{HBr}^-(^2\Sigma)$ . El salto a estas superficies que involucra la transferencia del electrón más interno, resulta endotérmico en valores aproximadamente iguales al umbral termodinámico, a partir del cual la reactividad aumenta siguiendo una funcionalidad de tipo “línea de los centros” en el intervalo de energías de colisión medido.

El umbral para la reacción quimiluminiscente desde este estado reactivo, ofrece la posibilidad de estimar los valores de las **energías de disociación del radical CaBr**,  $D_0^0 = 337 \pm 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , para el cual los datos bibliográficos no son muy consistentes, y de la **molécula de van der Waals**,  $D_0^0(\text{Ca}\cdots\text{HBr}) = 26 \pm 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , combinando adecuadamente los resultados publicados por B. Soep<sup>73</sup> y colaboradores con los obtenidos en nuestros experimentos de cruce de haces.

## II. Sistemas $\text{Ca}^* + \text{RX}$ , ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7$ ; $\text{X} = \text{OH}, \text{I}$ )

6.- Mediante la técnica haz-gas, se ha caracterizado la reactividad de las dos familias:  $\text{Ca}^* + \text{RI} \rightarrow \text{CaI} + \text{R}$  y  $\text{Ca}^* + \text{ROH} \rightarrow \text{CaOH} + \text{R}$ , a través de las **secciones de quimiluminiscencia en unidades absolutas,  $\text{\AA}^2$** , de cada una de las reacciones involucradas. La aplicación del *Modelo de los estados reactivos* a las distintas reacciones, ha permitido separar la reactividad de los dos estados metaestables.

Debido al solapamiento espectral que presenta la molécula  $\text{CaI}$ , se han determinado las secciones de formación conjunta de los dos estados excitados A y B. En particular, los valores resultantes para la reacción  $\text{Ca}(^3\text{P}_1, ^1\text{D}_2) + \text{CH}_3\text{I}$ , están en perfecto acuerdo con los publicados anteriormente por P. J. Dagdigian y colaboradores<sup>84</sup>.

En las reacciones con los alcoholes:  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  y  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , se han obtenido secciones reactivas del orden de  $10^{-3} \text{\AA}^2$ , midiendo con ello, por primera vez, el canal reactivo de formación del monohidróxido de metales alcalinotérreos en la reacción con alcoholes.

7.- En las dos familias de reacciones se han estimado los **rendimientos cuánticos de los canales quimiluminiscentes**. Para la formación del  $\text{CaI}$ , se ha podido calcular este cociente a partir de las secciones totales que se obtienen: de las secciones de atenuación medidas experimentalmente, de las secciones que predice el reparto estadístico de estados y de las secciones de cruce, estimadas a partir de las afinidades electrónicas efectivas o verticales de las moléculas. Además, los valores del rendimiento cuántico a partir de las secciones de cruce para el  $^1\text{D}_2$ , presentan una disminución similar a la encontrada en las secciones de quimiluminiscencia a medida que aumenta el tamaño del radical. En las reacciones con los alcoholes, los rendimientos cuánticos estimados a partir de las secciones de atenuación, responden a la existencia de múltiples canales reactivos en competencia con la formación del monohidróxido, que conduce a rendimientos bajos.

8.- Para la reacción de formación del radical  $\text{CaI}^*$ , se ha llevado a cabo la simulación del espectro de quimiluminiscencia, caracterizando con ello las **distribuciones vibracional y rotacional** del producto de reacción, a pesar de la aún mayor congestión espectral de esta molécula. Las poblaciones que se obtienen son estadísticas, definidas por valores altos de temperatura, de acuerdo con la gran exotermicidad de las reacciones.

La simulación del espectro de emisión, ha permitido obtener también, el **reparto electrónico entre los dos canales quimiluminiscentes**, que coincide en gran medida también con el valor estadístico.

9.- El **efecto radical**, o la disminución de la reactividad a medida que aumenta el tamaño del grupo alquílico, observado en las reacciones estudiadas:  $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{ROH}$ ,  $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{RI}$  y  $\text{Ca}(^3\text{P}_J) + \text{RI}$ , se ha analizado y comparado con el mismo medido para la reacción  $\text{K} + \text{RI}^{26(b)}$ , de la que se conoce bien el mecanismo de reacción. Las diferencias observadas junto a la información existente acerca de los mecanismos de reacción en sistemas análogos, nos ha permitido proponer posibles **configuraciones de ataque** del átomo de  $\text{Ca}^*$  respecto de la molécula, que justifiquen el impedimento estérico observado experimentalmente.

En este sentido se ha sugerido la preferencia de configuraciones restringidas a la dirección del enlace C-I en la reacción del estado  $^3\text{P}$  con RI, frente a la del  $^1\text{D}$  para el que parecen predominar orientaciones más desviadas de la colineal, que podrían dar lugar a mecanismos de inserción. Así mismo, la formación de  $\text{CaOH}$  podría sufrir mecanismo similares, a la vista del efecto del tamaño del radical alquílico en la reacción.

APENDICE I:  
**TECNICA DE  
TIEMPO DE VUELO**

## AI.1 TÉCNICA DE TIEMPO DE VUELO

La técnica de tiempo de vuelo, referida en los capítulos 2 y 3, consiste en medir la distribución de tiempos de llegada al detector, de un pulso de moléculas o átomos que han viajado una distancia conocida.

Tal distribución temporal vendrá determinada, en principio, por la distribución de velocidades de las especies en el haz, de manera que la técnica nos permite conocer éstas últimas en los diferentes haces reactivos utilizados en los experimentos: el haz supersónico y el efusivo.

En los experimentos de quimiluminiscencia por tiempo de vuelo en cruce de haces, la intensidad de producto a cada tiempo, o lo que es lo mismo a cada energía de colisión (véase la correspondencia en las figuras 3.5), está relacionada con el valor de la sección reactiva a dicha energía. De tal forma, proponiendo una funcionalidad para la sección reactiva con la energía de colisión, o una función de excitación, se puede calcular la evolución temporal de la señal de quimiluminiscencia correspondiente y compararla con la obtenida experimentalmente. Como veremos, el cálculo implica la convolución de la función de excitación con toda una serie de factores con objeto de reproducir las condiciones del experimento y recuperar la señal de quimiluminiscencia.

En este trabajo se han puesto a punto programas de cálculo, con los que se ha llevado a cabo el ajuste de las distribuciones temporales de los haces - a fin de conocer sus distribuciones de velocidad - y la simulación de las señales de quimiluminiscencia para obtener las funciones de excitación de las reacciones correspondientes, que mejor ajustan los resultados correspondientes.

## AI.2 DISTRIBUCIONES TEMPORALES - DISTRIBUCION DE VELOCIDADES EN EL HAZ

Como se ha indicado en los apartados 2.3.1.2 y 2.3.2.2, las distribuciones temporales experimentales, tanto para el haz supersónico como para el efusivo, están afectadas por una serie de factores que deben considerarse en el análisis de estos resultados, para conocer las verdaderas distribuciones de velocidad de ambos haces.

En el caso del haz supersónico estos factores son los siguientes:

- (i) Anchura finita del pulso de moléculas, que hace que a distribución de tiempos llegada dependa de la anchura y forma del pulso.
- (ii) Tiempo de respuesta electrónico del sistema de detección.
- (iii) Tiempo que emplean los iones, formados en el ionizador, en recorrer el espectrómetro.
- (iv) Desalineación entre el corte del haz y el tiempo cero marcado por la referencia.

El pulso finito generado por el disco modulador (i) hace que la función de distribución temporal de las moléculas en el haz incluya una anchura superpuesta a la propia distribución de velocidades<sup>106,112,114</sup>. Para haces colimados circularmente y un disco con ranuras rectangulares, una función de apertura o de pulso aceptable puede ser<sup>110</sup>:

$$A(t) = \cos\left(\frac{\pi t}{\tau}\right) \quad [1]$$

donde  $\tau$  representa el tiempo de apertura. Así, la función  $A(t)$  tendrá el máximo cuando  $t = 0$  y se anulará a tiempos  $t = -\tau/2, \tau/2$ ; es decir, se define el origen de tiempos en el medio del pulso de apertura.

La distribución real  $g(t)$  afectada por esta función “puerta” da lugar a una distribución temporal  $G(t)$  que se puede expresar de la forma:

$$G(t) = \int_{t-\tau/2}^{t+\tau/2} g(\lambda) A(\lambda-t) d\lambda \quad [2]$$

El tiempo de respuesta electrónico (*ii*) de menor importancia que el anterior, distorsiona la señal desplazando ligeramente el pico y produciendo un ensanchamiento hacia tiempos mas largos.

Análogamente a la función puerta, la distribución temporal que se mide experimentalmente,  $F(T)$ , afectada por el tiempo de respuesta electrónico, estará relacionada con la verdadera distribución de tiempos de llegada  $g(t)$ , a través de  $G(t)$ , según la expresión,

$$F(T) = \int_0^T \exp\left(-\frac{T-t}{\xi}\right) G(t) dt \quad [3]$$

donde  $\xi$  es el tiempo de respuesta electrónico.

Ambos efectos se pueden englobar en la siguiente expresión, que nos permite obtener la distribución temporal medida experimentalmente,  $F(T)$ ,

$$F(T) = \int_0^T \exp\left(-\frac{T-t}{\xi}\right) \int_{t-\tau/2}^{t+\tau/2} g(\lambda) A(\lambda-t) d\lambda dt \quad [4]$$

Mientras que estos dos primeros factores producen desviaciones no lineales en la escala temporal, los últimos solamente desplazan la escala temporal de la distribución.

El tiempo de vuelo de los iones viene dado por<sup>110,112</sup>

$$t_{ión} = 0,7199 L_+ \left(\frac{m}{E}\right)^{1/2} \quad [5]$$

donde  $t_{ión}$  está en microsegundos,  $L_+$  es la distancia recorrida por los iones en el detector en centímetros y  $m$  y  $E$  son, respectivamente la masa (en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) y la energía cinética (en eV) seleccionada en el detector.

El desfase en el origen de tiempos ( $iv$ ) se ha determinado experimentalmente<sup>19,20,63</sup>. Para ello se han medido los tiempos de llegada del pico de la distribución del haz, en función de la frecuencia y del sentido de giro del disco modulador. Los resultados obtenidos para cada sentido se ajustan a sendas rectas, que extrapoladas a frecuencia infinita (periodo cero) deben coincidir en el verdadero tiempo de llegada del haz. En la figura AI.1 se representan estas medidas, de donde se ha obtenido el desfase utilizado para ajustar los resultados, dependiendo del sentido de giro y la frecuencia de trabajo.

De este modo, la escala temporal real,  $t_{real}$ , se obtiene de los tiempos medidos,  $t_{exp}$ , a través de la expresión

$$t_{real} = t_{exp} - t_{ión} + \Delta t \quad [6]$$

donde  $\Delta t$  es el desfase ( $iv$ ) que puede ser positivo o negativo según el sentido de giro del disco modulador, ya que el pulso de moléculas es anterior o posterior al tiempo cero de referencia.

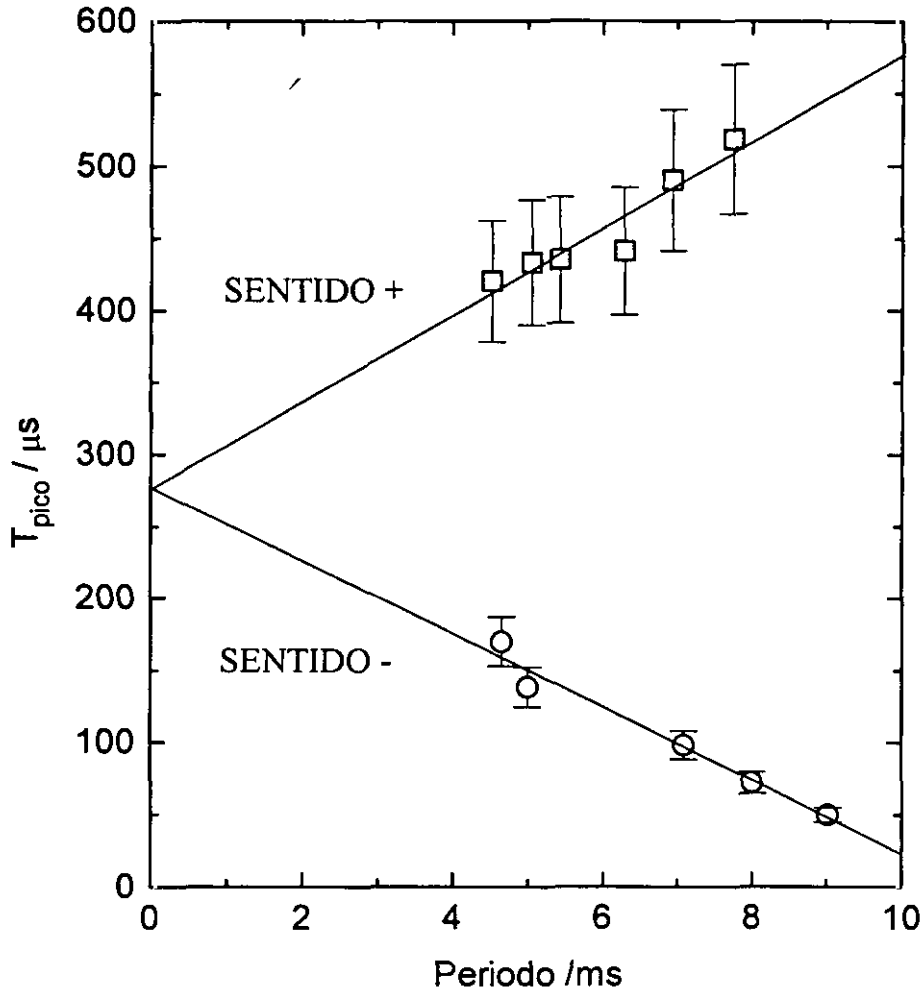
Los cuatro factores descritos se tienen en cuenta en los ajustes de los resultados experimentales, mediante el programa de cálculo referido<sup>63,64,114</sup>. Así, conocidos los parámetros experimentales: velocidad de giro del disco modulador, anchura del haz, desfase geométrico, etc., se ajusta la distribución de tiempos experimental,  $F(T)$ , variando los parámetros,  $v_{mp}$  y  $\alpha$ , de la verdadera distribución de velocidades:

$$g(v) dv = N \frac{v^2}{\alpha^3} \exp \left[ -\frac{(v - v_{mp})^2}{\alpha^2} \right] dv \quad [7]$$

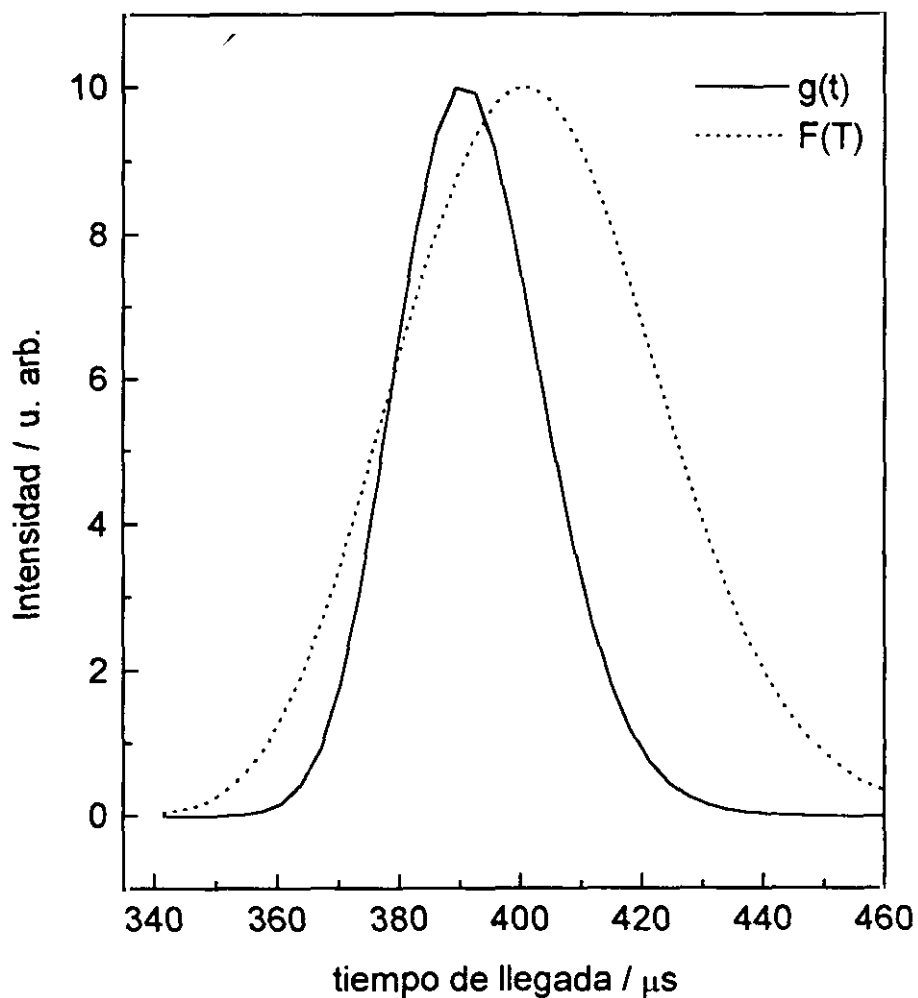
En la figura AI.2 se representa  $g(t)$  y  $F(T)$  con objeto de ilustrar el efecto conjunto de los factores descritos. El resultado final del ajuste del espectro de tiempo de vuelo del haz supersónico se muestra en la figura 3.2; los parámetros correspondientes  $v_{mp}$  y  $\alpha$  de la función [7] se recogen en la tabla 3.2.

**Figura AI.1.-** Determinación experimental del desfase geométrico en el sistema de modulación del haz supersónico. Los puntos son los resultados que se ajustan a sendas rectas dependiendo del sentido de giro del disco modulador.

SENTIDO + ó - : igual o contrario al sentido de las agujas del reloj.



**Figura AI.2.-** Función de distribución de velocidades del haz supersónico, en la escala temporal. La línea sólida corresponde a la función  $g(t)$  de la expresión [4] con  $v_{mp} = 1,4 \cdot 10^3 \text{ ms}^{-1}$  y  $\alpha = 1,0 \cdot 10^2 \text{ ms}^{-1}$  y la de puntos a la misma convolucionada,  $F(T)$ , con los factores descritos en el texto: anchura finita de pulso ( $\sim 60 \mu\text{s}$ ) y tiempo de respuesta electrónico ( $\sim 10 \mu\text{s}$ )



Por otra parte, para ajustar las distribuciones temporales del haz efusivo de calcio metaestable, se deben tener en cuenta los siguientes factores que esencialmente introducen anchura y distorsión hacia tiempos mayores,

- (i) Anchura del pulso de descarga,  $\tau$ .
- (ii) Tiempo de respuesta electrónico,  $\xi$ , que en caso de llevar a cabo la detección por contaje de fotones, puede despreciarse en el análisis de las señales de tiempo de vuelo.

Así, la distribución de tiempos de llegada de átomos de calcio metaestable al centro de dispersión,  $I_{Ca^*}(t)$ , se podrá expresar en función de la verdadera distribución temporal (o de velocidades) en el haz,  $f$ , como:

$$I_{Ca^*}(T) = \int_0^T \exp\left(-\frac{T-t}{\xi}\right) \int_t^{t+\tau} A(\lambda - \tau) \cdot f(\lambda) \cdot \exp\left(-\frac{\lambda}{T_v}\right) d\lambda dt \quad [8]$$

donde  $A$  corresponde a la función “pulso” de descarga y viene dada por una función cuadrada de anchura igual a la del pulso de descarga,  $\tau$ ; y  $T_v$  es el tiempo de vida del estado electrónico metaestable.

La funcionalidad,  $f$ , utilizada para el ajuste es de tipo Maxwelliana modificada, equivalente a la vista para el haz supersónico, [7], para tener en cuenta el posible carácter supersónico de la fuente. Los parámetros que se optimizan mediante el programa de ajuste, son por tanto dos: velocidad más probable y anchura.

En las figuras mostradas en el capítulo de resultados, figuras 3.2 y 3.3, se presenta el resultado de ambos análisis: las señales de tiempo de vuelo del haz supersónico de HBr y de Ca( $^1D_2$  y  $^3P_1$ ) junto al resultado del ajuste: los valores de  $v_{mp}$  y  $\alpha$  de las distribuciones de velocidad, que convolucionadas con los distintos factores dan lugar a las líneas continuas.

### AI.3 QUIMILUMINISCENCIA POR TIEMPO DE VUELO - FUNCION DE EXCITACION

La evolución temporal de la señal de quimiluminiscencia medida experimentalmente, vendrá también modificada por una serie de factores.

En los experimentos de quimiluminiscencia por tiempo de vuelo, el haz supersónico es continuo mientras que el efusivo es pulsado, tal y como se ha descrito en el apartado 2.4.1 y se puede observar en la figura 2.11. Para reproducir la señal pulsada de producto será necesario en principio, tener en cuenta los mismos factores que distorsionan la del haz reactivo pulsado: anchura de pulso, tiempo de respuesta electrónico y tiempo de vida del estado metaestable reactivo. Pero además, en esta simulación se deberá incluir la convolución con la distribución de velocidades del haz supersónico continuo.

Como hemos visto, para el sistema  $\text{Ca}^* + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}^* + \text{H}$ , la intensidad de quimiluminiscencia medida en un experimento de tiempo de vuelo en cruce de haces, viene dada por la expresión:

$$I_{\text{CaBr}^*}(t) = \Delta V \cdot \bar{v}_r(t) \cdot n_{\text{HBr}} \left( n_{3P}(t) \cdot \sigma_{3P}[v_r(t)] + n_{1D}(t) \cdot \sigma_{1D}[v_r(t)] \right) \quad [9]$$

donde  $\Delta V$  es el volumen de colisión y  $n_{\text{HBr}}$  es la densidad de HBr. A cada tiempo de llegada de los átomos de  $\text{Ca}^*$ ,  $t$ ,  $n_i$  es la densidad de átomos en estado  $i$  que llegan al centro de colisión en dicho tiempo,  $\bar{v}_r(t)$  es la velocidad relativa media y  $\sigma_i[v_r(t)]$  es la sección reactiva a la energía de colisión dada por  $v_r(t)$ .

En la expresión [9] aparecen las contribuciones de los dos estados reactivos del calcio a la señal de producto quimiluminiscénte; ambas son independientes y por tanto pueden considerarse por separado. Así, la señal de quimiluminiscencia debida a la reacción  $\text{Ca}(^3\text{P}_1) + \text{HBr}$  a cada tiempo  $t$ , será igual a:

$$I_{\text{CaBr}^*}^{3P}(t) = \Delta V \cdot n_{3P}(t) \cdot n_{\text{HBr}} \cdot \bar{v}_r(t) \cdot \sigma_{3P}[v_r(t)] \quad [10]$$

Como la densidad de HBr es constante en todo el intervalo de tiempos de llegada de los átomos de calcio al volumen de cruce, podemos escribir la expresión anterior como:

$$I_{CaBr^*}^{3P}(t) \propto n_{3P}(t) \cdot \bar{v}_r(t) \cdot \sigma_{3P}[v_r(t)] = \quad [11]$$

$$= n_{3P}(t) \cdot \left( v_{Ca}^2(t) + \bar{v}_{hs}^2 - 2 v_{Ca}(t) \bar{v}_{hs} \cos\theta \right)^{1/2} \cdot \sigma_{3P}[v_r(t)]$$

a partir de las expresiones de la velocidad relativa (expresiones [20] y [21] del capítulo 3).

Luego para calcular la intensidad de quimiluminiscencia  $I_{CaBr^*}^{3P}(t)$ , es necesario promediar la velocidad relativa,  $v_r(t)$ , con la distribución de velocidades del haz supersónico, y estimar la sección reactiva a cada valor de  $v_r$ , según

$$I_{CaBr^*}^{3P}(t) \propto n_{3P}(t) \cdot \int_{v_{\min}}^{v_{\max}} \sigma_{3P}[v_r(z)] \cdot v_r(z) \cdot g_{hs}(z) \cdot dz \quad [12]$$

donde  $g_{hs}$  es la distribución de velocidades en el haz supersónico, caracterizada por los parámetros  $v_{mp}$  y  $\alpha$ . Los límites de integración  $v_{\min}$  y  $v_{\max}$  se definen como:  $v_{mp} \pm 4 \alpha$ .

Además, la densidad de calcio metaestable a cada tiempo,  $n_{3P}(t)$ , será proporcional a la intensidad medida en función del tiempo, dada por la expresión [8]. De esta forma, la señal de quimiluminiscencia a cada tiempo  $t$ , se puede calcular a partir de la expresión:

$$I_{CaBr^*}^{3P}(t) \propto \int_0^t \exp\left(-\frac{t-u}{\xi}\right) \int_u^{u+\tau} A(\lambda-\tau) \cdot f(\lambda) \cdot \exp\left(-\frac{\lambda}{T_v}\right) \int_{v_{\min}}^{v_{\max}} g_{hs}(z) \cdot v_r(z) \cdot \sigma_{3P}[v_r(z)] dz d\lambda du$$

que engloba las convoluciones con la distribución de velocidades del haz supersónico y con los factores que distorsionan la señal de reactivo: función "puerta" y tiempo de respuesta electrónico. En caso de analizar los resultados medidos con el contador multicanal, la convolución con el tiempo de respuesta electrónico, integral más externa, no es necesaria.

Análogamente, se puede expresar la señal de quimiluminiscencia debida a la reacción  $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HBr}$ ,  $I_{\text{CaBr}^*}^{1\text{D}}(t)$ , sustituyendo en la expresión anterior: la función de excitación, el tiempo de vida y la función de distribución de velocidad,  $f$ , correspondiente a este estado reactivo.

Una vez obtenidas las dos contribuciones  $I_{\text{CaBr}^*}^{3\text{P}}(t)$  y  $I_{\text{CaBr}^*}^{1\text{D}}(t)$ , se corrigen con la intensidad relativa de cada estado electrónico y se suman para comparar el total,  $I_{\text{CaBr}^*}^{\text{total}}(t)$ , con la señal experimental de quimiluminiscencia,  $I_{\text{CaBr}^*}^{\text{exp}}(t)$ .

Sin embargo, para calcular tanto  $I_{\text{CaBr}^*}^{3\text{P}}(t)$  como  $I_{\text{CaBr}^*}^{1\text{D}}(t)$  se deben conocer las funcionalidades de  $\sigma_{3\text{P}}$  y  $\sigma_{1\text{D}}$  con la energía de colisión, esto es, las funciones de excitación de cada estado reactivo.

El análisis comienza por tanto, definiendo la funcionalidad global (existencia de un umbral o pseudo-umbral, comportamiento post-umbral, máximos y/o mínimos, etc.) de la sección reactiva con la energía de colisión para el estado  $^1\text{D}_2$ . A tal fin, se seleccionan los resultados de cruce a  $60^\circ$  correspondientes a experimentos en los que la proporción de estado  $^1\text{D}_2$  es mayor (como se ha indicado en el apartado 4.1.3). La energía de colisión en estos experimentos es suficientemente baja como para descartar la reactividad del estado  $^3\text{P}_1$  (la barrera termodinámica de éste estado esta en torno a  $32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , véase la figura 3.7). De esta forma, la reactividad del otro estado puede desprejiciarse en la simulación y determinar más fácilmente la del estado  $^1\text{D}_2$ .

A fin de ilustrar la sensibilidad de este tratamiento en la determinación de funciones de excitación, en las figuras AI.3 se muestran diferentes ajustes a una misma señal,  $I_{\text{CaBr},\text{A}}(t)$ , definidos por las distintas funciones de  $\sigma_{1\text{D}}(E_{\text{col}})$  que se han utilizado en cada caso. Para todas simulaciones que se presentan se ha utilizado la funcionalidad que proporciona el modelo desarrollado por Levine y Bernstein<sup>132</sup> para reacciones que presentan un umbral:

$$\sigma_{1\text{D}} \propto \begin{cases} \left(\frac{E_0}{E_{\text{col}}}\right)^{2/s} \left(1 - \frac{E_0}{E_{\text{col}}}\right)^{1-2/s} & E_{\text{col}} > E_0 \\ \sigma_0, (\text{constante}) & E_{\text{col}} \leq E_0 \end{cases} \quad [13]$$

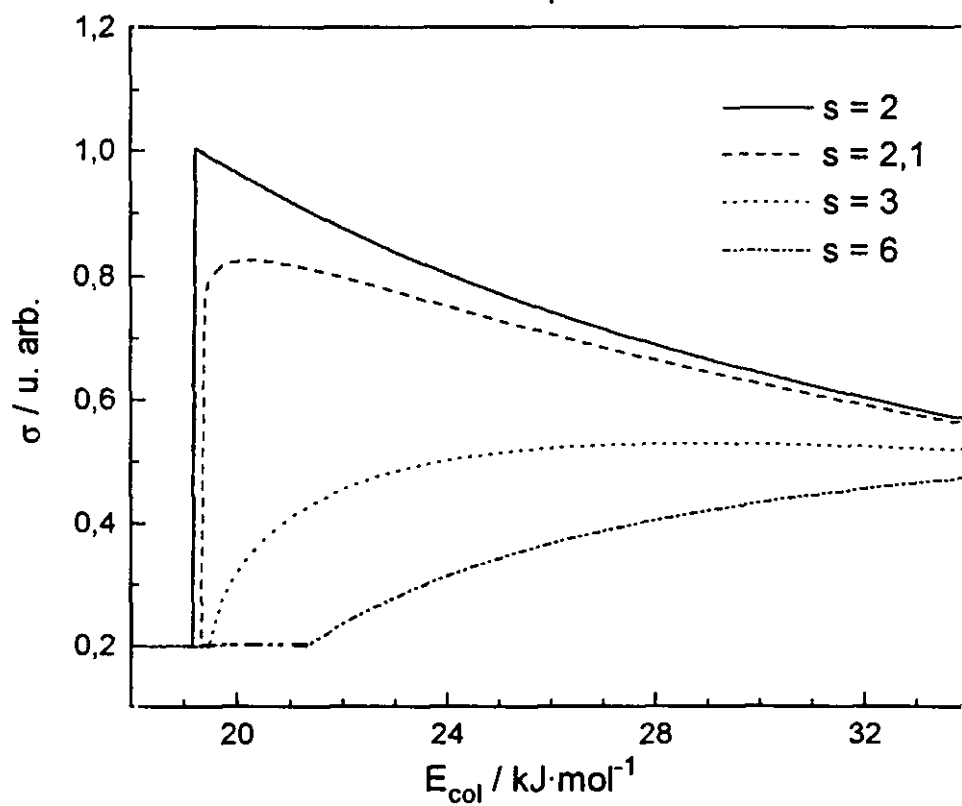
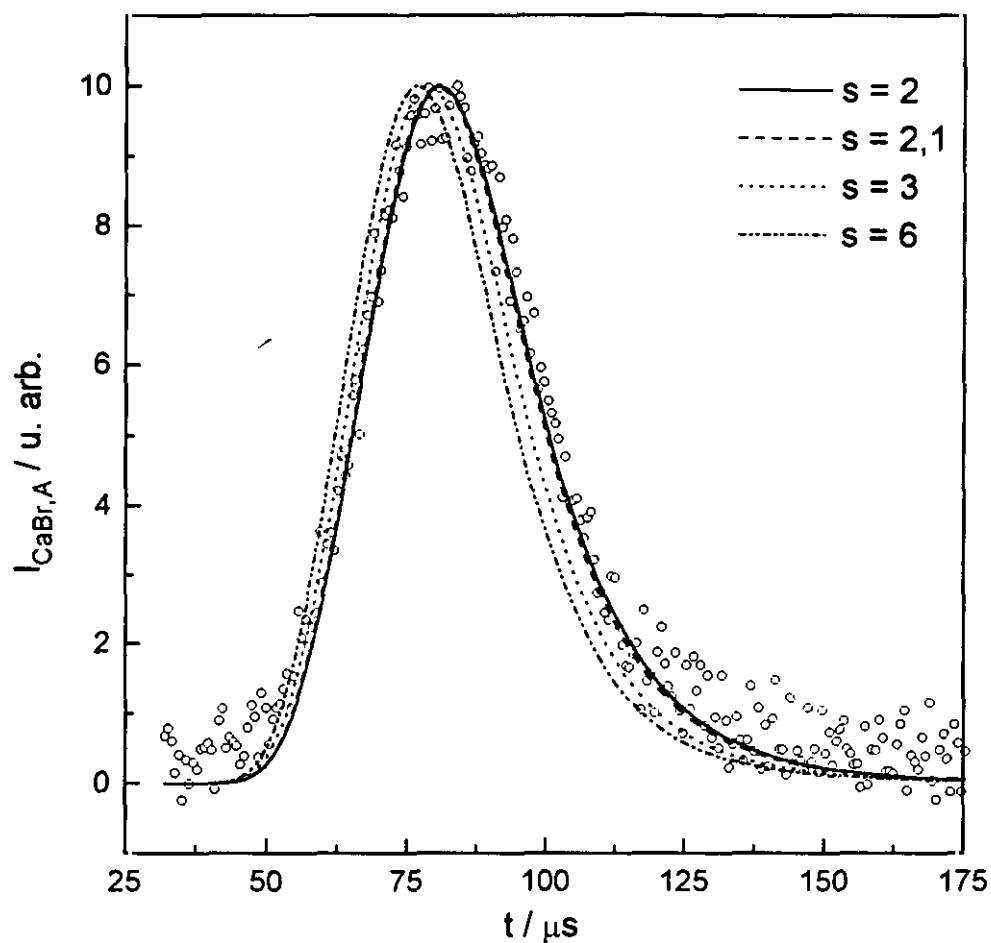
variando en primer lugar el parámetro  $s$  y a continuación, fijado  $s = 2$ , proponiendo distintos valores de energía umbral  $E_0$ .

Algunos ejemplos de los resultados de la primera etapa en el proceso de análisis, se muestran en las figuras AI.4 y AI.5. En ellas se han recogido las señales de  $I_{CaBr,A}(t)$ , medidas con el analizador de ondas o por contaje de fotones y diferente cociente de metaestables,  ${}^3P/{}^1D$ . Se incluyen además, las funciones de excitación del único estado reactivo,  $\sigma_{{}^1D}(E_{col})$ , que mejor ajustan todo el conjunto de resultados.

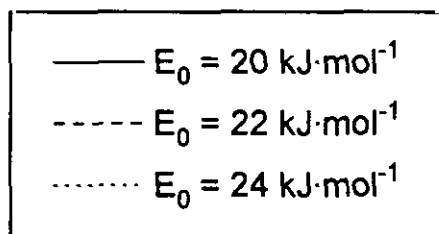
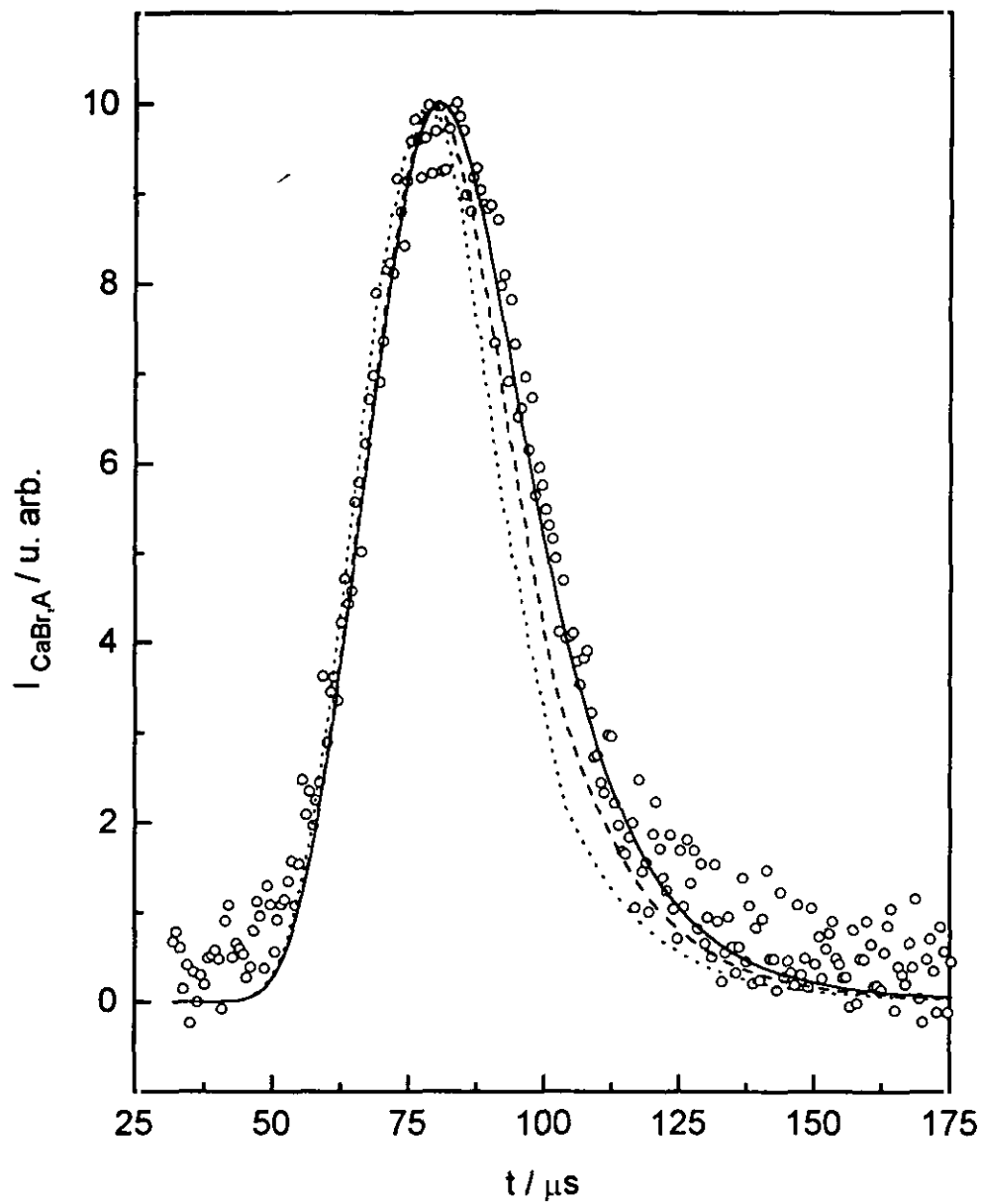
Como se observa, cuando el cociente  ${}^3P/{}^1D$  es menor, o lo que es lo mismo, cuando la proporción de estado  ${}^3P$  es más baja, se ajustan bien los resultados en todo el intervalo de tiempos con la funcionalidad para el reactivo  ${}^1D$  que aparece en la figura. Por el contrario, cuando aumenta la densidad del estado  ${}^3P$ , las señales de quimiluminiscencia  $I_{CaBr^*}(t)$  no se pueden ajustar considerando únicamente el estado  ${}^1D$ ; sistemáticamente, en estos casos, las señales de producto en la zona de tiempos cortos quedan por encima de las simuladas. Este intervalo de tiempos corresponde a los valores más altos de  $\bar{E}_{col}(t)$  y por tanto se puede suponer a estos tiempos, una contribución no despreciable de la reactividad del estado  ${}^3P$ , siempre que exista mayor proporción de éste estado en el haz.

A continuación, se pasan a analizar tales señales de quimiluminiscencia a  $60^\circ$ , las medidas con mayor densidad de estado  ${}^3P$  en el haz de calcio metaestable. Así, junto a la función de excitación del  ${}^1D$ , se introduce la del otro estado reactivo, que ahora es mayoritario. En este punto, no sólo se debe optimizar la función de excitación del estado  ${}^3P$ , sino también el valor relativo entre las dos.

*Figura AI.3.(a).- Ajustes por simulación de los resultados de quimiluminiscencia por tiempo de vuelo, con las funciones de excitación que se muestran en la parte inferior. Todas ellas responden a la funcionalidad general dada por la expresión [13] para los valores de "s" que se indican con diferente trazo.*



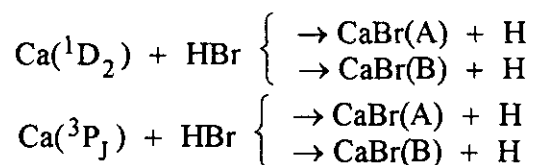
**Figura AI.3.(b).**- Ajustes por simulación de los resultados de quimiluminiscencia por tiempo de vuelo, con la funcionalidad de  $\sigma_{1D}$  dada por la expresión  $\sigma_{1D} \propto (E_0/E_{col})$  si  $E_{col} > E_0$  y  $\sigma_{1D} \propto \sigma_0(\text{constante})$  para  $E_{col} \leq E_0$ . Los valores de  $E_0$  se indican con diferentes trazos.



Las funciones de excitación resultantes para los dos reactivos son aquellas que mejor ajustan toda una serie de resultados medidos en diferentes experimentos de cruce de haces a 60° y con diferentes cocientes de estados reactivos en el haz de calcio, ya que en el cálculo se tiene en cuenta la relación de densidades de ambos durante el experimento.

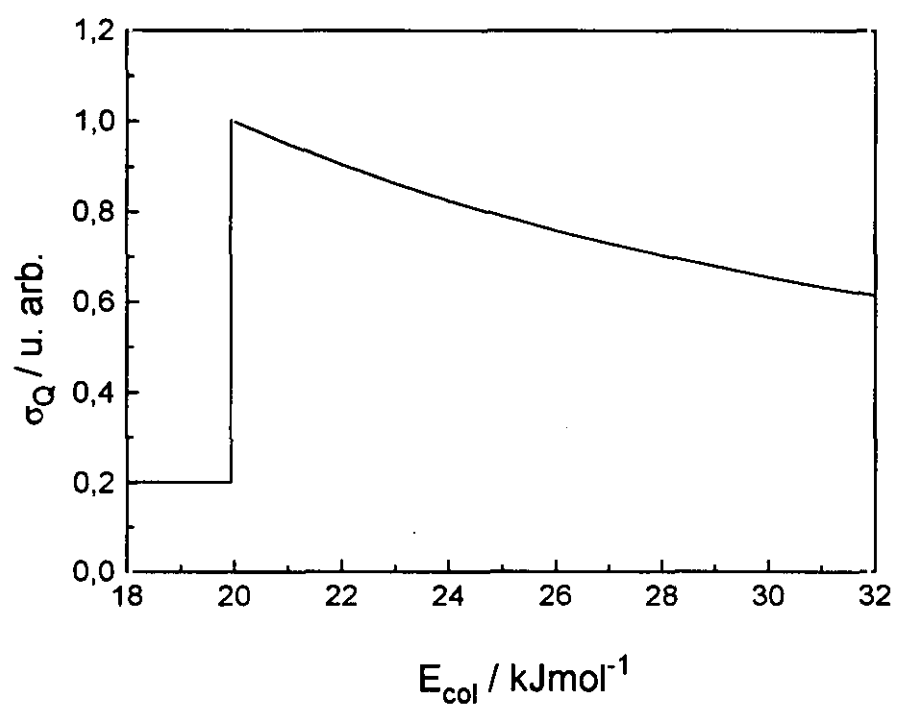
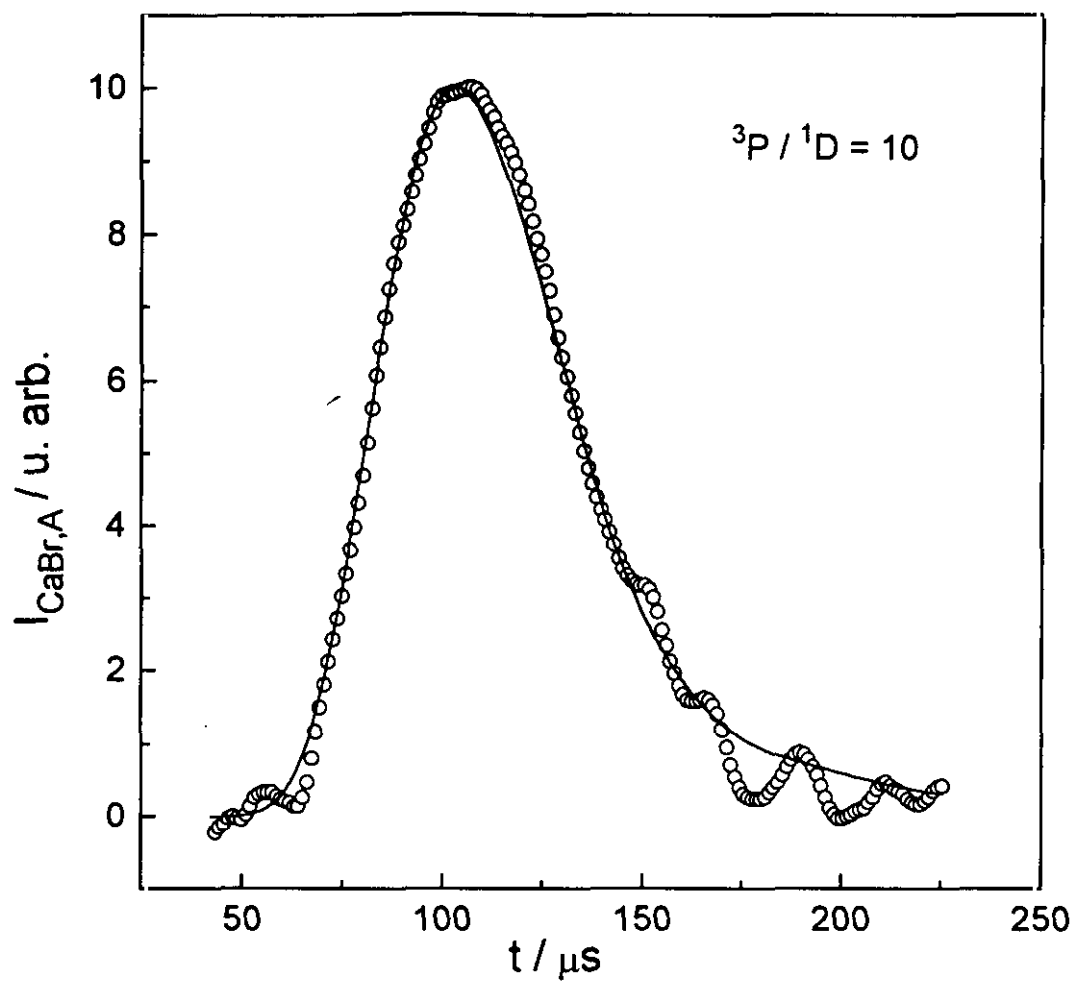
Una vez determinadas  $\sigma_{1D}(E_{col})$  y  $\sigma_{3P}(E_{col})$  en el intervalo de energías de colisión correspondiente a los experimentos de 60°, se lleva a cabo el mismo análisis con los resultados de 90°. Es decir, se simulan las señales de quimiluminiscencia medidas a mayor energía de colisión, calculando  $\sigma_{1D}$  y  $\sigma_{3P}$  a dichos valores de  $E_{col}$ . Al existir un intervalo de energías de colisión comunes entre los experimentos de cruce a 60° y 90°, las funciones de excitación ya determinadas constituirán las funciones de partida en el análisis del nuevo conjunto de resultados medidos a mayor energía de colisión. De manera que mediante el ajuste de las señales de quimiluminiscencia correspondientes a diferente relación de metaestables se optimizan ambas funciones de excitación así como la relación entre ellas.

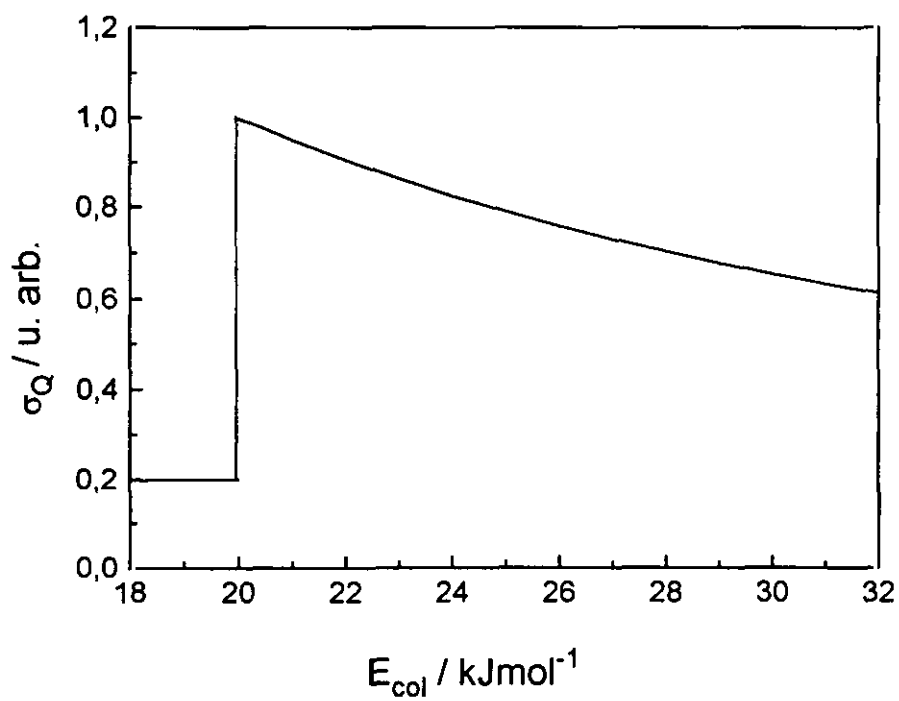
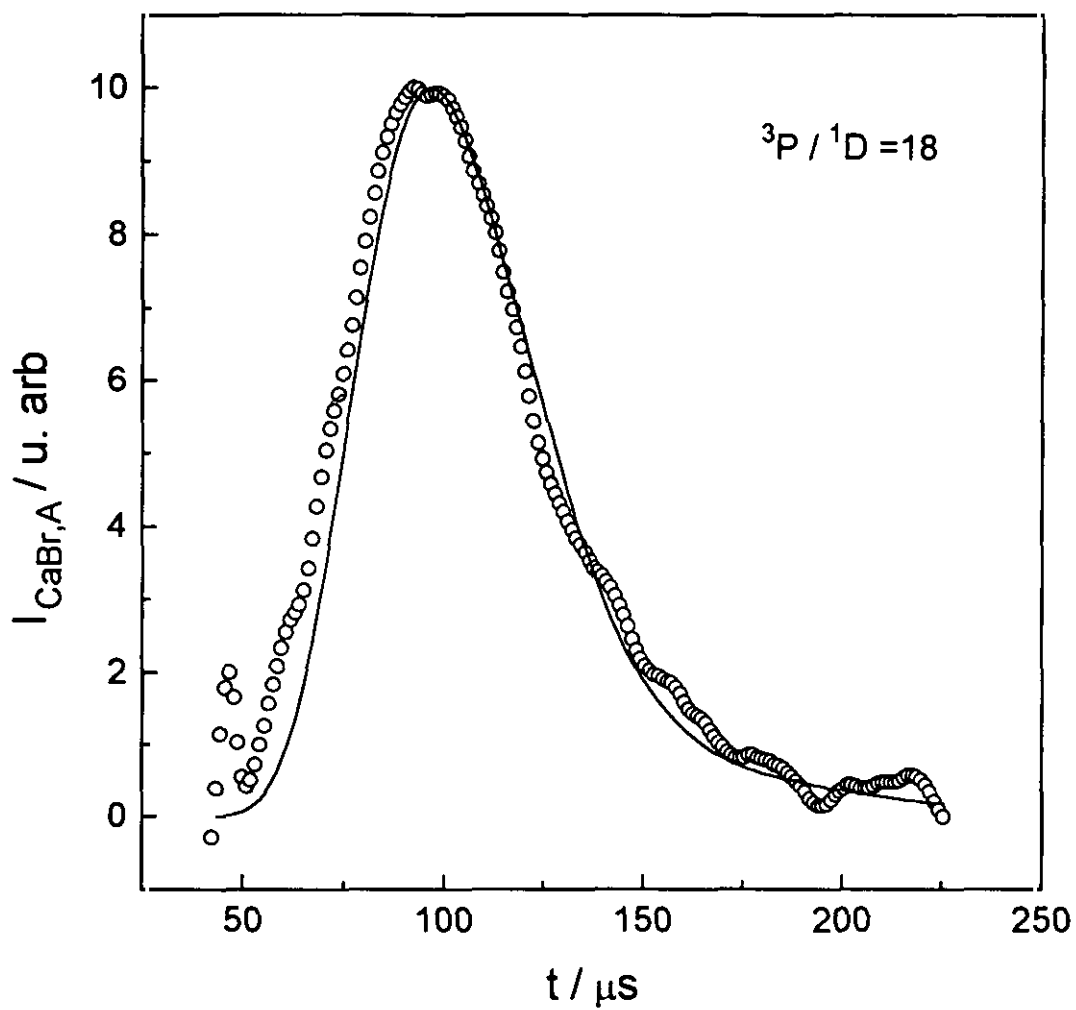
El resultado final del tratamiento de los resultados por simulación, lo constituyen las funciones de excitación de los dos estados reactivos que mejor simulan todo el conjunto de señales de quimiluminiscencia y se muestran en la figura 3.25 del capítulo de resultados de este trabajo. Con ellas se han podido reproducir las señales de quimiluminiscencia de cada uno de los canales, CaBr (A) ó CaBr(B):



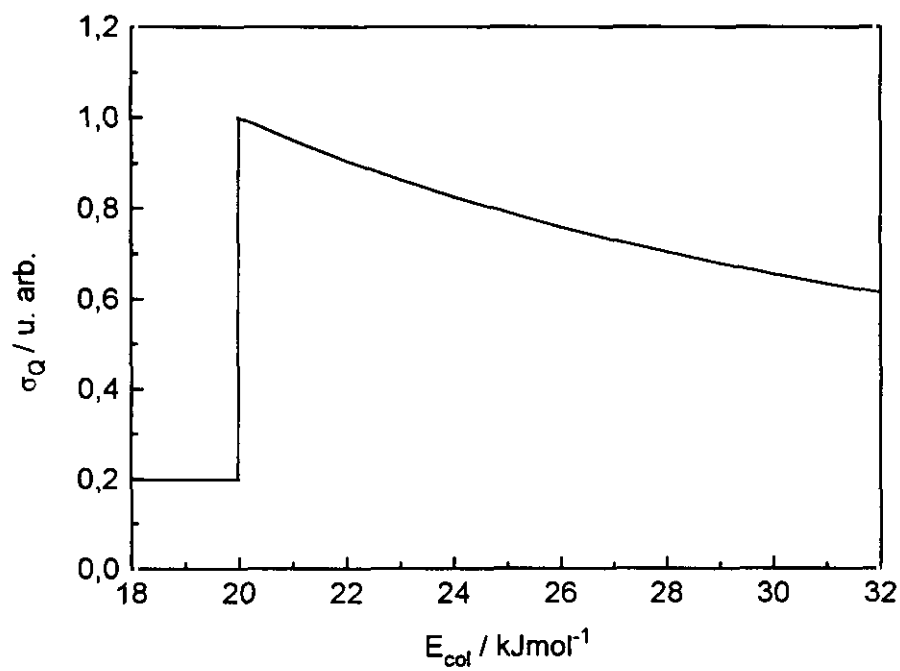
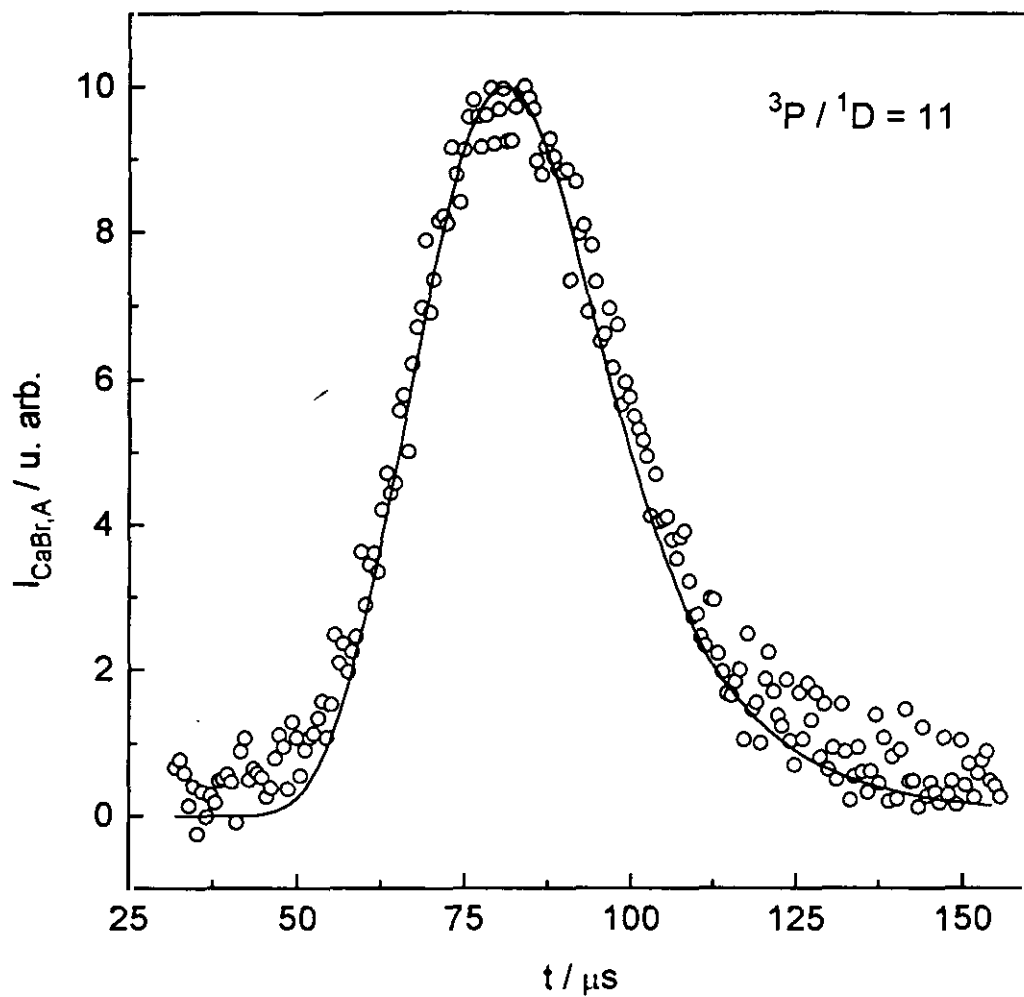
en todo el intervalo de energías cubierto en los experimentos, tal y como se puede comprobar en las figuras 3.26-3.33.

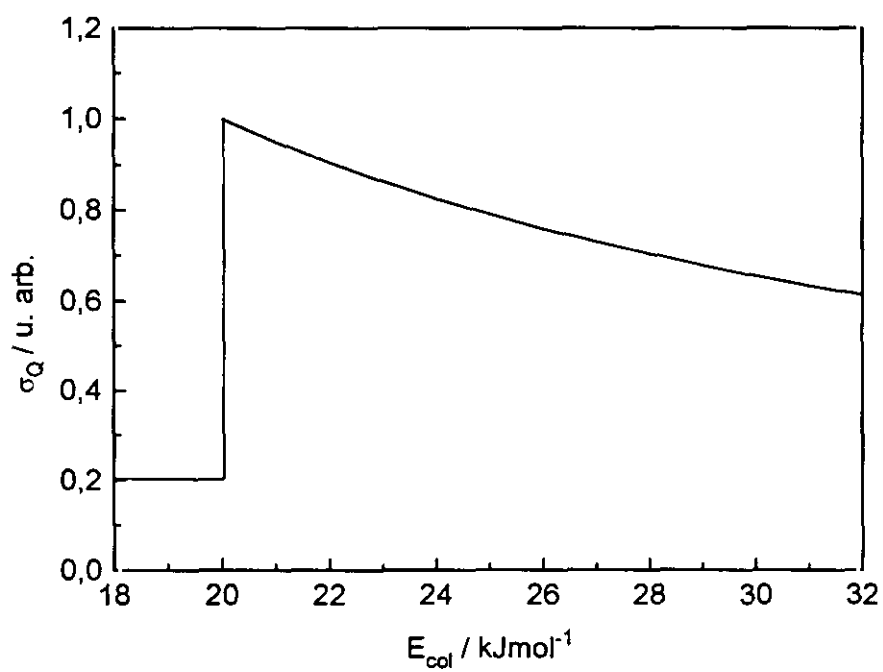
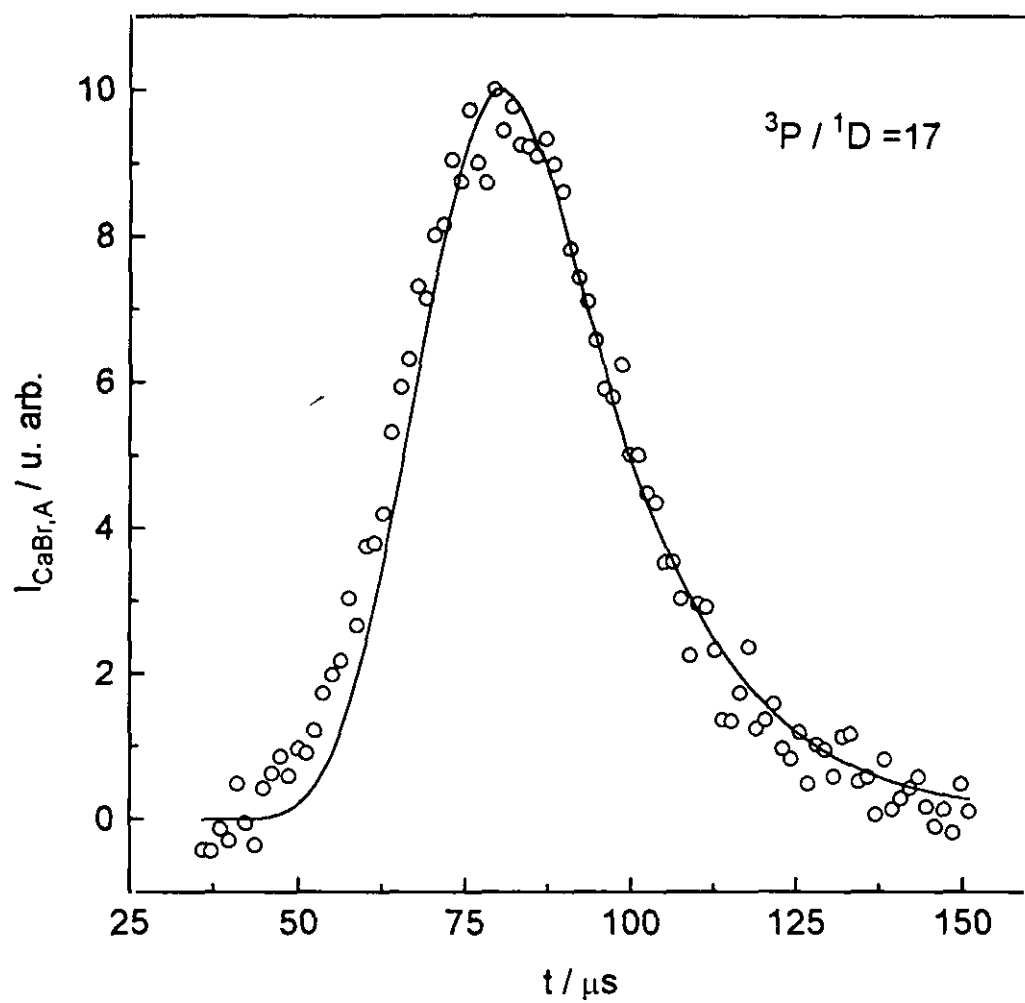
*Figuras AI.4.(a) y (b).- Ajustes (línea continua) considerando un solo estado reactivo de las señales de quimioluminiscencia  $I_{CaBr-A}$  (señal a puntos) medidas en los experimentos a  $60^\circ$  con el analizador de ondas. En la parte inferior se muestra la función de excitación,  $\sigma_{1D}(E_{co})$ , que proporciona el ajuste mostrado en la parte superior. La relación de estados reactivos  $^3P/1D$  en el haz se indica en la figura.*





*Figuras AI.5.(a) y (b).- Ajustes considerando un solo estado reactivo de las señales de quimiluminiscencia  $I_{CaBr,A}$  medidas en los experimentos a  $60^\circ$  con contador multicanal. En la parte inferior se muestra la función de excitación,  $\sigma_{1D}(E_{col})$ , que proporciona el ajuste mostrado en la parte superior. La relación de estados reactivos  $^3P^1D$  en el haz se indica en la figura.*





**APENDICE II:**  
**SIMULACION DE LOS**  
**ESPECTROS DE**  
**QUIMILUMINISCENCIA**

## AII.1 INTRODUCCION

El programa utilizado para la simulación de los espectros de quimiluminiscencia presentados en este trabajo, ha sido cedido por su autor, el profesor H. H. Telle, a quien deseo agradecer su colaboración y el interés demostrado en las consultas realizadas.

En este apéndice se describen y desarrollan los fundamentos teóricos y la organización del programa, ya que si bien no es original de este trabajo, si se ha hecho un gran uso de él introduciendo pequeñas modificaciones.

El programa simula el espectro de emisión de las bandas  ${}^2\Pi_{1/2,3/2} - {}^2\Sigma_{1/2}$  y/o  ${}^2\Sigma_{1/2} - {}^2\Sigma_{1/2}$  que en nuestro caso corresponden a las bandas moleculares A-X y B-X de los haluros de calcio estudiados en este trabajo, respectivamente.

## AII.2 DATOS DE ENTRADA

En el programa se introducen una serie de datos bibliográficos: constantes espectroscópicas y términos electrónicos; masas y abundancia de los diferentes isótopos, en caso de existir para alguna de las especies y factores Frank-Condon; se proporciona también la resolución espectral del espectro experimental y la longitud de onda mínima desde la cual se generará el espectro simulado. Finalmente, se introducen los parámetros que se deben optimizar, como son las poblaciones vibracionales y rotacionales de los estados que emiten, así como la intensidad relativa de ambos.

### AII.2.1 Constantes espectroscópicas

Las constantes espectroscópicas de los estados involucrados se agrupan en constantes vibracionales,  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  y  $\omega_e y_e$  (con un término electrónico incluido,  $T_e$ ), constantes rotacionales,  $B_e$  y  $\alpha_e$ , y constantes de distorsión centrífuga,  $D_e$  y  $\beta_e$ . En cualquiera de las tablas 3.6, 3.7 y 3.10, estas constantes definen los siguientes términos:

$$T_v = T_e + \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 \quad [1]$$

$$B_v = B_e - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad [2]$$

$$D_v = D_e + \beta_e \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad [3]$$

Además, para los estados  $^2\Sigma_{1/2}$  se incluyen las constantes de desdoblamiento debido al acoplamiento de momento angular de espín,  $S$ , con el rotacional,  $K$ , (véase la descripción del caso (b) de Hund en el siguiente apartado) que se designan como  $\gamma_e$  y  $\alpha_\gamma$  y dan lugar a la constante:

$$\gamma_v = \gamma_e + \alpha_\gamma \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad [4]$$

Para el  $^2\Pi_{1/2,3/2}$  se pueden conocer las constantes que aparecen en las expresiones [1]-[4] para cada componente espín-orbital,  $\Omega = 1/2, 3/2$ , (como en el caso del CaCl, tabla 3.7) o pueden calcularse los niveles vibro-rotacionales de ambos a partir de las constantes espectroscópicas de uno de las componentes junto a las de desdoblamiento espín-orbital (tal y como se ha hecho para el CaBr y el CaI).

### AII.2.2 Intensidad de las líneas

En el programa se calcula la intensidad de cada transición vibro-rotacional. En general, la intensidad de emisión,  $I_{em}^{nm}$ , definida como la energía emitida por unidad de tiempo, puede expresarse como:

$$I_{em}^{nm} = N_n h c \nu_{nm} A_{nm} \quad [5]$$

donde  $N_n$  es el número de especies en el estado de partida,  $n$ ;  $h$  es la constante de Planck,  $c$  la velocidad de la luz,  $\nu_{nm}$  la frecuencia de la transición y  $A_{nm}$  es el coeficiente de Einstein o la probabilidad de emisión por unidad de tiempo, que puede expresarse en función de los elementos de matriz de la transición correspondiente  $n \rightarrow m$ .

$$A_{nm} = \frac{64\pi^2 \nu_{nm}^3}{3h} \frac{\sum_{i,k} |R^{n_i, m_k}|^2}{dn} \quad [6]$$

donde  $n_i$  y  $m_k$  son los estados de partida y final, ambos degenerados (determinados por los subíndices  $i$  y  $k$ ) siendo  $dn$  la degeneración del estado de partida. El elemento de matriz  $R^{nm}$  se define como:

$$R^{nm} = \langle \Psi_n | \mu | \Psi_m \rangle \quad [7]$$

donde  $\Psi_n$  y  $\Psi_m$  son las funciones de onda que describen los estados involucrados en la transición y  $\mu$  es el operador momento dipolar, que puede expresarse como sumatorio de una parte electrónica y otra nuclear,  $\hat{\mu} = \hat{\mu}_e + \hat{\mu}_n$ . Así, la expresión [7] se puede descomponer en:

$$R = \langle \Psi'_v \Psi'_R \Psi'_e | \mu_e | \Psi''_v \Psi''_R \Psi''_e \rangle + \langle \Psi'_v \Psi'_R \Psi'_e | \mu_n | \Psi''_v \Psi''_R \Psi''_e \rangle$$

en la que se ha utilizado la factorización de las funciones de onda:  $\Psi^n = \Psi'_v \Psi'_R \Psi'_e$  y  $\Psi^m = \Psi''_v \Psi''_R \Psi''_e$ . El segundo sumando se anula en transiciones electrónicas, puesto que las funciones correspondientes son ortogonales  $\langle \Psi'_e | \Psi''_e \rangle = \delta_{E'E''}$ . Así, en transiciones moleculares electrónicas, solo la componente electrónica del operador momento dipolar debe considerarse en el cálculo del momento de transición,  $R$ , que se puede expresar como:

$$R = S_{J'J''}^{EV} \cdot S_{J'J''}^R \quad [8]$$

donde  $S_{J'J''}^{EV}$  y  $S_{J'J''}^R$  son los factores electrónico-vibracional y rotacional, respectivamente. El primero es igual a:

$$S_{J'J''}^{EV} = \left| \langle \Psi'_v | D_{E'E''} | \Psi''_v \rangle \right|^2 = D_{E'E''} \left| \langle \Psi'_v | \Psi''_v \rangle \right|^2 \quad [9]$$

en el que se ha separado el momento de transición electrónico,  $D_{E'E''}$  porque depende solo ligeramente del movimiento nuclear y puede considerarse como una constante.

El cuadrado de la integral de solapamiento de las funciones vibracionales, se denomina factor de Frank-Condon. En el programa, estos factores de deben suministrar para las dos transiciones moleculares y en todo el intervalo de  $v'$  y  $v''$  y  $\Delta v$  que se desee calcular; en las tablas 3.6, 3.7 y 3.10 se incluyen los factores de los primeros estados vibracionales.

Los factores rotacionales  $S_{J',J''}^R$ , se conocen con el nombre de factores *Hönl-London* y para cada banda  ${}^2\Pi_{1/2,3/2} - {}^2\Sigma_{1/2}$  y  ${}^2\Sigma_{1/2} - {}^2\Sigma_{1/2}$  y transición rotacional  $J' \rightarrow J''$  se pueden estimar a partir de los valores de  $J'$  y algunas constantes espectroscópicas.

El número de moléculas en el estado de partida,  $N_n$  o  $N_{v,J}$ , en la expresión [5], vendrá dado por el producto de los factores Boltzmann:  $N_v \cdot N_J$ , denominados así porque consideran distribuciones de población estadísticas de tipo Maxwell-Boltzmann en los niveles vibracionales y rotacionales. Así:

$$N_{v'} \propto \exp - (G_0(v')hc/kT_v) \tag{10}$$

donde  $G_0(v') = \omega_0 v' - \omega_0 x_0 v'^2 + \omega_0 y_0 v'^3 + \dots$   $\left\{ \begin{array}{l} \omega_0 = \omega_e - \omega_e x_e + \frac{3}{4} \omega_e y_e \\ \omega_0 x_0 = \omega_e x_e - \frac{3}{2} \omega_e y_e \\ \omega_0 y_0 = \omega_e y_e \end{array} \right.$

y  $N_{J'} \propto (2J'+1) \exp - (B'_{v'} J'(J'+1)hc/kT_R)$  [11]

En las dos expresiones [10] y [11],  $T_v$  y  $T_R$  son las temperaturas que caracterizan las distribuciones.

De este modo, la intensidad de emisión,  $I_{em}^{nm}$  de la expresión [5], para una transición electrónica dada, será proporcional a:

$$I_{em} \propto H \cdot N_{v'} \cdot N_{J'} \cdot v^4 \cdot S_{J',J''}^R \cdot FCF(v', v'') \tag{12}$$

donde se ha incluido además la abundancia isotópica  $H$ .

### AII.2.3 Variación isotópica

Todo el cálculo de transiciones vibro-rotacionales para cada banda electrónica, puede extenderse a más de un isótopo, a partir de la relación de masas de los isótopos considerados:  $\rho = \sqrt{\mu/\mu_i}$  (donde  $\mu_i > \mu$  y por tanto  $\rho < 1$ ) y la transformación de las constantes espectroscópicas del isótopo más ligero en las del más pesado, según las expresiones:

$$\begin{aligned}\omega_e^i &= \rho \omega_e, & \omega_e x_e^i &= \rho^2 \omega_e x_e, & \omega_e y_e^i &= \rho^3 \omega_e y_e \\ B_e^i &= \rho^2 B_e, & \alpha_e^i &= \rho^3 \alpha_e, & D_e^i &= \rho^4 D_e, & \beta_e^i &= \rho^5 \beta_e\end{aligned}$$

## AII.3 BANDA MOLECULAR B, ${}^2\Sigma_{1/2}^+ - X, {}^2\Sigma_{1/2}^+$

### AII.3.1 Niveles vibro-rotacionales y propiedades de simetría del estado ${}^2\Sigma$

El estado electrónico  ${}^2\Sigma_{1/2}$  se describe como un caso (*b*) de Hund, de acuerdo con el acoplamiento de los diferentes momentos angulares de la molécula. Este caso se caracteriza por la existencia de un fuerte acoplamiento entre el momento orbital electrónico, **L**, con el momento angular rotacional, **R**, para dar una resultante **K** que tomará los valores:  $K = \Lambda, \Lambda+1, \Lambda+2, \dots$ , donde  $\Lambda$  es la proyección de **L** en el eje internuclear. Así, **K** forma con el momento de espín electrónico, **S**, el momento angular total, **J**, que para un valor de **K** dado, toma los valores:  $J = K+S, K+S-1, \dots, |K-S|$ . Luego cada nivel de **K**, posee  $2S+1$  componentes **J**, igual a la multiplicidad.

Para el caso  ${}^2\Sigma_{1/2}$  donde  $\Lambda = 0$  y  $S = 1/2$ , tendremos:  $K = 0, 1, 2, \dots$  y para cada valor de **K** habrá dos valores de  $J = K \pm 1/2$  excepto para  $K = 0$  donde sólo hay un valor posible de **J**. En la figura AII.1 se muestra este esquema de niveles junto al diagrama vectorial de acoplamientos que caracteriza el caso (*b*) de Hund.

Los **términos rotacionales** asociados al estado  ${}^2\Sigma_{1/2}$  que calcula el programa de simulación son <sup>167,168,169(a)</sup>:

$$F_1(K) = B_v K(K+1) - D_v K^2(K+1)^2 + \frac{1}{2} \gamma_v K \tag{13}$$

$$F_2(K) = B_v K(K+1) - D_v K^2(K+1)^2 - \frac{1}{2} \gamma_v (K+1)$$

donde  $F_1$  se refiere a  $J = K + 1/2$  y  $F_2$  a aquellos con  $J = K - 1/2$ . Las constantes  $B_v$ ,  $D_v$  y  $\gamma_v$  que aparecen en [13] se definen en las expresiones [2], [3] y [4] respectivamente. El desdoblamiento  $F_1-F_2$  depende de la constante  $\gamma_v$  y es proporcional a  $K+1/2$ , luego aumenta con la rotación.

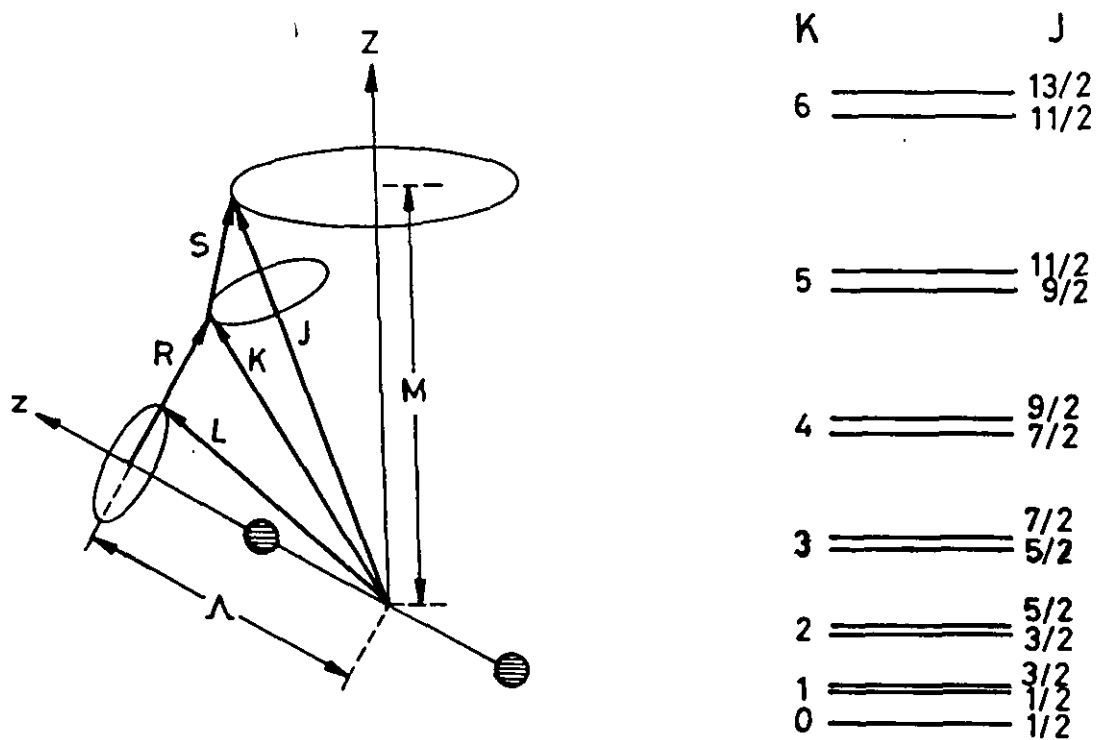
Estos términos deben sumarse a la energía electrónica y vibracional:

$$T_e + \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 + \begin{cases} F_1 & \text{si } J = K + 1/2 \\ F_2 & \text{si } J = K - 1/2 \end{cases}$$

para conocer los términos  $T_{v,J}$  de los dos estados X,  ${}^2\Sigma_{1/2}$  y B,  ${}^2\Sigma_{1/2}$  entre los que se producen las transiciones.

Las **propiedades de simetría** de los niveles rotacionales dependen de la simetría de las funciones de onda electrónicas. Así, para el estado  $\Sigma^+$ , los niveles con valores de K pares son positivos y los de K impares son negativos, es decir, la  $\Psi_R$  permanece inalterada o cambia de signo con la operación de inversión.

Figura AII.1.- Esquema de niveles del estado  $^2\Sigma_{1/2}$ , caso (b) de Hund y diagrama vectorial de acoplamientos que lo caracteriza.<sup>1</sup>



<sup>1</sup> Adaptado de las referencias 147 y 78(b)

### AII.3.2 Reglas de selección ${}^2\Sigma_{1/2} - {}^2\Sigma_{1/2}$

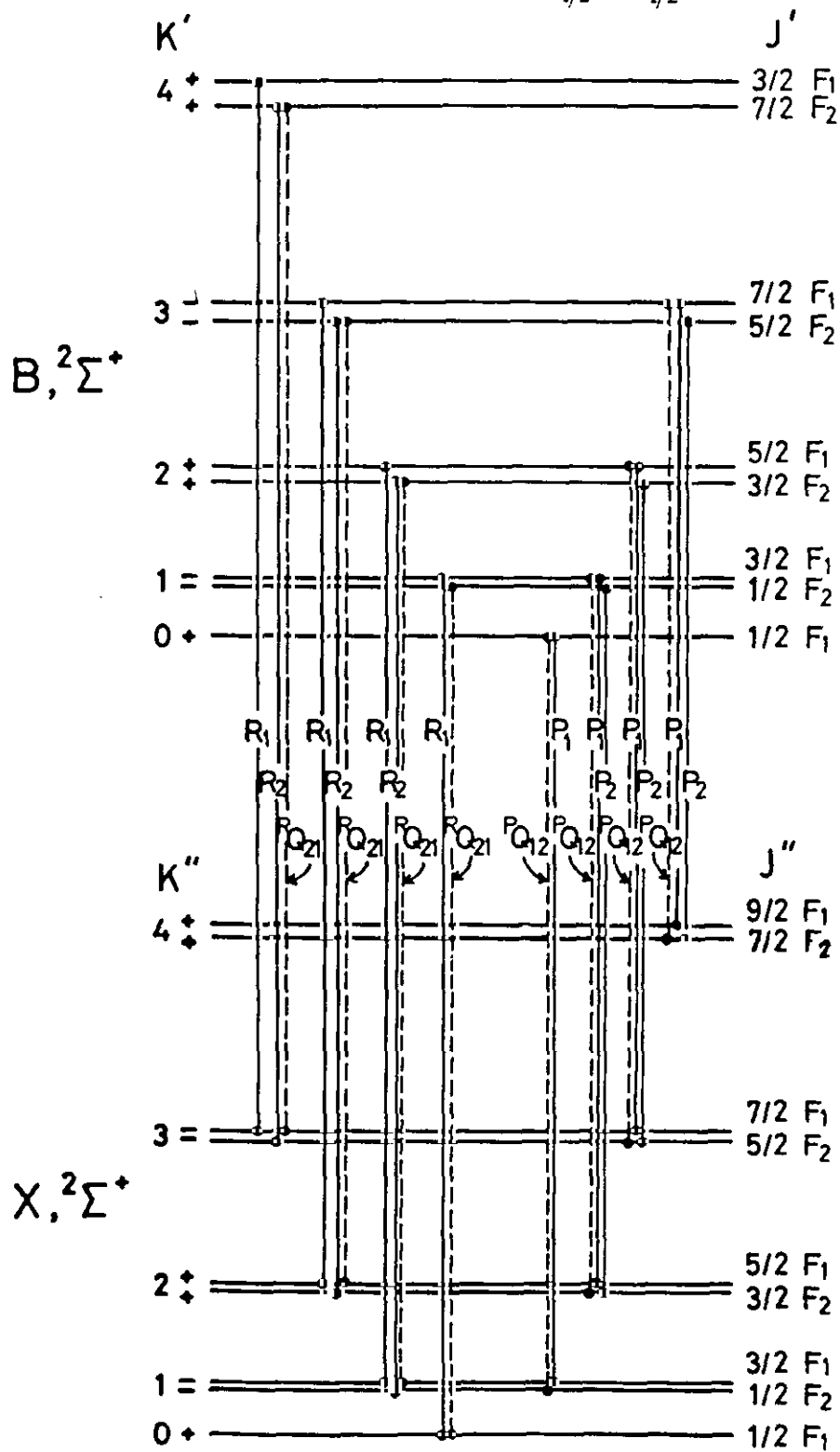
La reglas de selección de dipolo eléctrico que se aplican en este caso son:

- (1)  $\Delta J = 0, \pm 1$  (excepto  $J=0 \rightarrow J=0$ )
- (2)  $+ \rightarrow -$
- (3)  $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$
- (4)  $\Delta S = 0$
- (5)  $\Delta K = 0, \pm 1$ , con  $\Delta K = 0$  prohibida en  ${}^2\Sigma_{1/2} - {}^2\Sigma_{1/2}$
- (6)  $\Delta v = 0, \pm 1$

las reglas (1) y (2) son de carácter general, mientras que las dos siguientes se aplican a los casos (a) y (b) de Hund y la (5) sólo al caso (b), siendo equivalente a las dos primeras.

De acuerdo con las reglas de selección vistas, en el programa se calculan las transiciones  $B, {}^2\Sigma_{1/2}(v', K', J') - X, {}^2\Sigma_{1/2}(v'', K'', J'')$  fijando primero  $\Delta v$ , a continuación,  $v'$  y por último variando el valor de  $K'$  desde el que se calculan las ramas  $\Delta K = \pm 1$ . Además, según (1), cada transición se desdobra en tres componentes tal y como se recoge en la figura AII.2, en la que se muestran los niveles de los dos estados electrónicos y las transiciones permitidas para los primeros niveles rotacionales de una banda  $v' - v''$  dada.

Figura AII.2.- Transiciones permitidas<sup>2</sup> en  ${}^2\Sigma_{1/2} - {}^2\Sigma_{1/2}$ .



<sup>2</sup> Adaptado de la referencia 78(b)

Es decir, fijados  $\Delta v$  y  $v'$ , para un determinado valor de  $K'$  hay seis tránsitos permitidos: tres con  $\Delta K = +1$ , ( $\Delta J = 0, +1, -1$ ) y otros tres con  $\Delta K = -1$ . Si se distinguen los términos con  $J = K + 1/2$  mediante el sufijo 1 y los de  $J = K - 1/2$  con 2, estos seis componentes se obtienen de las expresiones:

$$\begin{array}{lll}
 R_1(K) = v_0 + F'_1(K+1) - F''_1(K) & \Delta J = +1 & \Delta K = +1 \\
 R_2(K) = v_0 + F'_2(K+1) - F''_2(K) & \Delta J = +1 & \Delta K = +1 \\
 P_1(K) = v_0 + F'_1(K-1) - F''_1(K) & \Delta J = -1 & \Delta K = -1 \\
 P_2(K) = v_0 + F'_2(K-1) - F''_2(K) & \Delta J = -1 & \Delta K = -1 \\
 R_{Q_{21}}(K) = v_0 + F'_2(K+1) - F''_1(K) & \Delta J = 0 & \Delta K = +1 \\
 P_{Q_{12}}(K) = v_0 + F'_1(K-1) - F''_2(K) & \Delta J = 0 & \Delta K = -1
 \end{array}$$

siendo  $v_0$  una constante para cada banda  $v' - v''$  igual a

$$\begin{aligned}
 & \left[ T_e + \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 \right]_{B,^2\Sigma} - \\
 & - \left[ T_e + \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 \right]_{X,^2\Sigma}
 \end{aligned}$$

El programa calcula, a partir de las seis transiciones permitidas para cada  $K'$ , las longitudes de onda correspondientes.

### AII.3.3 Factores Hönl-London $^2\Sigma_{1/2} - ^2\Sigma_{1/2}$

Como se indicó en el apartado anterior, asociada a cada transición habrá un factor de intensidad relativa,  $I_{em}$  (ecuación [5]), que depende de las funciones de onda vibro-rotacionales y de la población de los niveles involucrados; distribución que en rotación sigue la ley de Maxwell-Boltzmann pero en vibración pueden proponerse otras que ajusten mejor los resultados experimentales.

De este modo, en la expresión [5] aplicada a la transición B - X, solo faltan por conocer los factores rotacionales o factores *Hönl-London*. Estos se expresan en función del número cuántico rotacional según las expresiones que se recogen en la tabla AII.1, dependiendo de la rama  $\Delta J$ .

**Tabla AII.1.- Factores Hönl-London para la transición  $^2\Sigma_{1/2} - ^2\Sigma_{1/2}$**

	# $S_{J'J''}^R$
$P_1(J'), P_2(J')$	$\frac{(2J'-1)(2J'+1)}{4J'}$
$Q_{12}(J'), Q_{21}(J')$	$\frac{2J'+1}{4J'(J'+1)}$
$R_1(J'), R_2(J')$	$\frac{(2J'+1)(2J'+3)}{4(J'+1)}$

# Referencia 169(b)

Así se calculan las intensidades relativas de cada una de las seis componentes para un valor de  $K'$  fijo.

## AII.4 BANDA MOLECULAR A, $^2\Pi_{1/2,3/2} - X, ^2\Sigma_{1/2}$

### AII.4.1 Niveles vibro-rotacionales y propiedades de simetría del estado $^2\Pi$

Así como el estado  $^2\Sigma_{1/2}$  pertenece al caso (b) de Hund en el acoplamiento de los momentos angulares; el  $^2\Pi$  puede venir descrito como caso (a) o (b) dependiendo de la importancia del desdoblamiento espín-orbital frente a la rotación de la molécula.

A diferencia del caso (b), en el caso (a) de Hund existe un momento angular electrónico  $\Omega$ ,  $\Omega = \Lambda+S, \Lambda+S-1, \dots, |\Lambda-S|$ , resultado del acoplamiento del momento angular orbital electrónico y de espín. Este momento angular electrónico forma con el

rotacional, el momento angular total,  $J$ . Luego, para cada valor de  $\Omega$  hay una serie de valores de  $J = \Omega, \Omega+1, \dots$

Para el estado  $^2\Pi$  se tienen  $\Omega = 3/2, 1/2$  y para cada uno:  $J^{3/2} = 3/2, 5/2, \dots$  y  $J^{1/2} = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$  niveles rotacionales que se muestran en la figura AII.3.

La diferencia entre los dos niveles con igual  $J$  depende de la constante de desdoblamiento espín-orbital,  $A$ . Si  $A > 0$  se habla de  $^2\Pi$  *regular* y la energía de los componentes  $1/2$  y  $3/2$  es tal que  $E_{1/2} < E_{3/2}$ ; mientras que para  $A < 0$  se denomina  $^2\Pi$  *invertido* y  $E_{1/2} > E_{3/2}$ .

Para el  $^2\Pi$ , este esquema de acoplamiento es válido siempre que la rotación molecular no sea importante, o lo que es lo mismo, siempre que quede bien definida la resultante  $\Omega$  y el desdoblamiento espín-orbital. Sin embargo, si la constante  $A$  no es grande, para valores de  $J$  altos, la velocidad de rotación puede llegar a valores comparables a la velocidad de precesión de  $S$  en torno a  $\Lambda$ . En este caso,  $S$  se desacopla del eje internuclear y forma con  $K$  (la resultante de  $\Lambda$  y  $R$ ) el momento angular total  $J$ , de acuerdo con el esquema del caso (*b*) de Hund. A este proceso se le denomina *desacoplamiento de espín*.

En las especies estudiadas, el estado  $^2\Pi$  queda bien descrito según el esquema de caso (*a*) de Hund; ya que experimentalmente se observa un desdoblamiento espín-orbital importante en este estado, caracterizado por las constantes  $A$  que aparecen en las tablas 3.6, 3.7 y 3.10.

En la descripción de los dos casos (a) y (b) de Hund, se ha omitido la interacción entre el momento orbital electrónico y la rotación de la molécula. Para velocidades de rotación altas, esta interacción produce un desdoblamiento de cada componente J en los estados electrónicos con  $\Lambda \neq 0$ , que permanecen degenerados cuando J es pequeño. Este desdoblamiento depende de la constante de desdoblamiento lambda, p, y es función de J.

En el estado  ${}^2\Pi$  el desdoblamiento es proporcional a J para el componente  ${}^2\Pi_{1/2}$  y proporcional a  $J^3$  para el otro componente:  ${}^2\Pi_{3/2}$ . Además, este desdoblamiento es tanto mayor cuanto mas cercanos en energía estén otros estados electrónicos; situación que se da en las especies estudiadas al ir pasando del CaCl, al CaBr y al CaI.

Los **términos rotacionales** que se tienen para el  ${}^2\Pi$  son cuatro en total, para un valor de J dado, debido al desdoblamiento espín-orbital y al desdoblamiento  $\Lambda$ . En el programa de simulación se utilizan las siguientes expresiones para cada una de las componentes<sup>126,170</sup>:

$$\begin{aligned}
 F_1 &= \nu_0 - \text{HSO} + 1/2 \cdot p \cdot (J) && {}^2\Pi_{1/2} \\
 F_1 &= \nu_0 - \text{HSO} - 1/2 \cdot p \cdot (J) && {}^2\Pi_{1/2} \\
 F_2 &= \nu_0 + \text{HSO} + \Phi(p, A_v, q, J) && {}^2\Pi_{3/2} \\
 F_2 &= \nu_0 + \text{HSO} - \Phi(p, A_v, q, J) && {}^2\Pi_{3/2}
 \end{aligned}
 \tag{14}$$

El primer sumando es común para las cuatro componentes y se debe a la contribución de la energía electrónica y vibracional (aunque el valor de esta última difiere según se trate de las componentes  ${}^2\Pi_{1/2}$  o  ${}^2\Pi_{3/2}$ ). El término HSO corresponde al desdoblamiento espín-orbital y tiene la expresión:

$$\text{HSO} = \frac{1}{2} \left[ (A - 2B)^2 + (4X \cdot B - \gamma_e/2)^2 \right]^{1/2} \begin{cases} A = A_v - 2 \cdot AD \cdot X \\ B = B_v - 2 \cdot D_v \cdot X \\ X = (J + 1/2)(J + 1/2) - 1 \end{cases}$$

donde  $A_v = A + \alpha_A \left( v' + \frac{1}{2} \right)$ ,  $AD$  y  $\gamma_e$  son constantes espectroscópicas

El desdoblamiento lambda, tercera contribución en las expresiones [14], es diferente para cada componente, para el  ${}^2\Pi_{1/2}$  se trata del producto de la constante de desdoblamiento,  $p$ , por  $1/2$  de  $J$ ; mientras que para  ${}^2\Pi_{3/2}$  es una función  $\Phi$  mas compleja<sup>126,170</sup>:

$$\Phi = \frac{\frac{p}{Y} + 2q}{2 \cdot Y} (J - 1/2)(J + 1/2)(J + 3/2) \begin{cases} Y = \frac{A_v}{B_v} \\ p, q \text{ ctes. de desdoblamiento} \end{cases}$$

Finalmente, en cuanto a las **propiedades de simetría** del estado  ${}^2\Pi_{1/2,3/2}$ , cada nivel de  $J$  doblemente degenerado en ausencia de rotación (desdoblamiento  $\Lambda$ ) posee una componente negativa y otra positiva. Estas componentes se alternan en energía para los sucesivos  $J$ , tal y como se observa en la figura AII.4.

#### AII.4.2 Reglas de selección ${}^2\Pi_{1/2,3/2} \rightarrow {}^2\Sigma_{1/2}$

Los términos del otro estado electrónico implicado en esta transición electrónica, el  ${}^2\Sigma_{1/2}$ , se han obtenido en el apartado anterior; así que para establecer las transiciones vibro-rotacionales entre ambos es necesario conocer las reglas de selección que deben aplicarse en este caso:  ${}^2\Pi_{1/2,3/2}(a) \rightarrow {}^2\Sigma_{1/2}(b)$ . Esta son las siguientes:

- (1)  $\Delta J = 0, \pm 1$  (excepto  $J = 0 \rightarrow J = 0$ )
- (2)  $\Delta S = 0$
- (3)  $+ \leftrightarrow -$

Cada banda  $v'-v''$  queda dividida en dos, separadas por el desdoblamiento espín-orbital  ${}^2\Pi_{1/2}-{}^2\Sigma_{1/2}$  y  ${}^2\Pi_{3/2}-{}^2\Sigma_{1/2}$  y cada una posee seis componentes. Las que pertenecen a  ${}^2\Pi_{1/2}-{}^2\Sigma_{1/2}$  se designan  $P_1$ ,  $Q_1$ ,  $R_1$  y  $P_{12}$ ,  $Q_{12}$ ,  $R_{12}$ , según estén involucrados los términos  $F_1$  o  $F_2$  en los estados electrónicos de partida y final. Análogamente ocurre con la otra subbanda.

En la figura AII.4 se muestra el diagrama de las transiciones permitidas; a continuación, se dan las expresiones de cada una de las seis componentes correspondientes a la subbanda  ${}^2\Pi_{1/2}-{}^2\Sigma_{1/2}$ :

$$P_1(J) = v_0^{(1/2)} + F_1'(J-1) - F_1''(J) \quad \Delta J = -1$$

$$Q_1(J) = v_0^{(1/2)} + F_1'(J) - F_1''(J) \quad \Delta J = 0$$

$$R_1(J) = v_0^{(1/2)} + F_1'(J+1) - F_1''(J) \quad \Delta J = +1$$

$$P_{12}(J) = v_0^{(1/2)} + F_1'(J+1) - F_2''(J) \quad \Delta J = -1$$

$$Q_{12}(J) = v_0^{(1/2)} + F_1'(J) - F_2''(J) \quad \Delta J = 0$$

$$R_{12}(J) = v_0^{(1/2)} + F_1'(J+1) - F_2''(J) \quad \Delta J = +1$$

Las otras seis componentes de  ${}^2\Pi_{3/2}-{}^2\Sigma_{1/2}$  poseen expresiones análogas, pero intercambiando  $F_1$  por  $F_2$  y viceversa, y  $v_0^{(1/2)}$  por  $v_0^{(3/2)}$ . En estas expresiones  $v_0^{(i)}$  es igual a:

$$\left[ T_e + \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 \right]_{A, {}^2\Pi_1} - \left[ T_e + \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 \right]_{X, {}^2\Sigma}$$

Luego, para la banda A-X, a cada valor de  $J'$  le corresponden doce componentes con diferentes longitudes de onda,  $\lambda_i$ , tal y como se calculan en el programa de simulación.

**AII.4.3 Factores Hönl-London  ${}^2\Pi_{1/2,3/2} \rightarrow {}^2\Sigma_{1/2}$** 

De nuevo, para cada una de las doce componentes habrá un factor de intensidad relativa que englobará: la abundancia isotópica y el factor de Frank-Condon, comunes para las doce componentes; el factor de población vibracional y rotacional, ligeramente diferente para cada subestado  $\Omega$ ; y un factor rotacional diferente para cada una de las doce componentes, factores *Hönl-London* que se listan en la tabla AII.2.

Así, en el programa se generan las intensidades de las doce componentes con diferente  $\lambda$ , para cada valor de  $J$ .

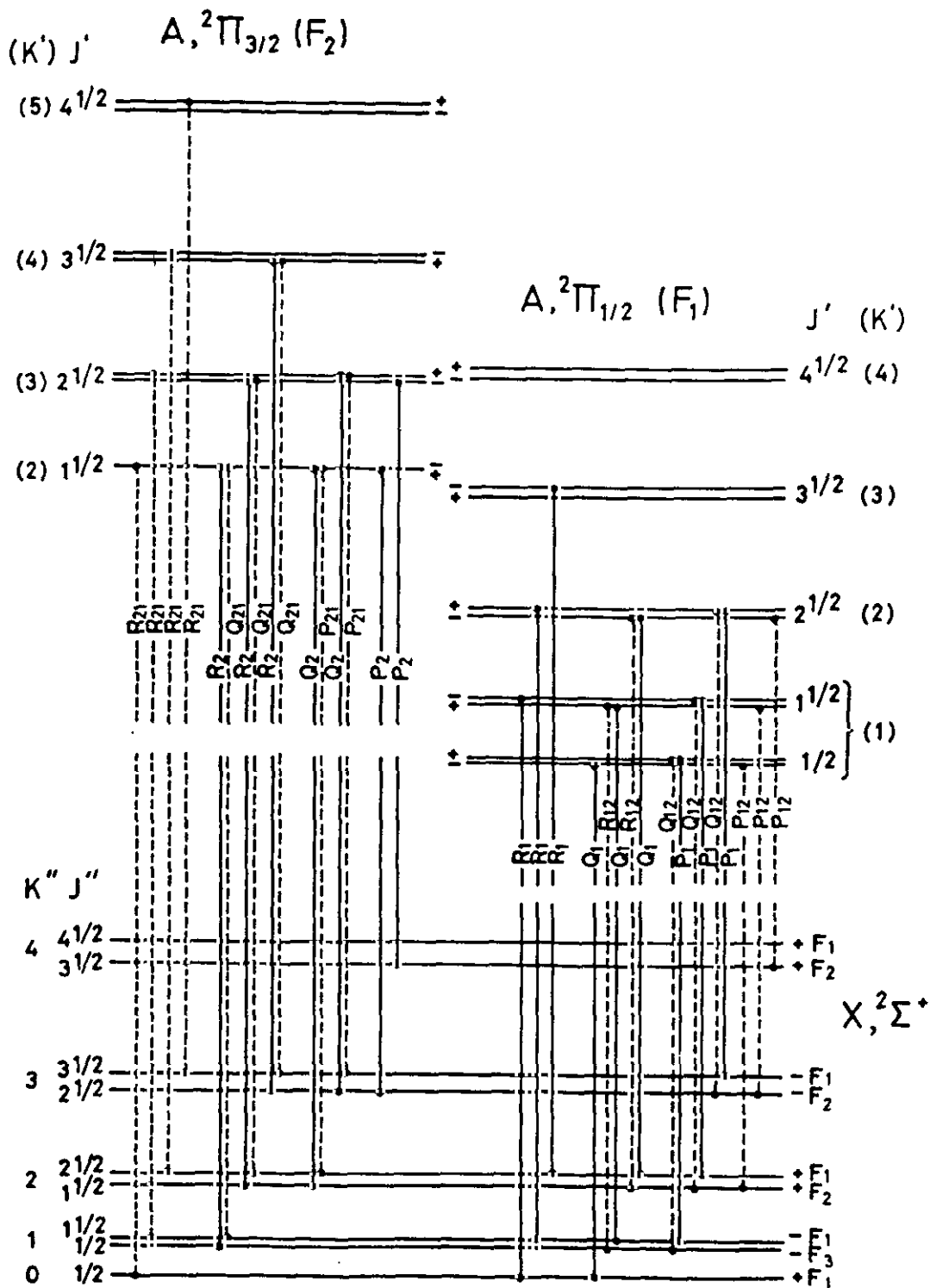
Tabla AII.2.- Factores Hönl-London para la transición  ${}^2\Pi_{1/2,3/2} - {}^2\Sigma_{1/2}$

	# $S_{J''}^R$
$P_1(J+1)$	$(2J+1)^2 + (2J+1)X^{-1}(4J^2 + 4J - 7 + 2Y) / 32(J+1)$
$Q_1(J)$	$(2J+1)^2 \left[ (4J^2 + 4J - 1) + X^{-1}(8J^3 + 12J^2 - 2J - 7 + 2Y) \right] / 32J(J+1)$
$R_1(J-1)$	$(2J+1)^2 + (2J+1)X^{-1}(4J^2 + 4J + 1 - 2Y) / 32(J+1)$
$P_{21}(J)$	$(2J+1)^2 - (2J+1)X^{-1}(4J^2 + 4J - 7 + 2Y) / 32(J+1)$
$Q_{21}(J)$	$(2J+1) \left[ (4J^2 + 4J - 1) - X^{-1}(8J^3 + 12J^2 - 2J - 7 + 2Y) \right] / 32J(J+1)$
$R_{21}(J-1)$	$(2J+1)^2 - (2J+1)X^{-1}(4J^2 + 4J + 1 - 2Y) / 32J$
$P_{12}(J+1)$	$(2J+1)^2 - (2J+1)X^{-1}(4J^2 + 4J + 1 - 2Y) / 32(J+1)$
$Q_{12}(J)$	$(2J+1) \left[ (4J^2 + 4J - 1) - X^{-1}(8J^3 + 12J^2 - 2J + 1 + 2Y) \right] / 32J(J+1)$
$R_{12}(J-1)$	$(2J+1)^2 - (2J+1)X^{-1}(4J^2 + 4J - 7 + 2Y) / 32J$
$P_2(J+1)$	$(2J+1)^2 + (2J+1)X^{-1}(4J^2 + 4J + 1 - 2Y) / 32(J+1)$
$Q_2(J)$	$(2J+1) \left[ (4J^2 + 4J - 1) + X^{-1}(8J^3 + 12J^2 - 2J + 1 - 2Y) \right] / 32J(J+1)$
$R_2(J-1)$	$(2J+1)^2 + (2J+1)X^{-1}(4J^2 + 4J - 7 + 2Y) / 32J$

donde  $X = \left[ 4 \left( J - \frac{1}{2} \right) \left( J + \frac{3}{2} \right) + (Y - 2)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$

# Referencia 171

Figura AII.4. - Diagrama de niveles y transits permitidos<sup>5</sup> en  ${}^2\Pi_{1/2,3/2} - {}^2\Sigma_{1/2}$ .



<sup>5</sup> Adaptado de la referencia 78(b)

## AII.5 ESPECTRO SIMULADO

Una vez calculadas todas las transiciones  $v', J' \rightarrow v'', J''$  con  $\Delta v = 0, \pm 1$  (donde  $v', v''$  varían entre 0 y 20 aproximadamente, y para cada  $v'$ , el valor de  $J'$  o  $K'$  varía entre 0 y 250) de cada banda electrónica, se construye el espectro. Para ello, se obtienen las longitudes de onda,  $\lambda$ , y las intensidades relativas  $I(\lambda)$ , sumando las contribuciones de las diferentes componentes que tengan igual  $\lambda$ .

Con objeto de reproducir el espectro medido experimentalmente, el simulado se convoluciona con la resolución espectral. Así, la intensidad de emisión con longitud de onda  $\lambda_i$  será:

$$I(\lambda_i) = \int_{\lambda_i - M}^{\lambda_i + M} I(\lambda_j) \cdot \exp - \left[ \frac{(\lambda_i - \lambda_j)^2}{FWHM^2} \right] d\lambda_j$$

donde se convoluciona la intensidad con una función gaussiana centrada en la longitud de onda  $\lambda_i$  y de anchura igual a la resolución del espectro experimental, FWHM. El parámetro  $M$  depende de la resolución y el número de puntos por longitud de onda que calcula el programa.

Mediante un proceso de "prueba y error" se lleva a cabo la simulación del espectro de emisión, ajustando las poblaciones vibracionales y rotacionales de los estados electrónicos de partida: el A,  $^2\Pi_{1/2,3/2}$  y el B,  $^2\Sigma_{1/2}$ , para minimizar la desviación entre el espectro calculado y el experimental.

Finalmente, las simulaciones de los espectros de quimiluminiscencia de las especies CaBr, CaCl y CaI, se han mostrado en las figuras 3.14 (a), (b) y 3.38 respectivamente, del capítulo de resultados y análisis.

**APENDICE III:  
PUBLICACIONES  
RELACIONADAS CON EL  
PRESENTE TRABAJO**

- *Reaction cross-section and product polarization in the  $\text{Ca}(^1D_2) + \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}(A,B) + \text{H}$  reaction.* Publicado en la revista *Chemical Physics*, volumen 195, págs. 235-242, año 1995.
- *High sensitivity in reaction cross-section measurements by optical methods: The  $\text{Ca}(^1D_2) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CaOH}^* + \text{C}_2\text{H}_5$  reaction.* Publicado en la revista *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, volumen 24, págs. 3731-3732, año 1994.
- *Influence of the radical size on the  $\text{Ca}^* + \text{ROH} \rightarrow \text{CaOH}^* + \text{R}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$  and  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ) reaction cross section.* Publicado en la revista *Chemical Physics Letters*, volumen 230, págs. 525-529, año 1994.
- *Estudio por haces moleculares del efecto radical en la dinámica de las reacciones químicas  $\text{Ca}^* + \text{ROH}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$  and  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ).* Publicado en la revista *Anales de Química*, volumen 91, págs. 19-25, año 1995.
- *Reaction dynamics of the  $\text{Ca}(^1D_2, ^3P_J) + \text{RI} \rightarrow \text{CaI}^* + \text{R}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$  and  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ) system.* Publicado en la revista *Chemical Physics*, volumen 00, págs. 000-000, año 1996.

## **BIBLIOGRAFIA**

1. (a) R. D. Levine and R. B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics*, Claredon Press, Oxford (1974) (b) R. D. Levine and R. B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*, Oxford (1987)
2. R. B. Bernstein, *Atom-Molecule Collision Theory. A Guide for the Experimentalist*, Plenum, Nueva York (1979)
3. A. González Ureña, *Cinética y Dinámica Molecular de las Reacciones Químicas Elementales*, Eudema, Madrid (1991)
4. W. H. Miller, *Dynamics of Molecular Collisions*, Plenum, Nueva York (1976)
5. G. Scoles, *Atomic and Molecular Beam Methods*, vol. I, Oxford University Press (1988)
6. M. A. D. Fluendy y K. P. Lawley, *Chemical Applications of Molecular Beam Scattering*, Chapman and Hall, Londres (1973)
7. R. B. Bernstein, *Chemical Dynamics via Molecular Beams and Laser Techniques*, Claredon, Oxford (1982)
8. A. González Ureña, E. Verdasco, L. Bañares, M. Menéndez, *Dinámica de las reacciones químicas por haces moleculares*. Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, **84**, 363 (1990)
9. A. González Ureña, *An. Quím.*, **89**, 562 (1993)
10. R. L. Dunoyer, *Comptes. Rend.*, 152, 594 (1911)
11. (a) O. Stern, *Z. Physik*, **7**, 249 (1921) (b) W. Gerlach und O. Stern, *Z. Physik*, **8**, 110, **9**, 342 (1922)
12. (a) H. Bentler and M. Polanyi, *Z. Phys. Chem.*, **B1**, 3 (1928) (b) M. Polanyi, *Atomic Reactions*, Williams and Northgate, Londres (1932)
13. E. H. Taylor and S. Datz, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1711 (1955)

14. D. R. Herschbach, *Advan. Chem. Phys.*, **10**, 319 (1966)
15. Y. T. Lee, J. D. McDonald, P. R. Le Breton and D. R. Herschbach, *Rev. Sci. Instr.*, **40**, 1402 (1969)
16. W. B. Miller, S. A. Safron and D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.*, **56**, 3581 (1972)
17. J. C. Polanyi and J. L. Schreiber, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **55**, 389 (1973)
18. F. J. Aoiz, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid (1981)
19. V. J. Herrero, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid (1982)
20. V. Sáez Rábanos, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid (1983)
21. L. Bañares Morcillo, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid (1990)
22. A. González Ureña, V. J. Herrero and F. J. Aoiz, *Chem. Phys.*, **44**, 81 (1979)
23. (a) F. J. Aoiz, V. J. Herrero and A. González Ureña, *Chem. Phys. Lett.*, **74**, 398 (1980) (b) *ibid. Chem. Phys.*, **59**, 61 (1981)
24. (a) V. J. Herrero, F. L. Tabares, V. Sáez Rábanos, F. J. Aoiz and A. González Ureña, *Mol. Phys.*, **44**, 1239 (1981) (b) V. J. Herrero, V. Sáez Rábanos and A. González Ureña, *Mol. Phys.*, **47**, 725 (1982)
25. (a) V. Sáez Rábanos, E. Verdasco, A. Segura and A. González Ureña, *Mol. Phys.*, **50**, 825 (1983) (b) V. Sáez Rábanos, E. Verdasco, V. J. Herrero and A. González Ureña, *J. Chem. Phys.*, **81**, 5725 (1984) (c) V. J. Herrero, V. Sáez Rábanos and A. González Ureña, *J. Chem. Phys.*, **88**, 2399 (1984)
26. (a) V. Sáez Rábanos, F. J. Aoiz, V. J. Herrero, E. Verdasco and A. González Ureña, *Mol. Phys.*, **59**, 707 (1987) (b) E. Verdasco, V. Sáez Rábanos, F. J. Aoiz and A. González Ureña, *Mol. Phys.*, **62**, 1207 (1987)

27. A. González Ureña, *Selectivity in Chemical Reactions*, editado por J. C. Whitehead, Kluwer Academic Publisher, Londres (1988)
28. (a) L. Bañares and A. González Ureña, *J. Chem. Phys.*, **93**, 6473 (1990) (c) L. Bañares, A. Aguilar and A. González Ureña, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 2063 (1990) (c) *ibid. An. Fisica*, **86**, 140 (1990)
29. *Physics Today*, **11** (1980). Edición dedicada a *Laser Chemistry*
30. (a) A. Steinfield and M. S. Wrighton (eds.), *The Laser Revolution in Energy Related Chemistry*, M. I. T. Press, Cambridge (1976) (b) T. F. George (ed.) *Theoretical aspects of Laser radiation and its interaction with atomic and molecular systems*, Universidad de Rochester, Nueva York (1976)
31. W. Demtroeder, *Laser Spectroscopy. Basic concepts and instrumentation*, Springer-Verlag, Berlín (1982)
32. L. Bañares and A. González Ureña, *Chem. Phys. Lett.*, **176**, 178 (1991)
33. Z. Karny and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **68**, 3360 (1978)
34. A. Gupta, D. S. Perry and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **72**, 6250 (1980)
35. C. T. Rettner and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **77**, 2416 (1982)
36. R. N. Zare, P. J. Dagdigian, *Science*, **185**, 739 (1974)
37. J. L. Kinsey, *J. Chem. Phys.*, **66**, 2560 (1977)
38. E. J. Murphy, J. H. Brophy, G. S. Arnold, W. L. Dimpf and J. L. Kinsey, *J. Chem. Phys.*, **70**, 5910 (1979)
39. (a) L. Bañares, M. G. Velarde and A. González Ureña, *J. Chem. Phys.*, **95**, 5474 (1991) (b) L. Bañares, S. Skowronek, C. Perdiguero and A. González Ureña, *Laser. Chem.*, **12**, 33 (1992)

40. D. Neuhauser, R. S. Judson, D. J. Kouri, d. E. Adelman, N. E. Schaefer, D. A. V. Kliner and R. N. Zare, *Science*, **257**, 519 (1992)
41. D. P. Gerrity and J. J. Valentini, *J. Chem. Phys.*, **82**, 1323 (1985)
42. J. Castaño, S. Skowronek, M. Garay, B. Bescós, J. M. Orea, A. Laplaza, G. Tardajos and A. González Ureña, *Research activity using molecular beam and laser techniques. A progress report*. Enviado a publicar.
43. S. Skowronek, G. Morley and A. González Ureña, *An. Fisica*, **91**, 150 (1995)
44. (a) B. Bescós, J. Castaño and A. González Ureña, *Laser Chem.*, **16**, 75 (1995) (b) B. Bescós and A. González Ureña, *J. Laser Appl.*, **7**, 47 (1995)
45. B. Bescós, G. Morley and A. González Ureña, *Chem. Phys. Lett.*, **244**, 407 (1995)
46. (a) G. W. Flynn and R. E. Weston, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **37**, 551 (1986) (b) G. W. Flynn, *Science*, **246**, 1009 (1989)
47. (a) K. Kleinermanns and J. Wolfrum, *J. Chem. Phys.*, **80**, 1446 (1984) (b) J. Wolfrum, *J. Chem. Phys.*, **90**, 375 (1984)
48. J. P. Simons, *J. Chem. Phys.*, **88**, 1287 (1984)
49. H. J. Krautwald, L. Scheider, K. H. Welge and M. N. R. Ashfold, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **82**, 99 (1986)
50. D. W. Chandler and P. L. Houston, *J. Chem. Phys.*, **87**, 1445 (1987)
51. *Dynamics at the Gas Solid Surface*, Faraday Discussion no. 96 (1993)
52. (a) T. J. Chuang, *Surface Science Reports*, **3**, 1 (1983) (b) *ibid.*, *Surface Science*, **178**, 763 (1986)

53. J. Castaño, B. Heeg, B. Bescós, V. Zapata and A. González Ureña, *Faraday Discuss.. Chem. Soc.*, **96**, 227 (1993)
54. J. Castaño and A. González Ureña, *Laser Chem.*, **14**, 201 (1994)
55. (a) J. Castaño, V. Zapata, G. Makarov and A. González Ureña, *J. Chin. Chem. Soc.*, **42**, 393 (1995) (b) *ibid.*, *J. Phys. Chem.*, **99**, 13659 (1995)
56. (a) N. F. Scherer, C. Sipes, R. B. Bernstein and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, **92**, 5239 (1990) (b) L. R. Khundar and A. H. Zewail, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **41**, 15 (1990)
57. A. H. Zewail, *Science*, **242**, 1645 (1988)
58. L. E. Wilson, S. N. Suchard and J. I. Steinfeld (eds.), *Electronic transition laser*, M. I. T. Press, Cambridge (1977)
59. M. J. Cormier, D. H. Hercules and J. Lee (eds.), *Chemiluminescence and Bioluminescence*, Plenum Press, Nueva York (1973)
60. G. D. Mendenhall, *Analytical applications of Chemiluminescence*, *Angew. Chem. (ed. int.)* **16**, 225 (1977)
61. M. Menzinger, *Electronic Chemiluminescence in gases*, en *Potential Energy Surfaces*, editado por K. P. Lawley, John Wiley and Sons Ltd. (1980)
62. M. Menzinger, *Gas-phase chemiluminescence and chemi-ionization*, editado por A. Fontijn, Elsevier Science Publishers B. V. (1985)
63. J. Verdasco Costales, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid (1989)
64. M. Menéndez Carbajosa, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid (1992)

65. E. Verdasco, V. Sáez Rábanos and A. González Ureña, *Laser Chem.*, **10**, 51 (1989)
66. E. Verdasco, M. Menéndez, M. Garay and A. González Ureña, O. Benoist d'Azy, F. J. Poblete and G. Taïeb, *Laser Chem.*, **123**, 123 (1992)
67. M. Menéndez, M. Garay, J. E. Verdasco and A. González Ureña, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 1493 (1993)
68. E. Verdasco, V. Sáez Rábanos and A. González Ureña, *Laser Chem.*, **10**, 51 (1989)
69. (a) E. Verdasco and A. González Ureña, *J. Chem. Phys.*, **93**, 428 (1990) (b) E. Verdasco and A. González Ureña, *Chem. Phys. Lett.*, **168**, 551 (1990) (c) E. Verdasco and A. González Ureña, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 1017 (1990)
70. M. Menéndez, M. Garay, E. Verdasco and A. González Ureña, *An. Física*, **90**, 123 (1994)
71. E. Verdasco, V. Sáez, Rábanos, H. H. Telle and A. González Ureña, *Laser Chem.*, **10**, 239 (1990)
72. M. Garay, M. Menéndez, E. Verdasco and A. González Ureña, *J. Phys. Chem.*, **97**, 5836 (1993)
73. (a) B. Soep and S. Abbès, A. Keller and J. P. Visticot, *J. Chem. Phys.*, **96**, 440 (1992) (b) B. Soep, C. J. Whitham, A. Keller and J. V. Visticot, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **91**, 191 (1991)
74. (a) N. Furio, M. L. Campbell and J. P. Dagdigian, *J. Chem. Phys.*, **84**, 4332 (1986) (b) H. J. Yuh, P. J. Dagdigian, *J. Chem. Phys.*, **81**, 2375 (1984)
75. F. Beitia, F. Castaño and M. N. Sánchez Rayo, S. C. Husain and L. Santos, *Zeit. Phys. Chem.*, **171**, 137 (1991)

76. (a) P. J. Dagdigian, H. W. Cruse and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **60**, 2330 (1974)  
(b) L. E. Berg, P. Royen and P. Weijnitz, *Molec. Phys.*, **69**, 385 (1990)
77. S. Rice, H. Martin and R. W. Field, *J. Chem. Phys.*, **82**, 5023 (1985)
78. (a) K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York (1979) (b) G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. Volume I - Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, Florida (1989)
79. D. L. Hildebrand, *J. Chem. Phys.*, **66**, 3526 (1977)
80. M. Menzinger, *Can. J. Chem.*, **52**, 1688 (1974)
81. M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald, and A. N. Syverud, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Suppl. No. 1, **14** (1985)
82. S. M. Lin, C. A. Mims and R. R. Herm, *J. Chem. Phys.*, **77**, 569 (1973)
83. G. Z. He, J. Wang, R. S. Tse and N. Q. Lou, *Can. J. Chem.*, **66**, 1936 (1988)
84. M. L. Campbell, N. Furio and P. J. Dagdigian, *Laser Chem.*, **6**, 391 (1986)
85. D. E. Reisner, P. F. Bernath and R. W. Field, *J. Mol. Spectrosc.*, **89**, 107 (1981)
86. F. Keijzer, J. Bulthuis, L. C. De Winter, E. H. Van Kleef and S. Stolte, *J. Molec. Spectrosc.*, **169**, 511 (1995)
87. E. Casero-Junquera, R. Lawruszcuk, J. Rostas and G. Taieb, *Chem. Phys. Letters*, **225**, 76 (1994)
88. M. D. Oberlander, R. P. Kampf and J. M. Parson, *Chem. Phys. Letters*, **176**, 385 (1991)
89. B. S. Cheong and J. M. Parson, *J. Chem. Phys.*, **100**, 2637 (1994)

90. C. R. Brazier, L. C. Elligboe, S. Kinsey-Nielsen and P. F. Bernath, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2126 (1986)
91. (a) H. F. Davis, A. G. Suits and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, **98**, 173 (1993) (b) J. M. Mestdagh, C. Alcaraz, J. Berlande, J. Curvellier, T. Gustavsson, P. Meynadier, P de Pujo, O. Submintier and J. P. Visticot, *Laser Chem.*, **10**, 389 (1984)
92. P. Pujo, O. Suble<sup>1</sup>montier, J. P. Visticot, J. Berlande, J. Cuvellier, C. Alcaraz, T. Gustavsson, J. M. Mestdagh and P. Meynadier, *J. Chem. Phys.*, **99**, 2533 (1993)
93. J. H. Moore, C. C. Davies y M. A. Coplan, *Building Scientific Apparatus*, Addison-Wesley, Londres (1989)
94. H. Pauly y J. P. Toennies, *Adv. Atom. Molec. Phys.*, **1**, 195 (1965)
95. J. B. Anderson, R. P. Andres y J. B. Fenn, *Adv. Chem. Phys.*, **10**, 275 (1966)
96. N. Abuaf, J. B. Anderson, R. P. Andres, J. B. Fenn y D. R. Miller, *Rarefied Gas Dynamics*, vol. II, Academic Press, New York (1967)
97. N. Abuaf, J. B. Anderson, R. P. Andres, J. B. Fenn y D. G. H. Marsden, *Science*, **155**, 977 (1967)
98. J. B. Anderson y J. B. Fenn, *J. Phys. Chem.*, **8**, 780 (1965)
99. *Handbook of Chemistry and Physics*, 74th edition, D. R. Lide, CRC Press, Boca-Raton, Florida, USA (1993-94)
100. (a) K. Fukuda y K. Ueda, *J. Phys. Chem.*, **86**, 676 (1982) (b) C. W. Bauschlichev Jr., S. R. Langhoff y R. L. Haffe, *J. Phys. B*, **L427**, 17 (1984) (c) D. Husain y G. Roberts, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **82**, 1921 (1986)
101. C. E. Moore, *Atomic Energy Levels Vol. I*, Circular of the National Bureau of Standards 467, U. S. Department of Commerce (1979)

102. R. S. Longhurst, *Geometrical and Physics Optics*, Longman, 3<sup>rd</sup> ed., New York (1973)
103. *Photomultipliers Tubes*, editado por Hamamatsu, Japón (1989)
104. Manual de instrucciones, editado por E. G. & G. Princeton Research, New Jersey (1990)
105. M. Zucrow and J. Hoffman, *Gas Dynamics*, vols. I and II, Wiley, New York (1976)
106. V. J. Herrero, *Tesina de Licenciatura*, Universidad Complutense de Madrid (1978)
107. D. H. Levy, L. Whaton and R. E. Smalley, *Laser Spectroscopy in supersonic jets. Chemical and Biochemical applications of Lasers*, editor C. B. Moore.
108. J. Dubrin, *MTB International Review of Science Physical Chemistry Ser. 1, vol. 9, p. 213*, editor J. C. Polanyi, Butterworth, Oxford (1972)
109. J. B. Anderson, R. P. Andres and J. B. Fenn, *Adv. Chem. Phys.*, **10**, 275 (1966)
110. H. E. Litvak, *Ph. D. Thesis*, University of Wisconsin, Madison (1974)
111. M. E. Gersh, *Ph. D. Thesis*, University of Wisconsin, Madison (1971)
112. H. F. Pang, *Ph. D. Thesis*, Texas University, Austin (1978)
113. (a) H. E. Litvak, A. González Ureña and R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **61**, 738 (1974) (b) *ibid.* **61**, 4091 (1974)
114. M. M. Oprysko, *Ph. D. Thesis*, Columbia University, New York (1983)
115. M. Garay Salazar, *Tesina de Licenciatura*, Universidad Complutense de Madrid (1992)

116. A. González Ureña, E. Verdasco Costales, y V. Sáez Rábanos, *Meas. Sci. Technol.*, **1**, 250 (1990)
117. P. J. Dagdigian, *Chem. Phys. Letters*, **55**, 239 (1978)
118. P. J. Dagdigian, H. W. Cruse and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **62**, 1824 (1975)
119. K. Tabayashi and K. Shobatake, *J. Chem. Phys.*, **84**, 4919 (1986)
120. J. R. Taylor, *An introduction to error analysis*, University Science Books, California (1982)
121. (a) P. J. Dagdigian, *Chem. Phys. Letters*, **55**, 239 (1978) (b) J. A. Irvin and P. J. Dagdigian, *J. Chem. Phys.*, **74**, 6178 (1981)
122. M. Menéndez, M. Garay, J. E. Verdasco and A. González Ureña, *J. Chem. Phys.*, **100**, 756 (1994)
123. M. Menéndez, M. Garay, E. Verdasco and A. González Ureña, *J. Chem. Phys.*, **99**, 2760 (1993)
124. P. J. Dagdigian, H. W. Cruse and R. N. Zare, *Chem. Phys.*, **15**, 249 (1976)
125. P. F. Bernath and R. W. Field and B. Pinchemel, Y. Lefebvre and J. Schamps, *J. Mol. Spectrosc.*, **88**, 175 (1981)
126. L. E. Berg, L. Klynning and H. Martin, *Phys. Scr.*, **21**, 173 (1980)
127. C. D. Jonah, R. N. Zare and Ch. Ottinger, *J. Chem. Phys.*, **56**, 263 (1972)
128. M. G. Prisant, C. T. Rettner and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **75**, 2222 (1985)
129. M. S. de Vries, G. W. Tyndall, C. L. Cobb and R. M. Martin, *J. Chem. Phys.*, **84**, 3753 (1985)
130. R. N. Zare, *Angular Momentum*, Wiley, New York (1987)

131. K. Johnson, R. Pease and J. P. Simons, *Mol. Phys.*, **52**, 955 (1984)
132. R. Levine and R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **56**, 2281 (1972)
133. A. González Ureña, *Adv. Chem. Phys.*, **66**, 213 (1987)
134. P. K. H. Lau and D. L. Hildebrand, *J. Chem. Phys.*, **96**, 3830 (1992)
135. V. P. Kolesov, *Russ. Chem. Rev.*, **47**, 599 (1978)
136. V. P. Kolesov and T. S. Papina, *Russ. Chem. Rev.*, **52**, 425 (1983)
137. R. W. P. White, D. J. Smith and R. Grice, comunicación al congreso: *Orientation and Polarization Effects in Chemical Reaction Dynamics*, Assisi, Perugia, 20-25 Noviembre, Italia.
138. R. C. Hilborn, Z. Qingshi and D. O. Harris, *J. Molec. Spectrosc.*, **97**, 73 (1983)
139. P. F. Bernath and S. Kinsey-Nielsen, *Chem. Phys. Letters*, **105**, 663 (1984)
140. E. Murad, *J. Chem. Phys.*, **75**, 4080 (1981)
141. Prof. U. Pilcher, Universidad de Manchester, comunicación privada [ $\Delta H^\circ(\text{CH}_3\text{OCa})$ ]
142. J. B. Pedley and E. M. Marshall, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **12**, 967 (1984)
143. D. R. Herschbach, *Adv. Chem. Phys.*, **10**, 319 (1966)
144. J. L. Magee, *J. Chem. Phys.*, **8**, 687 (1940)
145. (a) R. B. Bernstein and R. D. Levine, *Adv. Atom. Mol. Phys.*, **11**, 216 (1975) (b) A. Ben-Shaul, R. D. Levine and R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **61**, 4937 (1974) (c) U. Dimus, R. Kosloff, R. D. Levine and M. J. Berry, *Chem. Phys. Lett.*, **34**, 199 (1975)
146. A. Ben-Shaul, *Chem. Phys.*, **22**, 241 (1977)

147. D. Herschbach, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **84**, 456 (1987)
148. I. Schecter, R. D. Levine and R. G. Gordon, *J. Phys. Chem.*, **95**, 8201 (1991)
149. (a) C. Noda and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **86**, 3968 (1987) (b) C. Noda, J. S. McKillop, M. A. Johnson, J. R. Waldeck and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **85**, 856 (1986)
150. M. G. Prisant, C. T. Rettner and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **75**, 2222 (1981)
151. K. Johnson, R. Pease and J. P. Simons, *Mol. Phys.*, **52**, 955 (1984)
152. (a) W. S. Hartree and J. P. Simons, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 11 (1990) (b) W. S. Hartree, J. P. Simons and A. González Ureña, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **86**, 17 (1990)
153. (a) D. K. Bondi, J. N. L. Connor, J. Manz and J. Römelt, *Mol. Phys.*, **50**, 467 (1983) (b) J. Manz and J. Römelt, *Chem. Phys.*, **79**, 197 (1983) (c) J. Manz, R. Meyer, E. Pollak and J. Römelt, *Chem. Phys. Lett.*, **93**, 184 (1982)
154. (a) A. Weaver, R. B. Metz, S. E. Bradforth and D. M. Neumark, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5558 (1988) (b) I. M. Waller, T. N. Kitsopoulos and D. M. Neumark, *J. Phys. Chem.*, **94**, 2240 (1990) (c) R. B. Metz, A. Weaver, S. E. Bradforth, T. N. Kitsopoulos and D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.*, **94**, 1377 (1990)
155. G. C. Schatz, D. Sokolowski and J. N. L. Connor, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **91**, 17 (1991)
156. (a) M. de Castro, R. Candori, F. Pirani and V. Aquilanti, M. Menéndez, M. Garay and A. González Ureña, enviado a publicar. (b) R. Candori, F. Pirani and V. Aquilanti, enviado a publicar.
157. M. H. Alexander and P. J. Dagdigian, *Chem. Phys.*, **33**, 13 (1978)
158. D. Danovich, Y. Apeloig and S. Shaik, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **3**, 321 (1993)

159. A. Modelli, F. Scagnolari, G. Distefano, D. Jones and M. Guerra, *J. Chem. Phys.*, **96**, 2061 (1992)
160. A. Kowalski and M. Menzinger, *J. Chem. Phys.*, **78**, 5612 (1983)
161. P. Kierzkowski, R. Lawruszuk, A. Kowalski, *Chem. Phys. Lett.*, **225**, 369 (1994)
162. (a) J. A. Coxon, M. Li and P. I. Presunka, *Mol. Phys.*, **76**, 1463 (1992) (b) R. C. Hilborn, Z. Qingshi and D. O. Harris, *J. Molec. Spectrosc.*, **97**, 73 (1984)
163. J. A. Irvin and P. J. Dagdigian, *J. Chem. Phys.*, **74**, 6178 (1981)
164. R. Schott, J. Schlütter, M. Olzmann and K. Kleinermanns, *J. Chem. Phys.*, **102**, 8371 (1995)
165. (a) S. E. Choi and R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **83**, 4463 (1985) (b) S. Stolte, K. K. Chakravorty, R. B. Bernstein and D. H. Parker, *Chem. Phys.*, **71**, 353 (1982)
166. C. Melton, *J. Chem. Phys.*, **57**, 4218 (1972)
167. F. Hund, *Z. Physik*, **42**, 93 (1927)
168. J. H. Van Vleck, *Physic. Rev.*, **33**, 467 (1929)
169. (a) R. S. Mulliken, *Rev. Mod. Phys.*, **3**, 89 (1931) (b) R. S. Mulliken, *Phys. Rev.*, **30**, 138 (1927)
170. K. L. Saenger, R. N. Zare and C. W. Mathews, *J. Molec. Spectrosc.*, **61**, 216 (1976)
171. L. T. Earls, *Phys. Rev.*, **48**, 423 (1935)