

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Física I



TESIS DOCTORAL

**Dinámica y estereodinámica de la fotodisociación de
moléculas y radicales por tomografía láser de imágenes de
iones**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Marta González González

Directores

Luis Bañares Morcillo

Luis Rubio Lago

Madrid, 2018

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Física I



**DINÁMICA Y ESTEREODINÁMICA
DE LA FOTODISOCIACIÓN DE
MOLÉCULAS Y RADICALES POR
TOMOGRFÍA LÁSER DE
IMÁGENES DE IONES**

TESIS DOCTORAL

MARTA GONZÁLEZ GONZÁLEZ

DIRECTORES:

DR. LUIS BAÑARES MORCILLO
DR. LUIS RUBIO LAGO

MADRID, 2016

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Física I



**DINÁMICA Y ESTEREODINÁMICA
DE LA FOTODISOCIACIÓN DE
MOLÉCULAS Y RADICALES POR
TOMOGRFÍA LÁSER DE
IMÁGENES DE IONES**

MEMORIA PRESENTADA POR
Marta González González
PARA OPTAR AL GRADO DE
Doctor en Ciencias Químicas

DIRECTORES:
Dr. Luis Bañares Morcillo
Dr. Luis Rubio Lago

MADRID, 2016

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Física I y en el Centro de Láseres Ultrarrápidos de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección de los Dres. Luis Rubio Lago y Luis Bañares Morcillo, Catedrático del Departamento de Química Física I.

A lo largo de estos años han sido muchas las personas que han colaborado en esta Tesis. Me gustaría agradecer, en primer lugar, a mis directores, Luis Rubio Lago y Luis Bañares Morcillo, el haberme dado la oportunidad de iniciarme en el mundo de la investigación, así como los conocimientos que me habéis aportado durante estos años de trabajo y enriquecimiento personal. Sin vuestra ayuda esta Tesis no habría sido posible.

Quiero agradecer de manera especial a Javi, mi compi de experimento, su apoyo y ayuda fundamental en los experimentos de esta Tesis, y a Mariu, por escucharme y darme los mejores consejos, no sólo en lo científico sino en lo personal. Vuestra amistad durante estos años ha hecho mucho más fácil el día a día.

A los Dres. Rebeca de Nalda, Vincent Lorient, Jesús González, y a mis compañeros de laboratorio Gregory, Garikoitz y Sonia les agradezco su apoyo, sus aportaciones científicas durante los *meetings* de los lunes y los buenos momentos compartidos a lo largo de estos años.

Gracias al Profesor Theofanis Kitsopoulos y a Petros Samartzis, del centro Ultraviolet Laser Facility en el FORTH de Creta, por permitirme desarrollar parte de los experimentos que se recogen en esta Tesis, y por su hospitalidad durante el tiempo que estuve allí.

Igualmente quiero dar las gracias a Valentín Guadaño y a todo el equipo de Lasing S.A., por hacer que el sistema láser de nanosegundo estuviese siempre a punto, haciendo de cada visita una oportunidad para aprender. A la gente del Taller Mecánico, por ayudarme a desarrollar parte del sistema experimental, sobre todo en la última fase de mi Tesis.

A mis compañeros de la carrera, Yoli, Anabel, Marta, Alfonso, Eva, Silvia, Richard, Laurilla... por todos los buenos momentos vividos en la facultad, y fuera de ella.

Finalmente, aunque no por eso menos importante, a mi familia. Quiero agradecer a mis padres su apoyo incondicional; sus palabras de ánimo y consejos en los momentos difíciles me han ayudado a completar esta etapa, enriqueciéndome como persona. A mi hermana Julia, por ayudarme siempre y hacerme reír cuando lo he necesitado, gracias por no fallarme nunca. A Leo, por sus muestras de cariño y su confianza, porque siempre me has ayudado y apoyado en todas las decisiones que he tomado, ¡gracias!

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología, y por el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO), a través de los proyectos CTQ2008-02578/BQU, CTQ2012-37404-C02-01, Consolider SAUUL CSD2007-00013 y al Programa FP7 de la UE LASERLAB-EUROPEII (proyecto 228334), y gracias a la concesión de un contrato del MINECO a través del Programa de Técnicos de Apoyo a Infraestructuras.

Índice general

Resumen	1
Abstract	5
Publicaciones relacionadas con la Tesis Doctoral	9
Otras Publicaciones	11
1. Introducción	13
1.1. Fundamentos de fotodisociación molecular	18
1.1.1. Tipos de fotodisociación molecular	19
1.1.2. Formación de las esferas de Newton	23
1.1.3. Métodos experimentales aplicados al estudio de la fotodisociación molecular	25
1.1.4. Cinemática de la fotodisociación molecular	27
1.1.5. Distribución espacial de los productos. Anisotropía de la disociación	29
1.1.6. Polarización de los fragmentos	31
1.2. Estereodinámica de la fotodisociación molecular	32
1.2.1. Determinación experimental de los momentos bipolares	36
1.2.2. Expresión analítica de los momentos bipolares en el límite de J altos	38
1.2.3. Expresiones generales para sistemas fuera del límite de J altos	42
1.2.4. Fotodisociación fuera del límite de disociación axial	44
2. Sistema Experimental	45
2.1. Sistema láser de nanosegundos	46
2.2. Máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones	51
2.2.1. Sistema de generación de haces moleculares y de radicales moleculares	53
2.2.2. Sistema de extracción pulsada y continua	65

2.2.3.	Sistema de detección	66
2.2.4.	Sincronización del experimento	68
2.3.	Sistema experimental FORTH (Creta, Grecia)	70
2.4.	Cartografía y tomografía de velocidades con imágenes de iones	72
2.4.1.	Cartografía de velocidades con imágenes de iones (<i>Velocity Map Imaging</i>)	72
2.4.2.	Tomografía de velocidades con imágenes de iones (<i>Slice Imaging</i>)	81
2.5.	Calibrado del cartógrafo de velocidades con imágenes de iones	87
3.	Estereodinámica de la fotodisociación de nitrometano (CH_3NO_2) a 193 nm	93
3.1.	Introducción	93
3.2.	Detalles experimentales	98
3.3.	Metodología	100
3.3.1.	Análisis de la distribución angular para un proceso REMPI (2+1)	100
3.3.2.	Factores de sensibilidad	105
3.3.3.	Límite de J altos	105
3.4.	Resultados experimentales	106
3.4.1.	Distribuciones de energía traslacional	107
3.4.2.	Distribuciones angulares	110
3.5.	Discusión	112
3.6.	Conclusiones	116
4.	Estereodinámica de la fotodisociación de yoduro de metilo (CH_3I) en la segunda banda de absorción	117
4.1.	Introducción	118
4.2.	Detalles experimentales	123
4.3.	Resultados	125
4.3.1.	Espectro de acción e imágenes de los fragmentos CH_3 ($\nu=0$) y $\text{I}^*(^2P_{1/2})$	125
4.3.2.	Distribuciones de energía traslacional	129
4.3.3.	Distribuciones angulares y correlaciones vectoriales	132
4.4.	Discusión	140
4.5.	Conclusiones	146
5.	Estereodinámica de la fotodisociación de yoduro de metilo (CH_3I) a 193 nm	147
5.1.	Introducción	148
5.2.	Detalles experimentales	152
5.3.	Resultados y discusión	154

5.3.1. Imágenes de CH ₃	154
5.3.2. Imágenes de I(² P _{3/2}) y I*(² P _{1/2})	170
5.4. Conclusiones	177
6. Dinámica de fotodisociación del radical alilo (C₃H₅) por cartografía de velocidades con imágenes de iones	179
6.1. Introducción	180
6.2. Formación de radicales	182
6.2.1. Detalles experimentales	182
6.2.2. Fotodisociación del radical CH ₃ (ν=0) a 216 nm	184
6.3. Dinámica de fotodisociación del radical C ₃ H ₅	199
6.3.1. Introducción	199
6.3.2. Detalles experimentales	208
6.3.3. Resultados y discusión	210
6.3.4. Conclusiones	233
Conclusiones Generales	237

Resumen

Esta Tesis Doctoral está centrada en el estudio de la dinámica de fotodisociación de dos sistemas moleculares, el yoduro de metilo (CH_3I) y el nitrometano (CH_3NO_2), y de un radical, el alilo (C_3H_5). El estudio se ha llevado a cabo mediante las técnicas de cartografía y tomografía de velocidades con imágenes de iones que permiten determinar un conjunto de observables experimentales que proporcionan información detallada sobre el mecanismo elemental del proceso de disociación.

El presente trabajo se divide en dos partes bien diferenciadas. La primera parte de la Tesis está dedicada a la caracterización estereodinámica de la fotodisociación de yoduro de metilo (CH_3I) y de nitrometano (CH_3NO_2) a través de la determinación de las correlaciones entre las diferentes magnitudes vectoriales que describen el proceso. Para ello, se ha adaptado la metodología del trabajo publicado por Grubb y colaboradores [1, 2], que relaciona los momentos bipolares de Dixon de orden 2, $\beta_0^2(20)$, $\beta_0^0(22)$, $\beta_0^2(02)$, $\beta_0^2(22)$ [3], con los parámetros de anisotropía β_i obtenidos a partir de las imágenes de tomografía de velocidades de los distintos fragmentos producidos en el proceso de disociación, medidas para distintas configuraciones de polarización de los láseres de bombeo y sonda.

Los momentos bipolares de Dixon $\beta_0^2(20)$, $\beta_0^0(22)$, $\beta_0^2(02)$, $\beta_0^2(22)$ describen, respectivamente, las correlaciones $\mu - v$, $v - J$, $\mu - J$ y $\mu - J - v$, donde μ es el momento dipolar de la transición, v la velocidad con la que los fragmentos son producidos en el proceso y J es el momento angular total del fragmento detectado. Las medidas de correlación asintótica entre las diferentes magnitudes vectoriales nos acercan a la dinámica subyacente de la reacción, proporcionando información acerca de la simetría de los estados excitados, los acoplamientos entre las superficies de energía potencial involucradas, las escalas temporales de disociación, así como de las fuerzas y pares de torsión que se producen en el proceso de separación de los fragmentos.

El estudio de la estereodinámica de la fotodisociación de nitrometano (CH_3NO_2) a 193 nm se ha llevado a cabo mediante la medición de los cuatro primeros momentos bipolares de Dixon, $\beta_0^2(20)$, $\beta_0^0(22)$, $\beta_0^2(02)$ y $\beta_0^2(22)$ a partir de las imágenes de

tomografía de velocidades del fragmento CH_3 , registradas para diferentes configuraciones de polarización de los láseres de bombeo y sonda. Las correlaciones vectoriales establecidas nos han conducido a una interpretación de las distribuciones de energía traslacional de los fotofragmentos y, por tanto, de la fotodinámica del CH_3NO_2 a 193 nm, completamente distinta a la publicada hasta ahora. En concreto, en este trabajo hemos demostrado que la estrecha contribución que aparece a energías traslacionales bajas procede de la disociación de pequeños agregados de van der Waals de nitrometano y que la contribución dominante, más ancha, es coherente con la disociación a través de tres canales en los que se produce CH_3 en el estado fundamental y NO_2 en diferentes estados electrónicos.

El estudio estereodinámico de la fotodisociación de yoduro de metilo (CH_3I) se ha realizado a diferentes longitudes de onda de excitación de la segunda banda de absorción, la banda B , a través de las imágenes de tomografía de imágenes de iones de los fragmentos $\text{I}^*(^2P_{1/2})$, $\text{I}(^2P_{3/2})$ y $\text{CH}_3(\nu)$ – en este último caso en varios estados vibracionales – obtenidas para diferentes configuraciones de polarización de los láseres de bombeo y sonda. El estudio proporciona un panorama general sobre la estereodinámica de la fotodisociación del CH_3I en función de diferentes parámetros, tales como los cruces no adiabáticos y la pérdida de polarización inducida por la rotación de la molécula padre que implica una ruptura de la aproximación URD (del inglés, *Unique Recoil Direction*). En concreto, los datos estereodinámicos obtenidos a partir de los momentos bipolares de Dixon han resultado ser cruciales para el esclarecimiento de la dinámica de disociación del CH_3I en el origen de la banda B .

Hemos demostrado cómo el proceso de disociación viene determinado por una fuerte competición entre el mecanismo de predisociación propio de la banda B – consistente en excitación directa al estado Rydberg 3R_1 y posterior disociación a través del estado repulsivo $^3A_1(E)$ de la banda A – y un mecanismo de disociación directa a través del propio estado repulsivo $^3A_1(E)$. Hemos comprobado cómo la absorción al estado $^3A_1(E)$, en principio considerablemente más débil que la absorción al estado Rydberg, se ve fuertemente reforzada en las proximidades del origen de la banda B por el acoplamiento vibracional que se produce entre los estados involucrados en la intersección cónica. El análisis de las correlaciones vectoriales nos lleva a concluir que los modos responsables de dicho acoplamiento son los modos vibracionales contenidos en el plano de la molécula. Los datos estereodinámicos nos han permitido establecer con gran precisión, así mismo, el origen de la transición 0_0^0 de la banda B en 201.11 ± 0.12 nm.

El estudio de la fotodisociación de yoduro de metilo en la banda B se ha ampliado a 193 nm. En este caso hemos empleado la determinación de los ratios de

los fragmentos $I(^2P_{3/2})$ y $I(^2P_{1/2})$, para confirmar el cruce no-adiabático entre el estado Rydberg 3R_1 de la banda B con el estado repulsivo 1Q_1 de la banda A , que fue observado y caracterizado inicialmente para la transición vibrónica 3_0^1 [4]. La alta sensibilidad de la combinación formada por las técnicas de tomografía de velocidades con imágenes de iones y detección por ionización multifotónica resonante (2+1), REMPI (2+1) (del inglés *Resonance Enhanced Multiphoton Ionization*) de los fragmentos empleada en este trabajo nos ha permitido detectar directamente yodo atómico en su estado fundamental, $I(^2P_{3/2})$, que se produce principalmente en correlación con radicales metilo altamente excitados, confirmando así los resultados publicados por Xu y Pratt [5] medidos mediante ionización a un fotón de ultravioleta de vacío (VUV). Por otro lado, los momentos bipolares de Dixon de segundo orden medidos para los fragmentos $CH_3(\nu=0)$ y $CH_3(\nu_1=1)$ producidos en la fotodisociación de yoduro de metilo a 193 nm toman valores cercanos a cero, debido a la confluencia de diversos efectos, tales como la ruptura de la aproximación URD, el efecto del cruce de estados $^1Q_1 \leftarrow ^3R_1$ y la despolarización inducida por la rotación de la molécula padre. Es importante mencionar que el estudio a 193 nm nos ha permitido comprobar que las teorías actuales sobreestiman el factor de despolarización de los momentos bipolares debido a la rotación de la molécula.

En la segunda parte de la Tesis se presenta el estudio de la dinámica de fotodisociación del radical libre alilo (C_3H_5) en la región comprendida entre 216 nm y 243 nm, mediante la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones VMI (del inglés, *Velocity Map Imaging*). El estudio de la fotodisociación de radicales libres es un área de intensa actividad en los últimos años, debido al papel esencial que juegan en dos de los campos más importantes de la química aplicada, como son la química atmosférica y la química de la combustión. La mayoría de los radicales libres presentan complejas dinámicas de fotodisociación que involucran un gran número de superficies de energía potencial, así como cruces no-adiabáticos entre ellas, lo que les confiere un interés adicional desde un punto de vista fundamental. Los radicales libres son especies no estables, y como tal actúan de intermediarios en gran número de procesos. Una caracterización satisfactoria de dichos procesos dependerá del grado de información que sea posible obtener acerca de la formación de los radicales involucrados. Por lo tanto, el objetivo fundamental de esta segunda parte de la Tesis es la creación de una nueva línea de investigación que permita obtener información sobre la dinámica de formación y fotodisociación de radicales libres, y en particular de radicales de alquilo, mediante la implementación de una válvula pulsada con horno pirolítico para la formación de haces moleculares de radicales libres fríos.

Para la puesta a punto del horno pirolítico, y poder determinar las mejores condiciones experimentales para la generación de radicales, se realizó un estudio de la fotodisociación del radical metilo, $CH_3(\nu=0)$, a 216 nm. En este estudio se deter-

minaron las mejores condiciones de generación de radicales fríos por pirólisis y el esquema REMPI de detección del fragmento H – el cual es muy común en la fotodisociación de radicales hidrocarbonados – más efectivo. Además, gracias a las medidas de la distribución de energía traslacional y de la distribución angular del fragmento H, se ha determinado un valor cuantitativo para el parámetro de anisotropía β de la fotodisociación del radical CH_3 a 216 nm, que hasta ahora, a pesar de ser un proceso muy estudiado, no se había reportado de forma precisa.

Una vez establecidas las condiciones experimentales para la generación de un haz de radicales, se realizó el estudio del proceso de fotodisociación del radical alilo en el rango de longitudes de onda comprendido entre 216 y 243 nm, producido mediante pirólisis del precursor yoduro de alilo ($\text{C}_3\text{H}_5\text{I}$). El estudio se ha llevado a cabo utilizando la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones detectando por REMPI (2+1) los fragmentos H y $\text{CH}_3(\nu=0)$, procedentes del proceso de fotodisociación. Es importante señalar que el presente trabajo constituye el primer estudio del canal de eliminación de CH_3 en dicho intervalo de longitudes de onda.

Para el canal de eliminación de H, se concluyó que a bajas energías de excitación predominan los mecanismos de disociación a través de procesos de isomerización y conversión interna, mientras que a altas energías de excitación se observa una contribución menor de procesos de disociación directa. Respecto del canal de eliminación de $\text{CH}_3(\nu=0)$, se proponen dos mecanismos diferentes para la formación del radical metilo, correspondientes a dos intervalos de longitudes de onda. Entre 245 y 238 nm, las distribuciones de energía traslacional y angular indican una preponderancia del canal vinilideno, situado 1.16 eV por encima del estado de transición denominado TS4, indicando un fuerte acoplamiento entre las superficies de energía potencial excitadas a dichas longitudes de onda, $\tilde{B}(^2A_1)$ y $\tilde{C}(^2A_2)$, y el estado fundamental, en el entorno del estado de transición denominado TS5. Entre 216 y 230 nm, el aumento de la energía de excitación conlleva un cambio de mecanismo. Los acoplamientos entre el estado fundamental y los estados excitados se hacen menos eficientes y el proceso de disociación se produce a través de procesos de isomerización en el estado fundamental. El punto de inflexión se produce alrededor de 230 nm, que coincide con el origen del estado $\tilde{D}(^2A_1)$.

Abstract

The aim of the present work is to unravel the photodissociation dynamics of two molecular systems, methyl iodide (CH_3I) and nitromethane (CH_3NO_2), and one radical system, the allyl radical (C_3H_5). The study has been carried out using the Velocity Map Imaging (VMI) and the Slice imaging (Slicing) techniques, that allow us to determine a set of experimental observables which provide detailed information about the elemental mechanism of the dissociation process.

This memory is divided into two distinct parts. The first part is devoted to the stereodynamical characterization of the photodissociation of methyl iodide (CH_3I) and nitromethane (CH_3NO_2) through the determination of the different vector correlations that describe the process. In order to achieve that purpose, we have adapted the methodology work published by Grubb et al. [1, 2], which connects the bipolar moments of Dixon, $\beta_0^2(20)$, $\beta_0^0(22)$, $\beta_0^2(02)$, $\beta_0^2(22)$ [3] with the anisotropy parameters, β_i , obtained from VMI or Slicing of the different fragments produced in the dissociation process.

The bipolar moments of Dixon, $\beta_0^2(20)$, $\beta_0^0(22)$, $\beta_0^2(02)$ and $\beta_0^2(22)$, describe, respectively, the vector correlations $\mu - v$, $v - J$, $\mu - J$ and $\mu - J - v$, where μ is the transition dipole moment, v the relative velocity of the recoiling photofragments and J is the total angular momentum of the considered photoproduct. The determination of the asymptotic correlation between these vectors gives insight into the underlying dynamics of the reaction revealing the excited state symmetry and couplings, the dissociation time-scales, and details about forces and torques between the departing fragments.

The photodissociation of nitromethane (CH_3NO_2) at 193 nm is reviewed in terms of new stereodynamical information provided by the measurement of the first four Dixon's bipolar moments, $\beta_0^2(20)$, $\beta_0^0(22)$, $\beta_0^2(02)$ and $\beta_0^2(22)$, obtained from CH_3 slice images, recorded in different pump/probe polarization geometries. The quantification of the vector correlations has led us to an interpretation of the translational energy distributions of the photofragments and, therefore, of the CH_3NO_2 photody-

namics at 193 nm, entirely different from that published so far. Specifically, in this work we have demonstrated that the sharp and low recoiled contribution comes from dissociation of small aggregates of nitromethane, while the principal broad contribution is consistent with dissociation through three dissociation channels yielding ground state CH_3 and NO_2 in different electronic states.

The stereochemistry of the photodissociation of CH_3I in the onset of the second absorption band, the B -band or just in to B -band has been studied using slice imaging of the $\text{I}^*(^2P_{1/2})$, $\text{I}(^2P_{3/2})$ and $\text{CH}_3(\nu)$ photoproducts – the latter case in several vibrational states – obtained in different pump/probe polarization geometries. The study provides an overview of the stereodynamics of the photodissociation of CH_3I as a function of different parameters, such as non-adiabatic crossings and the polarization loss induced by the rotation of the parent molecule, which imply the breakdown of the URD approximation (Unique Recoil Direction). In particular, the stereodynamical data obtained from the Dixon’s bipolar moments have proved to be crucial for elucidating the CH_3I dissociation dynamics at the origin of the B band.

We have shown that the dissociation process is determined by a strong competition between the predissociation mechanism in the B band – produced by direct excitation to the Rydberg 3R_1 state and subsequent dissociation through the repulsive state $^3A_1(E)$ of the A band – and a direct dissociation mechanism through the $^3A_1(E)$ state itself. We have seen that the considerably weaker absorption to the $^3A_1(E)$ state is strongly reinforced in the vicinity of the origin of the B band by the vibrational coupling that occurs between the states involved in the conical intersection. The analysis of the vector correlations leads us to conclude that the vibrational modes contained in the plane of the molecule enable this coupling. The stereodynamical data provide a precise value for the origin of the 0_0^0 transition of the B band at 201.11 ± 0.12 nm.

The study of the methyl iodide photodissociation in the B band has been extended to 193 nm. In this case, we have used the determination of the $\text{I}(^2P_{3/2})$ and $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ product branching ratio to confirm the non-adiabatic crossing between the B band 3R_1 Rydberg state and the A band 1Q_1 repulsive state, which was initially observed and characterized for the 3_0^1 vibronic transition [4]. The high sensitivity of the slice imaging and resonance enhanced multiphoton ionization (REMPI) ($2 + 1$) detection combination used in this work allowed us to detect experimentally atomic iodine in its ground state, $\text{I}(^2P_{3/2})$. The images show that the $\text{I}(^2P_{3/2})$ species are produced mainly in correlation with highly excited methyl radicals, thus confirming the results published by Xu and Pratt [5], obtained by one-VUV-photon ionization of the fragments. On the other hand, the second-order Dixon bipolar moments measured for the $\text{CH}_3(\nu=0)$ and $\text{CH}_3(\nu_1=1)$ fragments produced in the photodissociation

of methyl iodide at 193 nm take near zero values, which is explained in terms of the confluence of various effects, such as the breakdown of the URD approximation, the effect of the $^1Q_1 \leftarrow ^3R_1$ curve crossing and the depolarization induced by the parent molecule rotation. It is important to mention that the study at 193 nm has allowed us to verify that the current theories overestimate the depolarization factor of the bipolar moments due to the parent molecule rotation.

In the second part of this work we present the study of the photodissociation dynamics of the allyl radical in the region between 216 nm and 243 nm, using the Velocity Map Imaging technique. The study of free radicals decomposition is an area of intense activity in recent times due to the essential role that they play in two important fields of applied chemistry, such as atmospheric and combustion chemistry. Most free radicals present complex dissociation dynamics involving a large number of potential energy surfaces, as well as non-adiabatic crossings, which give them an additional interest from the point of view of fundamental science. Free radicals are non-stable species, and as such act as intermediates in a large number of processes. A satisfactory characterization of such processes will depend on the degree of information that can be obtained about the formation of the radicals involved. Therefore, the fundamental objective of this second part of the Thesis is the development of a new research line to obtain information on the formation dynamics and photodissociation of free radicals, and in particular of alkyl radicals, by means of the implementation of a pyrolytic pulsed valve for the formation of cold free radical molecules molecular beams.

For the setting up of the pyrolytic pulsed valve, and to determine the best experimental conditions for the generation of radicals, a study of the photodissociation of the methyl radical, $\text{CH}_3(\nu=0)$, was carried out at 216 nm. In this study, the best conditions for the generation of cold radicals by pyrolysis and the most appropriate REMPI scheme for the detection of the H fragments – which are very common in hydrocarbon radicals decomposition – were determined. In addition, the measurements of the translational energy distribution and the angular distribution of the H-atom products, provided a quantitative value for the β anisotropy parameter of the photodissociation of the CH_3 radical at 216 nm which, up to date, had not been accurately reported.

The photodissociation process of the allyl radical produced by pyrolysis of the precursor allyl iodide ($\text{C}_3\text{H}_5\text{I}$) have been study between 216 and 243 nm. The study was carried out using the VMI technique, through REMPI (2+1) detection of H and $\text{CH}_3(\nu=0)$ photofragments. It is relevant to mention that this study constitutes the first report on the CH_3 elimination channel for this radical. For the H elimination channel, it was concluded that at low excitation energies the dissociation mecha-

nism takes place through isomerization and internal conversion processes to the ground state. At high excitation energies, a minor contribution of a direct dissociation process is observed. Regarding the $\text{CH}_3(\nu=0)$ elimination channel, two different mechanisms are proposed for the formation of the methyl radical. Between 245 and 238 nm, the translational energy and angular distributions suggest a predominance of the vinylidene channel, located 1.16 eV above of the TS4 transition state, indicating a strong coupling between the potential energy excited surfaces $\tilde{B}(^2A_1)$ and $\tilde{C}(^2A_2)$ and the ground state in the vicinity of the TS5 transition state. Between 216 and 230 nm, the energy increase produces a change in the dissociation mechanism. The couplings between the excited and ground states weaken and the dissociation is produced through an isomerization process in the ground state. The inflection point occurs around 230 nm, which coincides with the origin of the $\tilde{D}(^2A_1)$ state.

Publicaciones relacionadas con la Tesis Doctoral

- M. G. González, J. D. Rodríguez, L. Rubio-Lago, L. Bañares. *Communication: First observation of ground state $I(^2P_{3/2})$ atoms from the CH_3I photodissociation in the B-band.* J. Chem. Phys., **135**, 021102 (2011).
- J. D. Rodríguez, M. G. Gonzalez, L. Rubio-Lago, L. Bañares, P. C. Samartzis, T. N. Kitsopoulos. *Stereodynamics of the Photodissociation of Nitromethane at 193 nm: Unravelling the Dissociation Mechanism.* J. Phys. Chem. A., **117**, 8175-8183 (2013).
- M. G. González, J. D. Rodríguez, L. Rubio-Lago, L. Bañares. *Imaging the stereodynamics of methyl iodide photodissociation in the second absorption band: fragment polarization and the interplay between direct and predissociation.* Phys. Chem. Chem. Phys., **16**, 26330–26341 (2014).
- S. Marggi Poullain, M. G. González, P. C. Samartzis, T. N. Kitsopoulos, L. Rubio-Lago, L. Bañares. *New insights into the photodissociation of methyl iodide at 193 nm: stereodynamics and product branching ratios.* Phys. Chem. Chem. Phys., **17**, 29958–29968 (2015).
- S. Marggi Poullain, D. V. Chicharro, A. Zanchet, M. G. González, L. Rubio-Lago, M. L. Senent, A. García-Vela, L. Bañares. *Imaging the photodissociation dynamics of the methyl radical from the 3s and 3pz Rydberg states.* Phys. Chem. Chem. Phys., **18**, 17054–17061 (2016).
- M. G. González, L. Rubio-Lago, L. Bañares. *Imaging the photodissociation dynamics of the allyl radical between 216 and 243 nm.* En preparación (2016).

Otras Publicaciones

- L. Rubio-Lago, J. D. Rodríguez, A. García-Vela, M. G. González, G. A. Amaral, L. Bañares. *A slice imaging and multisurface wave packet study of the photodissociation of CH₃I at 304 nm*. Phys. Chem. Chem. Phys., **13**, 8186–8194 (2011).
- L. Rubio-Lago, G. A. Amaral, A. N. Oldani, J. D. Rodríguez, M. G. González, G. A. Pino, L. Bañares. *Photodissociation of pyrrole–ammonia clusters by velocity map imaging: mechanism for the H-atom transfer reaction*. Phys. Chem. Chem. Phys., **13**, 1082–1091 (2011).
- M. G. González, J. D. Rodríguez, L. Rubio-Lago, A. García-Vela, L. Bañares. *Slice imaging and wave packet study of the photodissociation of CH₃I in the blue edge of the A-band: evidence of reverse ³Q₀ ←¹Q₁ non-adiabatic dynamics*. Phys. Chem. Chem. Phys., **13**, 16404–16415 (2011).
- J. D. Rodríguez, M. G. González, L. Rubio-Lago, L. Bañares. *Photodissociation of pyrrole–ammonia clusters below 218 nm: Quenching of statistical decomposition pathways under clustering conditions*. J. Chem. Phys., **137**, 094305 (2012).
- J. D. Rodríguez, M. G. González, L. Rubio-Lago, L. Bañares. *A velocity map imaging study of the photodissociation of the \tilde{A} state of ammonia*. Phys. Chem. Chem. Phys., **16**, 406–413 (2014).
- J. D. Rodríguez, M. G. González, L. Rubio-Lago, L. Bañares. *Direct evidence of hydrogen-atom tunneling dynamics in the excited state hydrogen transfer (ESHT) reaction of phenol–ammonia clusters*. Phys. Chem. Chem. Phys., **16**, 3757–3762 (2014).

Capítulo 1

Introducción

Este trabajo de Tesis Doctoral presenta los resultados experimentales más relevantes obtenidos en el estudio de la fotodisociación de dos moléculas poliatómicas, el yoduro de metilo (CH_3I) y el nitrometano (CH_3NO_2), y de un radical libre, el alilo (C_3H_5). Los estudios se han llevado a cabo en todos los casos empleando pulsos láser en la escala de los nanosegundos en combinación con haces de moléculas o radicales libres y técnicas de imágenes de iones (cartografía y tomografía de velocidades).

La fotodisociación molecular consiste en la ruptura de un enlace químico como consecuencia de la interacción de una molécula con la luz. Conceptualmente es un proceso simple: si la energía aportada por el fotón supera la energía de enlace, la molécula se romperá en dos fragmentos. Esta aparente sencillez puede resultar, no obstante, engañosa, puesto que en un proceso de fotodisociación suelen estar involucradas varias superficies de energía potencial correspondientes a estados electrónicos excitados, cuyos acoplamientos deciden la suerte de la energía aportada por el fotón, que se redistribuye entre los diferentes grados de libertad de la molécula a través de complicados mecanismos no adiabáticos. Como consecuencia, a la molécula excitada se le presentan, en general, varias rutas posibles de disociación que toma con diferente probabilidad.

De la gran variedad de métodos experimentales existentes enfocados al estudio de la fotodisociación molecular, en el presente trabajo se ha optado por la utilización de esquemas de bombeo y sonda sobre haces moleculares combinados con técnicas de imágenes de iones. El haz molecular, formado por la molécula objeto de estudio (molécula padre) y un gas de arrastre es intersectado por dos pulsos láser — de nanosegundos, en este caso — en lo que se conoce como experimentos de bombeo y sonda. En el esquema básico de bombeo y sonda, un primer pulso (bombeo) excita la molécula padre por encima del umbral de disociación; a continuación, un segundo pulso (sonda) excita o ioniza uno o más de los fragmentos producidos en el proce-

so (productos de la reacción). Generalmente, el pulso de bombeo inicia la reacción desde el estado electrónico fundamental donde se encuentra la molécula padre en el haz molecular. El pulso láser de sonda ioniza los *fotofragmentos* por medio de ionización multifotónica resonante de estados cuánticos definidos, y los iones son acelerados mediante un campo eléctrico hacia un detector por impacto (MCP, del inglés *Microchannel Plate*) y una pantalla de fósforo.

Los observables experimentales son un reflejo del proceso fisicoquímico. La identificación de los productos de reacción, la determinación espectroscópica de los estados cuánticos detectados, la medida de las secciones eficaces de absorción, de las distribuciones de energía entre los diferentes grados de libertad de los fragmentos, de los tiempos de vida de los estados excitados y la cuantificación de las correlaciones vectoriales, permiten determinar las vías de descomposición de la molécula, la evolución del paquete de ondas generado, la existencia de intersecciones cónicas entre estados y, en consecuencia, el mecanismo de la reacción. La información obtenida sobre un determinado proceso, en cuanto a la influencia que tienen sobre el mismo distintos factores experimentales tales como la energía, la longitud de onda o la concentración, se puede, por otro lado, extrapolar a casos más inaccesibles; además permiten comprobar la fiabilidad y el grado de precisión de los modelos teóricos existentes, lo que a su vez repercutirá en la exactitud de nuevas superficies de energía potencial, entre otros cálculos.

Los resultados experimentales de este trabajo de Tesis Doctoral se dividen en dos partes caracterizadas por diferentes objetivos metodológicos. El primer bloque de resultados, formado por los Capítulos 3, 4 y 5 está centrado en la determinación de correlaciones vectoriales a través de la técnica de tomografía de velocidades con imágenes de iones (o *slicing*, del inglés, *Slice Imaging*) de los fragmentos. Para ello se ha estudiado la estereodinámica de la fotodisociación de dos moléculas, el yoduro de metilo (CH_3I) y el nitrometano (CH_3NO_2), ambas en su segunda banda de absorción. A partir de las imágenes de tomografía de yodo en el primer caso, y del radical metilo en ambos, se han determinado los cuatro primeros momentos bipolares de Dixon [3], $\beta_0^2(20)$, $\beta_0^0(22)$, $\beta_0^2(02)$ y $\beta_0^2(22)$, que describen las correlaciones entre las tres magnitudes vectoriales que caracterizan los distintos procesos de disociación: el momento dipolar de transición, μ , la velocidad relativa de los fragmentos salientes, v , y el momento angular de los productos, J . Las medidas de correlación asintótica entre estas magnitudes vectoriales nos acercan a las dinámicas subyacentes de la reacción, proporcionando información sobre la simetría de los estados excitados, los acoplamientos, las escalas temporales de disociación, así como las fuerzas y pares de torsión que se producen en el proceso de separación de los fragmentos. El objetivo principal de este primer bloque, es poner de manifiesto cómo las medidas de las correlaciones vectoriales, obtenidas a partir de los momentos bipolares de Dixon [3],

proporcionan una herramienta extremadamente valiosa para el estudio de los procesos de fotodisociación, herramienta que aún no ha sido suficientemente explorada.

El nitrometano (CH_3NO_2) posee dos características que lo hacen particularmente adecuado para los objetivos buscados. En primer lugar presenta, de acuerdo con la literatura, dos canales de disociación asociados a transiciones de diferente naturaleza. Por otro lado, el radical metilo CH_3 producido en la disociación del nitrometano está caracterizado por una distribución de velocidades ancha y continua. En este trabajo se pondrá de manifiesto cómo el análisis de la estereodinámica que se introduce en el presente Capítulo y se detalla en el Capítulo 3, resultará ser crucial para determinar efectivamente los canales de disociación involucrados que, como veremos, distan considerablemente de ser los estipulados en la bibliografía.

El yoduro de metilo (CH_3I) es probablemente el sistema de cinco átomos más estudiado en fotodisociación molecular. Su popularidad radica en que presenta una dinámica interesante a la vez que resulta accesible para un amplio espectro de técnicas experimentales y cálculos teóricos. Posee dos bandas de absorción de distinta naturaleza. La banda *A*, centrada entorno a 260 nm, es una banda disociativa caracterizada por la absorción a tres superficies de energía potencial y por el cruce no adiabático entre dos de ellas. La ruptura del enlace C–I produce el radical metilo en su estado electrónico fundamental y átomos de yodo en sus dos estados espín-órbita. La banda *B* está asociada a la absorción a un estado ligado tipo Rydberg y como tal posee estructura vibracional, pero con carácter predisociativo, como consecuencia del cruce con estados electrónicos disociativos. Este trabajo de Tesis Doctoral centra los Capítulos 4 y 5 en el estudio de la estereodinámica de la fotodisociación de la banda *B* del yoduro de metilo. Mediante el análisis de los productos de reacción se pondrán de manifiesto dos mecanismos de predisociación mediante sendos cruces con estados electrónicos pertenecientes a la banda *A*; el estudio de la estereodinámica, así mismo, demostrará la competencia entre la predisociación electrónica y la disociación directa mediante la absorción a un estado electrónico disociativo de la banda *A*, aún en la zona espectral asociada a la banda *B*.

El segundo bloque de resultados está dedicado al estudio de la fotodisociación de un radical molecular libre, el radical alilo (C_3H_5) mediante técnicas de imágenes de iones. El estudio se lleva a cabo detectando como productos de reacción tanto átomos de hidrógeno como radicales metilo. El radical alilo es abundante en muchos entornos reactivos tan exóticos como el espacio interestelar, o en industriales, como la formación del benceno. Además es un ejemplo fundamental en libros de texto como ejemplo de estabilización por resonancia. El estudio de la dinámica de fotodisociación de radicales libres mediante técnicas de imágenes de iones, constituye un campo prácticamente inexplorado en la literatura. En este trabajo se ha

implementado una válvula pulsada con horno pirolítico para la formación de haces moleculares de radicales libres fríos en la máquina de haces moleculares, de forma que se puede trabajar indistintamente con haces moleculares o de radicales, lo que ha proporcionado la posibilidad de abrir una nueva línea de investigación en nuestro laboratorio. La puesta a punto de la válvula pirolítica en sí, que se detallará en los Capítulos 2 y 5, constituye una parte relevante de este trabajo. A continuación, se presenta una breve descripción del contenido de cada uno de los Capítulos que conforman la Tesis Doctoral:

Capítulo 1. Introducción. En este apartado se presenta una descripción general de los aspectos conceptuales más relevantes de la fotodisociación molecular, como son los tipos de disociación (directa o indirecta), la formación de las esferas de Newton o los métodos experimentales empleados. Se tratarán de manera más específica los observables asociados, en concreto la distribución angular y la distribución de energía cinética de los fotofragmentos, sobre los que se basan los estudios llevados a cabo con láseres pulsados de nanosegundos. El estudio de la estereodinámica, que constituye una de las piedras angulares de este trabajo, se tratará de manera más amplia en la segunda parte de este Capítulo.

Capítulo 2. Sistema experimental. La descripción del sistema láser de nanosegundos empleado en los experimentos de este trabajo, así como de la máquina de tomografía de velocidades con imágenes de iones donde se produce el proceso de disociación y se ionizan y detectan los fragmentos producidos, constituye el núcleo de este Capítulo. La implementación y caracterización de la válvula pirolítica de radicales, empleada en la producción de haces moleculares de radicales libres merecerá especial atención. El Capítulo se completa con la descripción de las dos técnicas de imágenes de iones empleadas, la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones o VMI (del inglés, *Velocity Map Imaging*) y la técnica de tomografía de velocidades con imágenes de iones o *slicing* (del inglés, *Slice Imaging*).

Capítulo 3. Estereodinámica de la fotodisociación de nitrometano (CH_3NO_2) a 193 nm. En este Capítulo se presentan los resultados obtenidos mediante la técnica de tomografía de velocidades con imágenes de iones aplicada a la detección del fragmento metilo producido en la fotodisociación del nitrometano en su segunda banda de absorción, a 193 nm. El análisis energético, combinado con la información estereodinámica obtenida a partir de la medida de los cuatro primeros momentos bipolares de Dixon, $\beta_0^2(20)$, $\beta_0^0(22)$, $\beta_0^2(02)$ y $\beta_0^2(22)$, nos permite llevar a cabo una revisión de los mecanismos de disociación establecidos en la literatura. Como veremos, se demostrará cómo los canales propuestos en la literatura no se ajustan a los datos estereodinámicos, y un nuevo mecanismo de fotodisociación con nuevos canales será propuesto.

Capítulo 4. Estereodinámica de la fotodisociación de yoduro de metilo (CH_3I) en la segunda banda de absorción. El análisis de la estereodinámica aplicada a la fotodisociación del CH_3I en el inicio de la segunda banda de absorción, la banda *B*, se presenta en este Capítulo. Al igual que en el Capítulo 3, el hecho de poder medir los momentos bipolares de Dixon a partir de las imágenes de tomografía de los fotoproductos $\text{CH}_3(\nu=0)$ y $\text{I}^*(^2P_{1/2})$, nos permite obtener información crucial sobre la fotoquímica de descomposición del CH_3I en esta región espectral. En este caso, se analizará la competición entre los dos mecanismos de disociación propuestos: disociación directa a través de una superficie repulsiva y la predisociación electrónica.

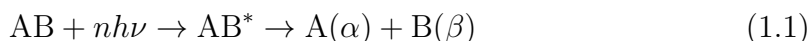
Capítulo 5. Estereodinámica de la fotodisociación de yoduro de metilo (CH_3I) a 193 nm. En este estudio se han empleado las técnicas de tomografía de velocidades y detección por ionización multifotónica resonante de los productos metilo y yodo para poder realizar un análisis exhaustivo de la estereodinámica del proceso de fotodisociación del CH_3I a 193 nm. No sólo se ha confirmado la formación de átomos de $\text{I}(^2P_{3/2})$ en su estado fundamental, ya presentado anteriormente [4], sino que además ha sido posible presentar una visión general de la estereodinámica de la fotodisociación del CH_3I gracias a la comparación de este trabajo con los resultados presentados anteriormente para el origen de la banda *B* (Capítulo 4) y de la banda *A* [6, 7].

Capítulo 6. Dinámica de fotodisociación del radical alilo (C_3H_5) por cartografía de velocidades con imágenes de iones. En este Capítulo pueden distinguirse dos partes. En la primera se detalla la puesta a punto de una válvula pulsada con horno pirolítico en la máquina de haces moleculares para la formación de haces moleculares de radicales libres fríos. Esta puesta a punto se lleva a cabo mediante la fotodisociación del radical CH_3 a 216 nm. En la segunda parte se presenta, por primera vez, el estudio de la dinámica de fotodisociación del radical alilo (C_3H_5) en el rango de longitudes de onda comprendido entre 216 y 243 nm, empleando la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones (VMI), mediante el estudio de los dos canales principales de disociación, el canal de eliminación de H y el canal de eliminación de CH_3 . En ambos casos se han detectado los fragmentos (H y CH_3 , respectivamente) por ionización multifotónica resonante, lo que constituye en sí una novedad, ya que la información relativa a ambos canales se ha obtenido habitualmente mediante detección no resonante del radical asociado en cada caso.

Capítulo 7. Conclusiones generales. En este Capítulo se presentan de forma global las conclusiones más importantes de este trabajo de Tesis Doctoral.

1.1. Fundamentos de fotodisociación molecular

La fotodisociación molecular es uno de los destinos posibles que puede sufrir una molécula tras la absorción de uno o varios fotones. Al absorber la energía proporcionada por el fotón o fotones, la molécula, que se encuentra generalmente en estados vibro-rotacionales bajos del estado electrónico fundamental, pasa a un estado electrónico excitado en el cual se puede producir la fragmentación (proceso disociativo) en competición con procesos de desactivación, tanto radiativa (fluorescencia o fosforescencia) como no radiativa (conversión interna, cruce entre estados, relajación vibracional). En este apartado nos centraremos en procesos de disociación electrónica, es decir, en procesos en los que una molécula AB (donde A y B simbolizan un átomo o un grupo de átomos) en el estado electrónico fundamental pasa a un estado electrónico excitado AB* debido a la absorción de luz visible o ultravioleta (excitación electrónica) y disocia en dos fragmentos A y B. Esquemáticamente:



donde, en el caso más general, A y B son fragmentos moleculares, atómicos o iónicos, que se forman en sus correspondientes estados cuánticos (electrónico, rotacional y vibracional) α y β , respectivamente.

De forma similar a la fotodisociación, en un proceso de fotoionización molecular los fragmentos producidos son un electrón y un ion (el catión de la molécula que absorbe los fotones). Ambos procesos se representan en la Figura 1.1. Una combinación de estas dos vías, consistente en un proceso de fotoionización seguido de la ruptura de enlace del ion resultante en un fragmento neutro y un fragmento iónico se conoce como ionización disociativa.

Un proceso de fotodisociación tendrá lugar siempre y cuando la energía absorbida por la molécula supere la energía de alguno de los enlaces de la misma. En un complicado proceso de redistribución de energía entre los diferentes modos internos de la molécula, dicho enlace es susceptible de romperse, lo que dará origen a una serie de fragmentos que se formarán en estados cuánticos definidos y con una velocidad o energía cinética determinadas. La equipartición de la energía disponible entre los diferentes grados de libertad de los fragmentos sigue la sencilla regla de conservación de la energía. La energía aportada por los fotones se empleará, junto a la energía inicial de la molécula, en romper el enlace (energía de disociación), en excitar los fragmentos y en dotarlos de energía cinética.

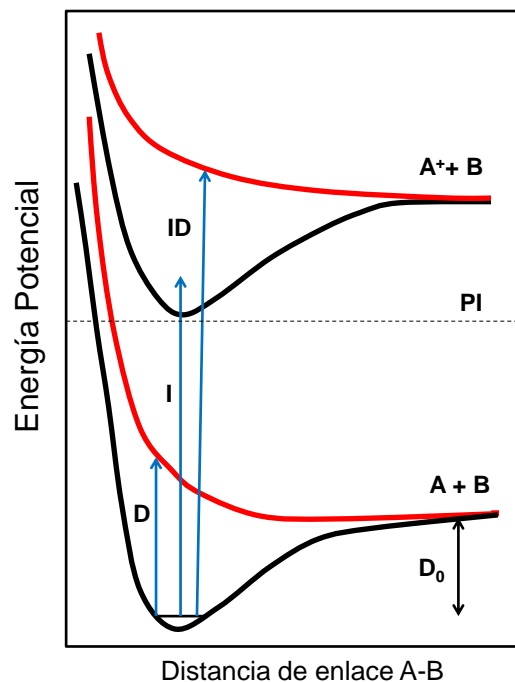


Figura 1.1: Representación esquemática de los tres procesos fotoionizados comentados en el texto: fotodisociación electrónica (D), en el que la molécula AB es excitada desde el estado electrónico fundamental a un estado electrónico excitado disociativo (AB^*); fotoionización (I), en el que la molécula AB es excitada superando el umbral de ionización (PI) hasta un estado iónico (AB^+); ionización disociativa (ID), en el que la molécula AB se ioniza por encima del umbral de disociación del estado iónico.

Se denomina canal de disociación, a cada una de las combinaciones posibles de estados cuánticos de los fragmentos. En cada canal, los fragmentos son eyectados en todas las direcciones del espacio desde un origen común (conservación del momento) con un vector velocidad de módulo constante. El lugar geométrico formado por los vectores velocidad de un determinado fragmento en un proceso de disociación (formado por multitud de eventos) se conoce como *esfera de Newton*, la cual será descrita más adelante en detalle.

1.1.1. Tipos de fotodisociación molecular

La casuística de la fotodisociación molecular es variada dependiendo de los estados electrónicos involucrados, existiendo principalmente dos grandes grupos considerando la presencia o ausencia de barreras de potencial [8]:

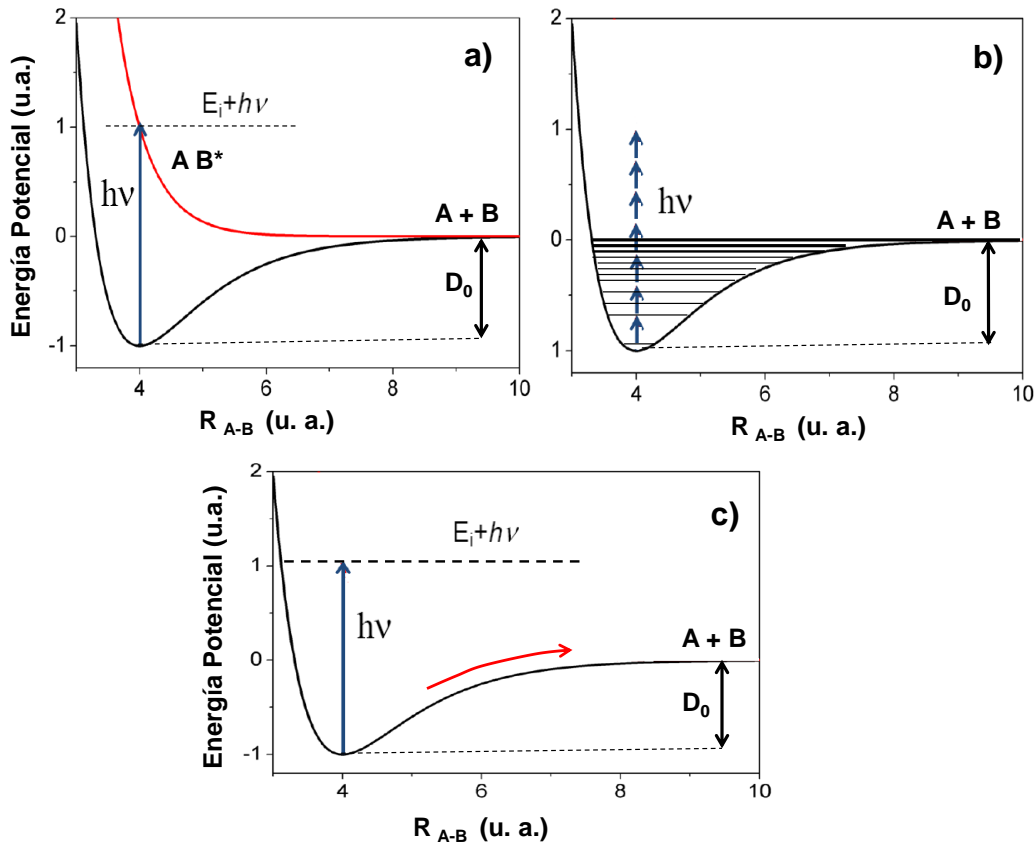


Figura 1.2: Representación esquemática de los distintos tipos de fotodisociación directa para una molécula genérica tipo AB . a) Absorción de un fotón de energía $h\nu$ desde el estado electrónico fundamental (curva negra) a un estado excitado repulsivo (curva roja), donde disocia correlacionando con los productos $A+B$. En los procesos b) y c) los estados electrónicos inicial y final que participan en el proceso de excitación molecular coinciden; en el caso b) se produce un proceso de absorción multifotónica, obteniéndose una distribución de estados vibracionales excitados del estado electrónico (el fundamental, generalmente) a partir del cual disocia; en el caso c) se produce la excitación de un sobretono vibro-rotacional de la molécula AB y su posterior disociación mediante la absorción de un fotón. R_{AB} es la distancia internuclear de la molécula AB .

Fotodisociación directa. En un proceso de fotodisociación directa la molécula se excita a una superficie de energía potencial disociativa o repulsiva. Tras la excitación provocada por uno o varios fotones, la molécula se encuentra en un estado inestable a partir del cual los fragmentos se separan de manera espontánea. La Figura 1.2a muestra un ejemplo representativo de fotodisociación directa de una molécula AB a lo largo de la coordenada de reacción R_{AB} , que representa la distan-

cia internuclear entre los fragmentos A y B. En la figura, la molécula es excitada por un fotón — generalmente con longitud de onda comprendida en la región UV del espectro — a un estado electrónico excitado repulsivo AB^* . La energía alcanzada por la molécula en el estado excitado se corresponde con la energía aportada por el fotón más la energía interna inicial de la molécula AB, E_{int} . Una vez excitado, el sistema molecular evoluciona sobre la superficie de energía potencial para dar lugar a la formación de los fragmentos A y B. Este tipo de disociación se caracteriza por producir fragmentos con una elevada energía cinética y por la rapidez del proceso que tiene lugar, siendo la escala típica de tiempos similar o inferior a la de un período de vibración de la molécula, es decir, varias decenas de femtosegundos.

Los procesos de fotodisociación directa también pueden tener lugar si la molécula es excitada a un estado ligado por encima del umbral de disociación. Un caso particular es la excitación multifotónica infrarroja en el estado fundamental, que se muestra en la Figura 1.2b. Las reglas de selección entre los estados vibro-rotacionales cercanos al umbral de disociación (que forman un cuasicontinuo) se difuminan de modo que dichos estados son fácilmente poblados mediante absorción multifotónica de radiación infrarroja. La excitación a un estado ligado por encima del umbral de disociación también puede tener lugar de manera no resonante mediante un único fotón suficientemente energético, como se representa en la Figura 1.2c. En este caso, la absorción de un fotón en la región visible o ultravioleta del espectro produce la excitación de sobretonos vibracionales de la molécula en un estado electrónico ligado por encima del umbral de fotodisociación.

Fotodisociación indirecta: Los procesos indirectos de ruptura de enlaces se caracterizan por la presencia de una barrera de potencial que debe superar el sistema molecular para llegar a disociarse. La molécula excitada por uno o varios fotones se encuentra inicialmente en un estado metaestable, es decir, en un mínimo local en la superficie de energía potencial a la que accede. Las moléculas pueden salir del pozo potencial donde están atrapadas cruzando a una superficie de energía potencial repulsiva que conduce a la ruptura. La dinámica de la disociación está, por tanto, directamente relacionada con la probabilidad de transición desde el estado enlazante al estado repulsivo.

Uno de los procesos indirectos a considerar es el que se conoce como **predisociación electrónica**, que aparece representado en la Figura 1.3a, en el que la molécula disocia en un estado electrónico diferente al inicialmente excitado. En un primer paso, la molécula AB es conducida a un estado electrónico excitado ligado, que se cruza con un estado electrónico repulsivo. Mediante un cruce no adiabático, la molécula pasa al estado repulsivo, en el cual disocia. La escala temporal de este tipo de procesos es superior a la de fotodisociación directa y depende directamente

de la probabilidad de transición desde el estado enlazante al estado repulsivo, que viene dada por el acoplamiento entre los estados electrónicos involucrados.

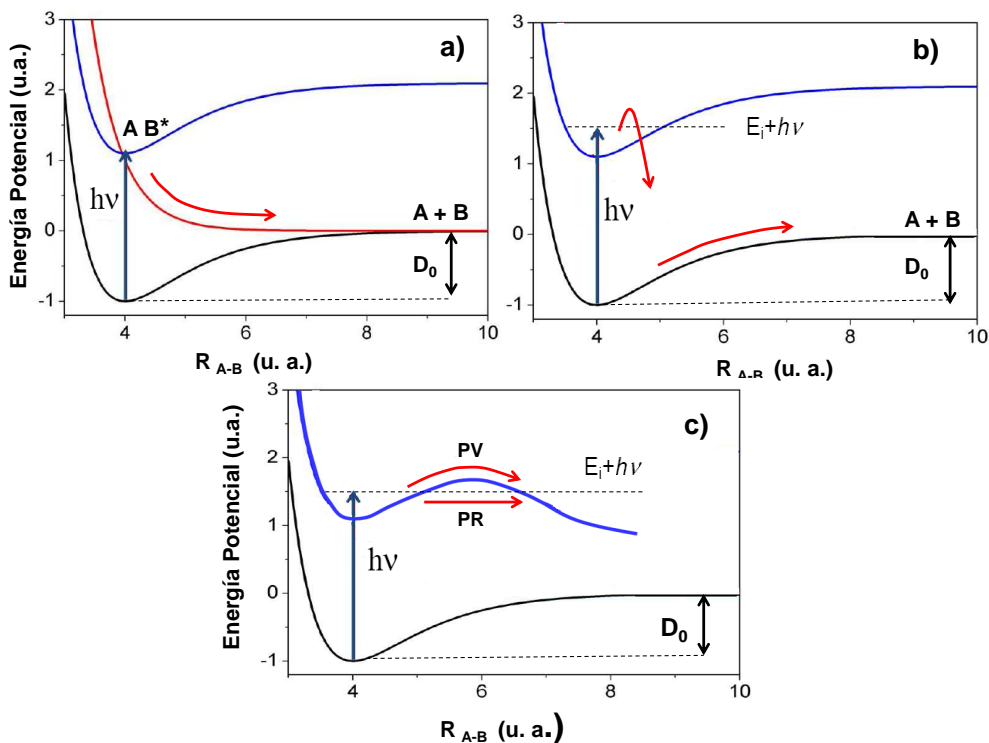


Figura 1.3: Representación esquemática de los distintos tipos de fotodisociación indirecta para una molécula genérica tipo AB. a) Predisociación electrónica: la molécula excitada inicialmente a un estado enlazado (color azul) pasa a través de un cruce no adiabático al estado disociativo (color rojo) en el cual finalmente disocia. b) Disociación en el estado fundamental por conversión interna: la molécula excitada inicialmente a un estado electrónico excitado pasa al estado fundamental mediante conversión interna, por encima del umbral de disociación en el estado electrónico fundamental. c) Predisociación vibracional o rotacional debida a la excitación a un estado cuasi-ligado: la disociación se produce por predisociación vibracional (PV) o predisociación rotacional (PR) o efecto túnel.

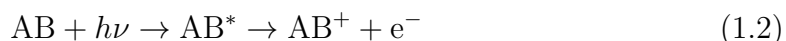
En la Figura 1.3b se muestra otro caso de fotodisociación indirecta. Después de la excitación inicial al estado ligado AB* la molécula pasa al estado fundamental mediante un proceso de conversión interna. Las reglas de conservación de la energía requieren que la energía electrónica en AB* se transforme en energía vibro-rotacional en el estado fundamental, por lo que la molécula se forma muy por encima del umbral de disociación de dicho estado.

El último ejemplo de disociación indirecta se representa en la Figura 1.3c, donde la absorción del fotón hace que la molécula llegue a un estado electrónico cuasiligado, en el que se evita la ruptura inmediata del enlace como consecuencia de la existencia de una barrera de potencial. El proceso de disociación tiene lugar en estos casos, bien por medio de un mecanismo de redistribución de energía vibracional intramolecular (IVR, del inglés, *Intramolecular Vibrational Redistribution*) entre los diferentes grados de libertad moleculares (predisociación vibracional), o bien por efecto túnel (predisociación rotacional). El tiempo de vida de este estado cuasiligado depende de la probabilidad de transferencia de la energía vibracional intramolecular o, en el efecto túnel, de la anchura de la barrera.

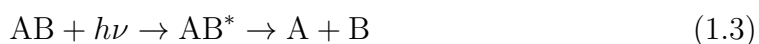
1.1.2. Formación de las esferas de Newton

La obtención de información sobre la dinámica de un proceso de fotodisociación molecular requiere inevitablemente establecer una serie de observables a partir de la distribución espacial y de las distribuciones de energía traslacional e interna de los fragmentos formados en los diferentes canales de disociación. En concreto, la caracterización cinemática y la distribución espacial de los fragmentos resultantes suelen determinarse mediante lo que se conoce como esferas de Newton. El tamaño de las esferas de Newton proporciona información sobre el balance de energía interna y traslacional del proceso, mientras que la distribución de intensidades sobre la superficie de la esfera informa sobre la distribución angular de los fragmentos.

En un proceso de fotoionización:



y en un proceso de fotodisociación



tras la absorción de un fotón de energía $h\nu$ se generan dos fragmentos que son eyectados con el mismo momento lineal en direcciones opuestas respecto al centro de masas de la molécula de partida. En el proceso de fotoionización se cumple que las masas $m_{e^-} \ll m_{AB^+}$, y por tanto, el fotoelectrón recibe esencialmente toda la energía traslacional. En el proceso de fotodisociación, la energía traslacional total es repartida entre los dos fragmentos, de modo que se garantice la conservación de momento y energía. Si consideramos la ruptura de enlace de un sistema molecular como un evento, y estos se repiten una infinidad de veces, los fragmentos darán lugar a sendas distribuciones esféricas en el espacio de velocidades denominadas esferas de Newton.

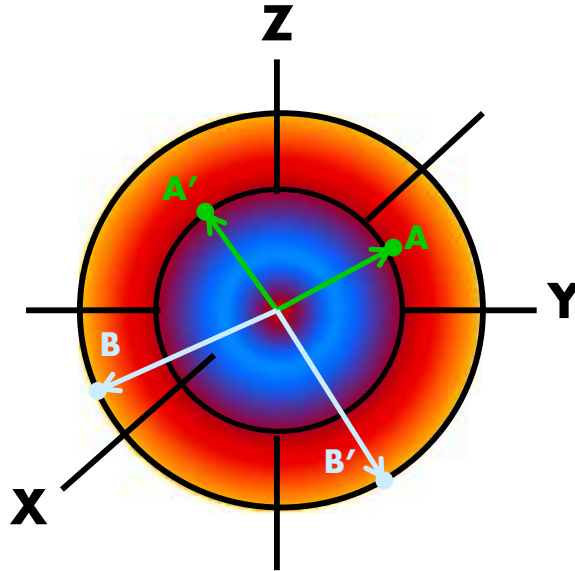


Figura 1.4: Esferas de Newton en el espacio de velocidades formadas por el conjunto de n eventos para la fotodisociación de la molécula AB . Se han representado dos eventos, el evento $A-B$ y el evento $A'-B'$. $v_A = v_{A'}$ es el radio de la esfera de Newton correspondiente al fragmento A , mientras que $v_B = v_{B'}$ es el radio de la esfera de Newton correspondiente al fragmento B . Si el fragmento A tiene mayor masa que el fragmento B , la velocidad de B será mayor que la de A y, por tanto, el radio de la esfera que forman los fragmentos B será mayor.

En la Figura 1.4 se muestran, a modo de ejemplo, las esferas de Newton formadas en el proceso de fotodisociación descrito en la ecuación (1.3). En la Figura, la masa del fragmento A es superior a la del fragmento B , $m_A > m_B$, y, por tanto, la velocidad del fragmento B es superior a la del fragmento A , $v_B > v_A$. Cada fragmento generado con distinta velocidad generará una esfera de Newton distinta.

Todas las esferas de Newton son concéntricas entre sí, de manera que a partir de la medición del tamaño de una esfera de Newton podemos obtener información sobre la velocidad de uno de los fragmentos, como magnitud escalar, y la probabilidad de encontrar a dichos fragmentos eyectados preferentemente en ciertas regiones de la esfera, es decir, sobre la anisotropía del proceso de fotodisociación.

Existen diversas técnicas experimentales que permiten medir las esferas de Newton en un proceso de fotodisociación molecular. De todas ellas, las más empleadas

han sido la técnica de tiempo de vuelo y de imágenes de iones. Ambos tipos de técnicas se basan en la creación y detección de iones, pero difieren en el momento en el que se forman los mismos. En la técnica de imágenes los iones se generan en el punto de formación de las esferas de Newton, mientras que en la técnica de tiempo de vuelo, los iones se generan después de que las esferas de Newton se han expandido. En este trabajo de Tesis Doctoral, se ha utilizado la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones (VMI, del inglés, *Velocity Map Imaging*) [9, 10] y su variante tomográfica de velocidades con imágenes de iones o *slicing* (del inglés, *Slice Imaging*) [11–13], que se describirán en detalle en el Capítulo 2.

1.1.3. Métodos experimentales aplicados al estudio de la fotodisociación molecular

En las secciones anteriores se han descrito las características más importantes de una reacción de fotodisociación y se ha aludido tangencialmente a los observables implicados. En este apartado se introducen adecuadamente dichos observables y se mencionan las técnicas más habituales empleadas en su estudio.

Identificación y caracterización de los fragmentos. Aparte de las técnicas de espectrometría de masas, los láseres pulsados de nanosegundos proporcionan una resolución espectral que permite identificar los productos de un proceso de fotodisociación, muy a menudo el principal problema a resolver. Las técnicas espectroscópicas de detección más empleadas son la fluorescencia inducida por láser (LIF, del inglés, *Laser Induced Fluorescence*) y la ionización láser multifotónica resonante (REMPI, del inglés, *Resonance Enhanced Multiphoton Ionization*). Debido a la resolución espectral, estas técnicas proporcionan información sobre los estados cuánticos de los productos.

Sección eficaz de absorción, σ . Para determinar esta magnitud se deben medir las cantidades absolutas de los fragmentos formados, lo que constituye habitualmente una proeza experimental. En los casos en los que esta información sea relevante, se suelen aplicar calibraciones del sistema experimental efectuados con procesos cuyas σ se conocen bien. Cuando la transición electrónica es a un estado puramente disociativo, es posible establecer la correlación entre la longitud de onda de fotodisociación y σ por medio del espectro electrónico de absorción. No obstante, en el caso de esta Tesis en particular, la sección eficaz de absorción se incluye en el factor de normalización asociado al instrumento.

Energías traslacionales e internas de los productos. La caracterización de un proceso de fotodisociación, una vez conocida la naturaleza constituyente de los productos, requiere conocer la energía con la que se producen los fragmentos. El exceso de energía absorbida por molécula (energía no empleada en la ruptura del enlace) puede transformarse en energía traslacional o energía interna de los productos. El contenido de energía traslacional de los productos aporta información directa sobre la dinámica de la fotodisociación (por ejemplo, la presencia o no de barreras). La técnica que primero se empleó para este fin fue la espectrometría de masas, que presenta dos inconvenientes. En primer lugar, todos los fragmentos son ionizados por el mismo pulso; en segundo lugar, la distribución de energía traslacional de un producto contiene contribuciones de todos los estados cuánticos, tanto del producto detectado como del cofragmento. El uso de la técnica REMPI (del inglés, *Resonance Enhanced Multiphoton Ionization*) acoplada a un tubo de tiempo de vuelo y un detector de iones (conjunto conocido como espectroscopía traslacional de tiempo de vuelo con resolución de masas, TOFMS, del inglés *Time-Of-Flight Mass Spectrometry*) supuso poder detectar de forma selectiva estados cuánticos determinados de un único fragmento. Los perfiles de energía traslacional del fragmento contienen información únicamente acerca de la distribución de energía del cofragmento. Una variante de la espectroscopía traslacional ampliamente empleada es la espectroscopía Doppler, en la que la velocidad de los fragmentos, tanto en dirección como en magnitud, se determina mediante la medida del desplazamiento Doppler producido en la absorción. Un avance significativo en la medida de la distribución de energía traslacional se realizó con el descubrimiento de los detectores de partículas cargadas con resolución bidimensional sensibles a la posición (MCP, del inglés, *Microchannel Plate*), que permitieron por primera vez la observación directa, mediante un mapa de velocidades bidimensional, de las distribuciones de energía traslacional y angular de los productos en la esfera de Newton. La combinación de la técnica REMPI con el uso de detectores bidimensionales se denomina *cartografía de velocidades con imágenes de iones* y se detalla en el siguiente Capítulo. La obtención de las distribuciones de energía traslacional a partir de imágenes de cartografía y tomografía de velocidades se explica en detalle en el siguiente apartado. En aquellos casos en los que se pretende obtener directamente la distribución de estados rotacionales y vibracionales de los fragmentos, las técnicas más empleadas han sido la espectroscopía láser por absorción en el IR, la espectroscopía Raman y la espectroscopía REMPI.

Correlaciones vectoriales. Un proceso de fotodisociación se puede caracterizar espacialmente mediante tres magnitudes vectoriales: el momento dipolar de transición, μ , el momento angular de los fragmentos, J , y la velocidad relativa de los fragmentos, v . Las correlaciones producidas entre estas tres magnitudes pueden determinarse mediante perfiles Doppler, perfiles de velocidades por tiempo de vuelo o imágenes de iones aplicando técnicas de fluorescencia inducida por láser

(LIF, del inglés, *Laser Induced Fluorescence*) o REMPI en cada caso. Una parte importante de este Capítulo, así como del Capítulo 3, está dedicada al análisis de dichas correlaciones a partir de imágenes de cartografía y tomografía de velocidades.

Tiempos de vida. En general, para determinar el tiempo de vida de un cierto estado excitado es necesario llevar a cabo experimentos de bombeo y sonda con láseres adecuados al régimen temporal del proceso en cuestión. Para fotodisociaciones directas, donde los tiempos de vida de los estados disociativos suelen ser inferiores a 1 ps, es necesario emplear láseres pulsados de femtosegundos. Sin embargo, para fotodisociaciones indirectas, como las predisociaciones, con tiempos de vida superiores a varios picosegundos o decenas de picosegundos, basta con la aplicación de láseres de picosegundos para el seguimiento de los procesos en tiempo real.

1.1.4. Cinemática de la fotodisociación molecular

En este apartado se presenta el análisis detallado de la energética de los procesos estudiados en este trabajo: procesos de fotodisociación producidos en haces moleculares por pulsos láser y detección REMPI de los fragmentos, ambos en la escala temporal de los nanosegundos, y detección mediante técnicas de imágenes de iones.

Si consideramos el ejemplo dado por la ecuación (1.3), en el que una molécula AB, tras la absorción de un fotón, pasa a un estado electrónico excitado para posteriormente romperse en los fragmentos A y B, el balance de energía vendrá dado por:

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

donde D_0 denota la energía mínima necesaria para romper el enlace A–B (energía de disociación), E_{int} es la energía interna de la molécula o fragmento correspondiente, E_{tr} es su energía traslacional y $nh\nu$ es la energía aportada por los n fotones involucrados en el proceso.

Esta ecuación puede simplificarse si se supone que la energía interna de la molécula de partida, $E_{int}(AB)$, es despreciable como consecuencia del enfriamiento de los grados internos de las moléculas de partida (vibracionales y rotacionales), producido por la expansión supersónica por la que se forma el haz molecular. Además, $E_{tr}(AB)$ es cero por definición al escoger el sistema de coordenadas del centro de masas (CM) como referencia. Teniendo en cuenta estas consideraciones, podemos definir una energía disponible total del sistema E_{disp} como:

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

Del mismo modo, es posible definir una energía traslacional total del sistema, E_T , como:

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

donde m_i es la masa del fragmento correspondiente y $|\vec{v}_i|$ es el módulo del vector velocidad de cada fragmento.

Por otra parte, la regla de conservación del momento lineal en el sistema de referencia del CM implica:

$$m_A\vec{v}_A + m_B\vec{v}_B = 0 \quad (1.7)$$

que llevado a la ecuación (1.6), permite expresar la energía traslacional de cada uno de los fragmentos como:

$$E_{tr}(A) = \frac{m_B}{m_A + m_B} E_T \quad (1.8)$$

$$E_{tr}(B) = \frac{m_A}{m_A + m_B} E_T \quad (1.9)$$

donde $m_B/(m_A+m_B)$ y $m_A/(m_A+m_B)$ son factores de masa. Queda de manifiesto, que la energía traslacional total del sistema está directamente relacionada con la energía disponible:

$$E_T = E_{disp} - E_{int}(A) - E_{int}(B) = nh\nu - D_0 - E_{int}(A) - E_{int}(B) \quad (1.10)$$

En consecuencia, la medida de la magnitud de la velocidad de los fragmentos formados proporciona las distribuciones de energía traslacional e interna de los mismos.

1.1.5. Distribución espacial de los productos. Anisotropía de la disociación

En un proceso de fotodisociación los fragmentos no son eyectados, en general, en todas las direcciones con la misma probabilidad. La distribución espacial de los fragmentos se puede representar a través del ángulo que forma el vector polarización del campo eléctrico del pulso láser de fotólisis, ε_p , con los vectores velocidad en el sistema de coordenadas del CM, v_A y v_B . Esta distribución de partículas sobre las esferas de Newton es generalmente anisotrópica y viene dada por la dirección del vector momento dipolar de transición respecto a las coordenadas propias del sistema molecular.

La transición entre dos estados electrónicos permitida por dipolo eléctrico que se produce por la absorción de un fotón de luz linealmente polarizada, ocurre preferentemente cuando el momento dipolar de transición, μ , es paralelo al vector polarización de la radiación incidente, ε_p . Para una molécula diatómica, la naturaleza de la transición dependerá de la simetría de los estados inicial y final, pudiéndose definir dos situaciones extremas: transiciones paralelas, donde el momento dipolar de transición, μ , es paralelo al eje internuclear de la molécula (transiciones entre estados $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ o $\Pi \leftrightarrow \Pi$), o transiciones perpendiculares, donde el momento dipolar de transición, μ , es perpendicular al eje internuclear de la molécula (transiciones $\Pi \leftrightarrow \Sigma$).

En procesos de disociación rápidos, en escalas de tiempos inferiores a un período de rotación de la molécula, como ocurre con los procesos de fotodisociación directa, el alineamiento efectivo originado por la absorción del fotón confiere un alineamiento espacial a las velocidades de salida de los fragmentos, v , que salen despedidos según la dirección del eje internuclear de la molécula. Se establece, por tanto, una relación entre el vector velocidad de los fragmentos y el vector polarización de la radiación, que se manifiesta mediante distribuciones angulares anisotrópicas de los fragmentos.

En procesos de fotodisociación indirectos, en los que el tiempo de disociación es del mismo orden que el período rotacional de la molécula, el alineamiento espacial producido por la absorción del fotón se amortigua con el tiempo, de modo que los productos saldrán eyectados en todas las direcciones del espacio con similar probabilidad.

El tratamiento analítico de la distribución angular de los fragmentos procedentes de un proceso de fotodisociación producido por excitación con un solo fotón de luz linealmente polarizada, viene dado por la siguiente expresión, obtenida por Zare y Hershbach [14–16]:

$$I(\theta)_{dis} = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \theta)] \quad (1.11)$$

donde $I_{dis}(\theta)$ es la distribución espacial de intensidad de un determinado fragmento; θ es el ángulo que forman el vector polarización de la radiación (ε_p) y la velocidad con que dicho fragmento es eyectado (v); σ es la sección eficaz de absorción que aparece normalizada al ángulo sólido; β es el parámetro de anisotropía y $P_2(\cos \theta)$ es el segundo polinomio de Legendre, que se define como $P_2(\cos \theta) = (1/2)(3 \cos^2 \theta - 1)$.

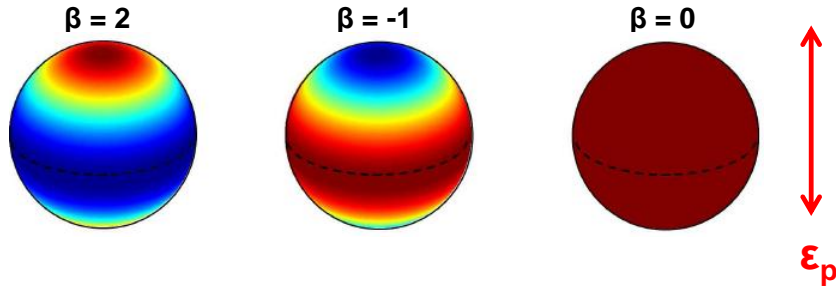


Figura 1.5: Representación tridimensional de la distribución de intensidades dada por la ecuación (1.11) para diferentes valores del parámetro de anisotropía β . Para $\beta=2$ (transición paralela), la distribución viene dada por la función $\cos^2 \theta$. Para $\beta=-1$ (transición perpendicular), la distribución viene dada por la función $\sin^2 \theta$. Para $\beta=0$ nos encontramos ante una distribución isotrópica y la probabilidad de encontrar los fragmentos en cualquier dirección del espacio es la misma. La flecha bidireccional a la derecha de las figuras representa la polarización del láser con respecto al enlace A-B, mientras que en la escala de colores elegida, el color más oscuro indica las zonas más probables de encontrar los eventos.

En la Figura 1.5 se representa la distribución de intensidades correspondiente a la esfera de Newton de un determinado fragmento, dada por la ecuación (1.11). Se han supuesto tres casos límite para el parámetro de anisotropía β . En procesos de fotodisociación directa, es decir, procesos anisotrópicos, los valores límite del parámetro de anisotropía β , están relacionados con los dos tipos de transiciones mencionados anteriormente. Un valor límite de $\beta=2$ indica una transición paralela, dada por una distribución de fragmentos de doble lóbulo del tipo $\cos^2 \theta$:

$$I(\theta)_{dis} \propto \frac{1}{4\pi} (3 \cos^2 \theta) = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta \quad (1.12)$$

Si el parámetro de anisotropía β , toma el valor límite -1 nos encontramos ante una transición perpendicular, y la distribución de los fragmentos será de tipo toroidal, $\text{sen}^2\theta$:

$$I(\theta)_{dis} \propto \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{3}{2} \cos^2 \theta + \frac{1}{2}\right) = \frac{3}{8\pi} (1 - \cos^2 \theta) = \frac{3}{8\pi} \text{sen}^2 \theta \quad (1.13)$$

Como veremos más adelante, el parámetro de anisotropía refleja la correlación vectorial entre el momento dipolar de transición, μ y la velocidad de los fragmentos, v . Dicha correlación es máxima para transiciones puras y posterior disociación sobre una superficie de energía potencial repulsiva en moléculas diatómicas – lo que se conoce como límite axial – pero puede desdibujarse y hasta desaparecer en el caso de moléculas poliatómicas. Procesos predisociativos o efectos vibracionales en la absorción como los estudiados en esta Tesis Doctoral rompen el límite axial y apartan el valor de β de los valores límite $\beta=2$ y $\beta=-1$, pudiendo obtenerse distribuciones completamente isotrópicas (Figura 1.5) caracterizadas por un valor de $\beta=0$. La ruptura del límite axial, y de su variante más general, *el límite de configuración única de disociación*, se estudiará en detalle en los Capítulos dedicados a la fotodisociación de yoduro de metilo, mientras que en el Apartado 1.2.3 se introducirá el tratamiento teórico de la despolarización producida por la rotación de la molécula de partida en un proceso de predisociación.

1.1.6. Polarización de los fragmentos

Las ecuaciones (1.11), (1.12) y (1.13) describen únicamente la distribución espacial de los fragmentos respecto al vector polarización del láser de fotólisis, pero no la distribución de fragmentos detectada en el sistema laboratorio. La técnica REM-PI, empleada en este trabajo para la detección de los productos de disociación, es sensible tanto a la velocidad de los fragmentos como a su polarización, es decir, a la orientación de su momento angular total en el espacio. En consecuencia, la distribución espacial de los productos debe ponderarse en función de la probabilidad de detección para generar la distribución de intensidades, $I(\theta)_{int}$, correspondiente:

$$I(\theta)_{int} = I(\theta)_{dis} \times I(\theta)_{det} \quad (1.14)$$

Para un esquema de detección REMPI empleando luz linealmente polarizada, la distribución de intensidades vendrá dada por:

$$I(\theta)_{int} = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \theta)] \sum_{i=0}^{2n} c_i P_i(\cos \theta) \quad (1.15)$$

donde n es el número de fotones de la etapa resonante del proceso REMPI y $P_i(x)$ son polinomios de Legendre. Aplicando el producto de polinomios de Legendre a la ecuación (1.15) se obtiene:

$$I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_{i=0}^{2n+2} \beta_i P_i(\cos \theta) \quad (1.16)$$

donde los coeficientes β_i son los parámetros de anisotropía que permiten describir fenomenológicamente el proceso de disociación y de polarización de los fragmentos, pero carecen de un significado físico concreto.

Cuando los láseres de bombeo (fotólisis) y sonda (detección) están linealmente polarizados, sólo aparecen los términos pares en la ecuación. Si además el esquema de detección es REMPI (2+1), $n=2$ y la suma se reduce a los tres primeros términos pares [3, 16–18]:

$$I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta_2 P_2(\cos \theta) + \beta_4 P_4(\cos \theta) + \beta_6 P_6(\cos \theta)] \quad (1.17)$$

donde $P_2(x)=1/2[3x^2-1]$, $P_4(x)=1/8[35x^4-30x^2+3]$ y $P_6(x)=1/16[231x^6-315x^4+105x^2-5]$.

La transformación de los coeficientes β_i en un conjunto alternativo de parámetros con significado físico ha sido tratado ampliamente en la literatura desde diferentes puntos de vista. En la siguiente Sección se hace una revisión de dichos trabajos, profundizando en la metodología empleada en este trabajo de Tesis Doctoral.

1.2. Estereodinámica de la fotodisociación molecular

El parámetro de anisotropía β proporciona información sobre la distribución espacial de los productos de un proceso de disociación, pero contiene poca o ninguna información acerca de varios aspectos de la dinámica de disociación, tales como la forma de las superficies de energía potencial involucradas lejos de la región de

Franck-Condon, la naturaleza de los cruces entre ellas o las fuerzas de largo alcance que no alteran el estado asintótico de los fotofragmentos [17].

Los parámetros de anisotropía β_2 , β_4 y β_6 que, como se ha indicado anteriormente, carecen de un significado físico determinado, están relacionados tanto con el parámetro β como con los parámetros de polarización de los fotofragmentos a través de relaciones no lineales. Para poder desenlazar la información relativa a cada uno de estos parámetros de anisotropía es necesario desarrollar estrategias metodológicas, siendo el estudio de la estereodinámica de la fotodisociación la metodología de mayor aplicación desde el punto de vista experimental.

La estereodinámica se asienta sobre la hipótesis de que la dinámica de un proceso de disociación – simetría del estado excitado y acoplamientos, escalas temporales de disociación y los detalles sobre las fuerzas y los pares de torsión entre los fragmentos de separación – queda completamente descrita mediante las correlaciones entre los tres vectores que describen el proceso de disociación: el momento dipolar de transición μ , la velocidad relativa de los fotofragmentos v , y el momento angular J de los fotoproductos [19–21].

En las últimas décadas se ha llevado a cabo un esfuerzo experimental y teórico considerable para caracterizar la polarización de los fotofragmentos en un proceso de fotodisociación molecular. Como resultado de ello, se han desarrollado diversos formalismos, cuánticos, clásicos o semiclásicos, para describir la polarización del momento angular de los fotofragmentos mediante desarrollos multipolares sobre armónicos esféricos [17, 22–24].

En 1986, Dixon [3] usó un tratamiento semiclásico para describir la polarización del momento angular de los fotofragmentos de un proceso de fotodisociación molecular en términos de momentos bipolares $\beta_Q^K(k_1 k_2)$ [25], definidos en el sistema de referencia del laboratorio (véase la Figura 1.6) y válido en el límite de momentos angulares J altos. El trabajo incluía estrategias para extraer dichos momentos bipolares a partir de medidas experimentales de perfiles de línea Doppler de los fotofragmentos. Hall y Houston [19] presentaron en 1989 una revisión de la determinación de las correlaciones vectoriales en experimentos de fotodisociación.

El tratamiento cuántico corrió a cargo, principalmente, de Vasyutinskii en 1983 [26] y más tarde de Siebbeles y colaboradores en 1994 [24]. En 1998, Chen y Pei [27] reexaminaron el uso de las medidas de perfiles Doppler de los fotofragmentos para determinar correlaciones vectoriales y desarrollaron un tratamiento alternativo basado en la matriz densidad completa.

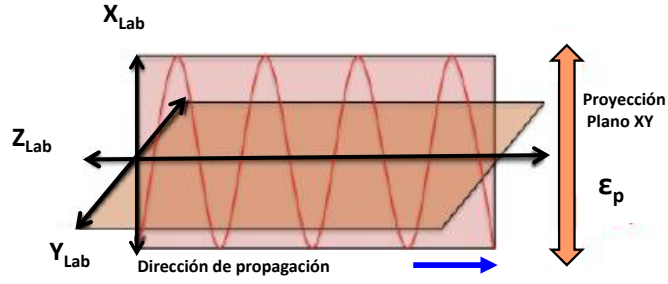


Figura 1.6: Sistema de referencia del laboratorio. A la izquierda de la figura se representa el haz láser polarizado linealmente en el plano XY . La proyección de este plano nos da la dirección de polarización ϵ_p que es fija y vertical.

Un año más tarde, en 1999, Rakitzis y Zare [17], desarrollaron una descripción fenomenológica de las distribuciones del momento angular de los fotofragmentos en el sistema de referencia de la molécula (véase la Figura 1.7), equivalente a la descripción de Siebbeles y colaboradores [24]. Rakitzis y Zare introdujeron un conjunto novedoso de parámetros de polarización, $a_q^k(p)$, definidos en el sistema de referencia del centro de masas o molecular, que permiten separar los factores dinámicos de los puramente geométricos.

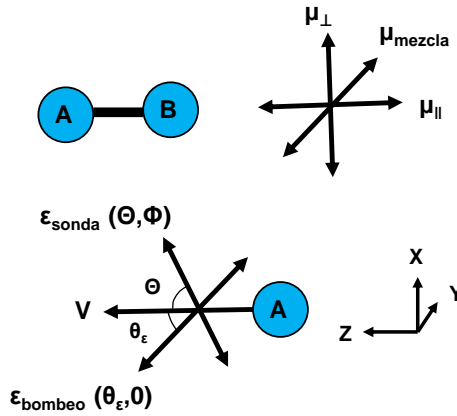


Figura 1.7: Sistema de referencia molecular. El eje Z es paralelo a v , y el eje Y es perpendicular al plano definido por v y el eje de polarización de bombeo ϵ_{bombeo} . El ángulo entre v y ϵ_{bombeo} es θ_{ϵ} , el ángulo entre v y ϵ_{sonda} es Θ , y Φ es el ángulo azimutal de ϵ_{bombeo} y ϵ_{sonda} sobre v [17].

La novedad del tratamiento de Rakitzis y Zare radica en la descripción de la polarización del momento angular de un determinado fotofragmento en función de

contribuciones coherentes e incoherentes. Las transiciones paralelas y perpendiculares proporcionan contribuciones incoherentes, descritas por los parámetros $a_0^k(\parallel)$, $a_0^k(\perp)$ y $a_2^k(\perp)$, respectivamente; las interferencias entre transiciones paralelas y perpendiculares proporcionan contribuciones coherentes descritas por los parámetros $a_1^k(\parallel, \perp)$ [16, 17, 20].

El formalismo abarca todo el espacio completo de señales experimentales para la fotodisociación a un fotón de cualquier molécula produciendo dos fragmentos, de modo que todas las posibles señales experimentales de polarización pueden ser ajustadas al conjunto $a_q^k(p)$. El tratamiento se aplicó inicialmente con éxito al caso de moléculas diatómicas en el límite de disociación axial y más adelante se presentó una extensión del mismo para moléculas poliatómicas, tanto en el límite de disociación axial [23, 28] como fuera de él [29].

Vasyutinskii y colaboradores han seguido una trayectoria similar a la de Rakitzis, presentando un conjunto propio de parámetros de anisotropía, $s_2, \alpha_2, \gamma_2, \gamma'_2$ y η_2 , que han aplicado a su vez a diferentes sistemas [22, 30, 31]. Es importante señalar, que ambos conjuntos de parámetros son equivalentes, es decir, que conocido uno de ellos, es relativamente trivial obtener el otro.

Los desarrollos multipolares de Rakitzis y Vasyutinskii no difieren formalmente de la descripción original del problema de las correlaciones vectoriales desarrollado por Dixon [3] siendo, de nuevo, sencillo determinar un conjunto dado de parámetros si es conocido otro [32]. Es importante, sin embargo, tener en cuenta que, aunque las descripciones cuántica y clásica describen la polarización del momento angular de los fotoproductos, no lo hacen exactamente de la misma manera. Mientras que los tratamientos semiclásicos proporcionan la probabilidad de encontrar el momento angular de un fotofragmento alineado a lo largo de una determinada dirección (dada por las coordenadas polares del sistema de referencia del laboratorio), en los tratamientos cuánticos, dicha probabilidad es reemplazada por la distribución de población del momento angular en el estado de mínima energía definido a lo largo de la dirección dada.

Pese al esfuerzo llevado a cabo desde el trabajo de Dixon para reformular el problema de la polarización del momento angular de los fotofragmentos, la descripción que proporcionan los momentos bipolares $\beta_Q^K(k_1 k_2)$ sigue sin encontrar competencia en el límite semiclásico. Los momentos bipolares son los coeficientes de la expansión armónica bipolar de la distribución de probabilidad espacial de v y J en el sistema de referencia dado por μ , que está a su vez alineado en el sistema de referencia dado por la polarización del láser de fotólisis fijado en el espacio [3].

Aunque matemáticamente válido para cualquier sistema, los momentos bipolares $\beta_Q^K(k_1 k_2)$ presentan un significado especialmente intuitivo en el caso de fotofragmentos producidos con valores altos del momento angular J , para los que los efectos de coherencia desaparecen. El experimento de disociación y subsiguiente detección por fluorescencia inducida por láser (LIF, del inglés *Laser Induced Fluorescence*) o REMPI de los fragmentos empleando un único fotón en cada etapa (en el caso de detección REMPI, en la etapa resonante) de una muestra isotrópica, proporciona datos de perfiles Doppler o de imágenes de iones sensibles a cinco momentos bipolares de segundo orden: el momento $\beta_0^2(20)$, que describe la correlación $\mu - v$; el momento $\beta_0^0(22)$, que describe la correlación $v - J$; el momento $\beta_0^2(02)$, que describe la correlación $\mu - J$; el momento $\beta_0^2(22)$, que describe la correlación cuadrática $\mu - v - J$; y el momento $\beta_0^2(42)$ que describe la correlación $\mu - v - J$ de orden 4 [1]. El límite semiclásico conlleva simplificaciones adicionales, como la desaparición o degeneración de los términos de orden 4 (y superiores). En concreto, la correlación $\mu - v - J$ de cuarto orden se puede expresar en términos de las correlaciones cuadrática $\mu - v - J$ y de la correlación $\mu - J$, lo que reduce de manera efectiva a cuatro el número de parámetros necesarios para caracterizar el proceso. Los momentos bipolares de Dixon de segundo orden pueden interpretarse clásicamente como el valor esperado del segundo polinomio de Legendre $\langle P_2(\cos \theta) \rangle$, donde θ es el ángulo entre los dos vectores correspondientes, proporcionando a cada parámetro valores límites que van desde -0.5 (si los vectores son ortogonales) a 1 (si los vectores son paralelos).

1.2.1. Determinación experimental de los momentos bipolares

Los fundamentos experimentales sobre los que se asienta el estudio estereodinámico de la fotodisociación molecular son dos: en primer lugar, que la eficiencia de absorción de la molécula es máxima cuando el vector de polarización del campo eléctrico del pulso láser de fotólisis, ε_p , es paralelo al momento dipolar de la transición, μ , lo que genera una distribución particular de moléculas excitadas y, por tanto, un conjunto de fragmentos con velocidades bien definidas en el sistema de referencia del laboratorio; en segundo lugar, la eficiencia de detección del fragmento varía con la proyección de su momento angular respecto al vector del campo eléctrico del láser de sonda. En consecuencia, cuando los láseres de bombeo y sonda estén polarizados, la distribución de la señal correspondiente a los fragmentos será anisotrópica (presentará direcciones preferentes en el espacio) y se podrá medir en el sistema de referencia del laboratorio.

La obtención de las correlaciones vectoriales a partir de los observables experimentales constituye en sí uno de los principales retos en el estudio de la estereodinámica de la fotodisociación molecular y ocupa, consecuentemente, una parte proporcional de los trabajos publicados al respecto. El problema radica en que para determinar un número determinado de parámetros de polarización (asociados al sistema de referencia del centro de masas), es necesario generar un conjunto equivalente de datos experimentales (asociados al sistema de referencia del laboratorio). Las estrategias empleadas se basan en la adquisición de conjuntos de datos tomados en diferentes configuraciones experimentales, siendo la más empleada la que varía la orientación relativa de los vectores de polarización de los pulsos láser de bombeo y sonda.

En este trabajo se ha estudiado la fotodisociación de diferentes sistemas moleculares en haces moleculares mediante detección REMPI y de imágenes de iones de los fotofragmentos. Como veremos detenidamente en el Capítulo 2, la obtención de información a partir de imágenes de iones obtenidas por cartografía de velocidades requiere el uso de algoritmos de inversión que permitan reconstruir la distribución tridimensional (3D) de velocidades de las partículas a partir de la proyección bidimensional (2D) recogida en el detector. Tales algoritmos imponen que la distribución original tridimensional posea simetría cilíndrica, pues únicamente en ese caso la proyección bidimensional en un plano que contenga al eje de simetría contendrá información suficiente para reconstruir sin ambigüedades la distribución original [33]. Los métodos de reconstrucción restringen, por tanto, el conjunto de configuraciones experimentales posibles, lo que obstaculiza la obtención de información estereodinámica ¹

En consecuencia, el desarrollo de la técnica de tomografía de velocidades con imágenes de iones (*Slice imaging*) [34, 35] ha sido clave para explicar los estudios de estereodinámica que han sido publicados en la última década. El uso de esta técnica permite una medición directa de la sección central de la esfera de iones y, por tanto, de las esferas de Newton correspondientes, sin imponer restricciones geométricas. El requisito impuesto por la estereodinámica de disponer de un conjunto de datos experimentales igual (o superior) al número de parámetros de anisotropía involucrados, se satisface fácilmente empleando diferentes configuraciones de polarización de los pulsos láser de bombeo y sonda.

¹Lo obstaculiza pero no lo impide, como demuestra, por ejemplo el artículo de T. P. Rakitzis. *Direct measurement of photofragment alignment from unnormalized Abel-invertible images*, Chem. Phys. Lett. **342**, 121 (2001).

Aunque son varios los grupos que han empleado la técnica de tomografía de velocidades para extraer las correlaciones vectoriales de los fotoproductos de un proceso de fotodisociación, la mayoría de ellos se han centrado en fragmentos atómicos o diatómicos, para los que, como se ha comentado con anterioridad, los momentos bipolares de Dixon no presentan un significado físico definido. Así mismo, los fragmentos poliatómicos presentan habitualmente una distribución ancha de velocidades sin una separación bien definida de los diferentes estados cuánticos, lo que dificulta la extracción de información a partir de parámetros de polarización puramente cuánticos como los presentados por Rakitzis y Zare [23, 28, 29] o Vasyutinskii y colaboradores [22, 30, 31].

En 2011, el grupo de North [1] demostró la utilidad de la técnica de tomografía de velocidades para la determinación de las correlaciones vectoriales dependientes de la velocidad de fragmentos moleculares, además de proporcionar el formalismo necesario para determinar de forma cuantitativa los momentos bipolares de Dixon dependientes de la velocidad a partir de los parámetros de anisotropía extraídos de las imágenes de iones. Para ello, desarrolló un conjunto de ecuaciones que relacionan de forma sencilla los parámetros β_i obtenidos a partir de imágenes tomadas en distintas geometrías de polarización de los láseres de bombeo y sonda, con los momentos bipolares de Dixon [3].

En los siguientes apartados de esta sección se describe detalladamente este conjunto de ecuaciones, el cual ha sido utilizado en este trabajo de Tesis Doctoral para el estudio de la estereodinámica de los distintos procesos de fotodisociación que se presentan.

1.2.2. Expresión analítica de los momentos bipolares en el límite de J altos

Como se ha indicado en el apartado anterior, las distribuciones angulares extraídas de las imágenes de iones se expresan como una combinación lineal de polinomios de Legendre. Cuando se utiliza luz linealmente polarizada de bombeo y sonda (o si la molécula de la muestra no es quiral independientemente de las polarizaciones de los láseres), sólo están presentes los términos de orden par. Para fotodisociación producida por la absorción de un fotón y detección mediante un esquema REMPI (1+1) de los fotofragmentos, la ecuación (1.16) viene dada por:

$$I^{FG}(\theta) = 1 + \beta_2^{FG} P_2(\cos \theta) + \beta_4^{FG} P_4(\cos \theta) \quad (1.18)$$

donde F y G denotan, respectivamente, la dirección de polarización de los láseres de bombeo y sonda, en el sistema de referencia del laboratorio. Dada la configuración habitual de las máquinas de haces moleculares en la que los pulsos láser se propagan perpendicularmente al eje de tiempo de vuelo, existen dos orientaciones posibles para luz linealmente polarizada y dos para luz circularmente polarizada. La luz linealmente polarizada puede estar dirigida a lo largo del eje de tiempo de vuelo, eje Z , o a lo largo de un vector X paralelo al plano de la imagen. La luz circularmente polarizada puede estar dirigida en la dirección de propagación (Y) o en dirección contraria a la propagación.

El formalismo de North y colaboradores [1] proporciona un conjunto de ecuaciones que relacionan los momentos bipolares de Dixon con los parámetros de anisotropía β_2^{FG} y β_4^{FG} . En el límite semiclásico correspondiente a los fragmentos formados con momento angular alto, en el que los efectos de coherencia por interferencias entre varias superficies aparecen principalmente en la orientación de los fotofragmentos (que solo se manifiesta cuando los fragmentos se sondan con luz circularmente polarizada), los coeficientes β_i^{FG} de tres geometrías experimentales (XX , XZ , y ZX) proporcionan información suficiente para determinar las correlaciones vectoriales relevantes. La contribución de los efectos de coherencia disminuye con una dependencia de $1/J$, por lo que el límite de J altos es apropiado para la detección de fragmentos con aproximadamente $J > 10$, siendo estos efectos sólo responsables de un pequeño porcentaje del total de la polarización de J .

Para procesos de disociación a un fotón y un esquema de detección REMPI (1+1) empleando luz linealmente polarizada, son necesarios cinco momentos bipolares para caracterizar el sistema: $\beta_0^2(20)$, $\beta_0^0(22)$, $\beta_0^2(02)$, $\beta_0^2(22)$ y $\beta_0^2(42)$, mientras que las imágenes proporcionan sólo cuatro parámetros β_i^{FG} : β_2^{XX} , β_4^{XX} , β_2^{XZ} y β_2^{ZX} . Los parámetros β_4^{XZ} y β_4^{ZX} son nulos, pues cuando el pulso está polarizado según el eje Z – perpendicular al detector – la información estereodinámica asociada al mismo se pierde. Con cinco momentos bipolares por determinar y cuatro parámetros β_i^{FG} , el problema sería irresoluble si no fuera porque en el límite semiclásico de J altos, el momento $\beta_0^2(42)$ no es un parámetro independiente y viene dado por [1]:

$$\beta_0^2(42) = \frac{7}{12}\beta_0^2(02) - \frac{5}{12}\beta_0^2(22) \quad (1.19)$$

El tratamiento de North y colaboradores parte de la expresión de la probabilidad de detección de los fotofragmentos en el sistema de referencia molecular de Rakitzis y Zare [17]:

$$\begin{aligned}
 I[\Theta, \Phi, \theta_\varepsilon, \beta, a_q^2(p)] = & \\
 & 1 + h^{(2)} \{ (1 + \beta) \cos^2 \theta_\varepsilon a_0^2(\parallel) P_2(\cos \Theta) \\
 & + (1 - \beta/2) \text{sen}^2 \theta_\varepsilon a_0^2(\perp) P_2(\cos \Theta) \\
 & + \text{sen} \theta_\varepsilon \cos \theta_\varepsilon \text{Re}[a_1^2(\parallel, \perp)] \sqrt{3/2} \text{sen}^2 \Theta \cos \Phi \\
 & + (1 - \beta/2) \text{sen}^2 \theta_\varepsilon a_2^2(\perp) \sqrt{3/2} \text{sen} \Theta \cos 2\Phi \}
 \end{aligned} \tag{1.20}$$

donde Θ es el ángulo formado por la polarización del láser de sonda y la velocidad v ; θ_ε es el ángulo entre la polarización del láser de bombeo y v , y Φ es el ángulo azimutal entre los vectores de polarización de ambos pulsos sobre v . β es la anisotropía espacial de la disociación y $a_q^2(p)$ son los parámetros de alineamiento de segundo orden en el sistema de referencia molecular. El coeficiente $h^{(2)}$ es el coeficiente de sensibilidad de la transición, que depende de la rama rotacional de la transición resonante utilizada en la ionización del fotofragmento. Las expresiones para el coeficiente $h^{(2)}$ vienen dadas por Greene y Zare [36, 37]. En el límite de J altos, $h^{(2)}$ se aproxima a -0.5 para las ramas P y R .

En las imágenes de tomografía, los ángulos Θ y θ_ε son iguales, o bien al ángulo θ (el ángulo entre la velocidad de fragmento y el eje X) si el láser correspondiente está polarizado en el eje X (en el plano de la imagen), o $\pi/2$ si el láser esta polarizado según el eje Z (perpendicular al plano de la imagen). Por tanto, el ángulo Φ será igual a 0 si ambos pulsos están polarizados en el mismo plano, o $\pi/2$ si son ortogonales.

Para relacionar la probabilidad de detección de una configuración de polarización específica con los coeficientes experimentales β_k^{FG} de la ecuación (1.18), North y colaboradores integran la ecuación (1.20) con el correspondiente polinomio de Legendre:

$$\beta_k^{FG} = \int_0^\theta I[\Theta, \Phi, \theta_\varepsilon, \beta_Q^K(k_1, k_2)] P_k(\cos \theta) \left(\frac{2k+1}{2}\right) \text{sen} \theta d\theta \tag{1.21}$$

Como resultado de la integración para las tres geometrías de polarización del láser, se obtienen las siguientes ecuaciones para los coeficientes β_k^{FG} en función de los momentos bipolares de Dixon:

$$\beta_2^{XX} = \left(\frac{10}{7}\right) \frac{7\beta_0^2(20) - h^{(2)}(4\beta_0^2(22) - 7\beta_0^0(22))}{4h^{(2)}\beta_0^2(02) + 5} \quad (1.22)$$

$$\beta_4^{XX} = \left(\frac{6h^{(2)}}{7}\right) \frac{7\beta_0^2(02) - 5\beta_0^2(22)}{4h^{(2)}\beta_0^2(02) + 5} \quad (1.23)$$

$$\beta_2^{XZ} = -\frac{4\beta_0^2(20) + h^{(2)}(3\beta_0^2(22) - \beta_0^2(02))}{h^{(2)}(\beta_0^2(22) + \beta_0^2(02) + 2\beta_0^0(22)) - 2} \quad (1.24)$$

$$\beta_2^{ZX} = h^{(2)} \frac{\beta_0^2(02) - 3\beta_0^2(22) - 4\beta_0^0(22)}{2\beta_0^2(20) + h^{(2)}(\beta_0^2(22) + \beta_0^2(02)) - 2} \quad (1.25)$$

La imagen XX da lugar a dos términos de segundo y cuarto orden (ecuaciones (1.22) y (1.23)), ya que ambos láseres están polarizados paralelos al plano de la imagen y, por tanto, la proyección del campo eléctrico de cada láser sobre la velocidad de fragmento varía con θ . Mientras que el coeficiente β_2^{XX} es sensible a los cuatro parámetros de alineación, el coeficiente β_4^{XX} sólo es dependiente del alineamiento rotacional $\beta_0^2(02)$ y de la triple correlación vectorial $\mu - v - J$, $\beta_0^2(22)$.

La anisotropía de la imagen XZ, β_2^{XZ} , está dominada generalmente por la correlación $\mu - v$, $\beta_0^2(20)$, que, en aquellos casos en los que no existe una gran correlación del momento angular — ya sea debido a que el fragmento tenga momento angular cero o cuando se produce saturación en la detección a altas potencias del láser de sonda — se reduce a la anisotropía espacial, cumpliéndose $\beta_2^{XZ} = 2\beta_0^2(20) = \beta$.

Del mismo modo, en el límite de pequeñas correlaciones vectoriales relacionadas con el momento dipolar de transición μ , la anisotropía de la imagen ZX, β_2^{ZX} , se reduce a la doble correlación $v - J$, $\beta_2^{ZX} = 2h^{(2)}\beta_0^0(22)$. Este es el caso, por ejemplo, cuando el tiempo de vida de disociación es mucho mayor que el periodo de rotación de la molécula, lo que resulta en una pérdida casi completa de la información de μ antes de la fragmentación.

Ambas ecuaciones reducidas, correspondientes al límite de pequeñas correlaciones vectoriales, son válidas incluso fuera del límite de J altos, y su validez se puede identificar fácilmente a partir de observaciones experimentales. En el límite de baja correlación de J , la anisotropía de la imagen sólo será dependiente de la polarización del láser de bombeo ($\beta_2^{ZX} = \beta_2^{ZZ}$ y $\beta_2^{XX} = \beta_2^{XZ}$), y en el límite de baja correlación de μ , la anisotropía de la imagen sólo será dependiente de la polarización del láser de sonda ($\beta_2^{ZX} = \beta_2^{XX}$ y $\beta_2^{ZZ} = \beta_2^{XZ}$).

En el caso de la configuración ZZ, como los campos eléctricos de ambos láseres están polarizados perpendicularmente al vector de velocidad del fragmento, la imagen será siempre isotrópica y, por tanto, $\beta_2^{ZZ} = \beta_4^{ZZ} = 0$. A pesar de que esta medida no proporciona una visión dinámica, constituye una comprobación experimental conveniente, ya que cualquier desviación de cero implicará errores sistemáticos, tales como polarizaciones incompletas de los láseres o inhomogeneidades en el detector.

Despejando los momentos bipolares de las ecuaciones (1.22)-(1.25) en términos de los parámetros de anisotropía, se obtiene [1]:

$$\beta_0^2(20) = \frac{((26\beta_2^{XZ} + 77)\beta_2^{ZX} - 139\beta_2^{XZ} + 20)\beta_4^{XX} + ((-30\beta_2^{XZ} - 24)\beta_2^{XZ} - 48)\beta_2^{ZX} + (36\beta_2^{XZ} + 96)\beta_2^{XZ} + 48\beta_2^{XX}}{2[(22\beta_2^{XZ} + 7)\beta_2^{ZX} + 7\beta_2^{XZ} - 116]\beta_4^{XX} + ((-6\beta_2^{XZ} - 48)\beta_2^{XZ} + 12)\beta_2^{ZX} + 12\beta_2^{XZ} + 24\beta_2^{XX} + 144]} \quad (1.26)$$

$$\beta_0^0(22) = \frac{((26\beta_2^{XZ} - 139)\beta_2^{ZX} + 77\beta_2^{XZ} + 20)\beta_4^{XX} + ((-30\beta_2^{XZ} - 24)\beta_2^{XZ} + 36\beta_2^{XZ} + 96)\beta_2^{ZX} - 48\beta_2^{XZ} + 48\beta_2^{XX}}{2h^{(2)}[(22\beta_2^{XZ} + 7)\beta_2^{ZX} + 7\beta_2^{XZ} - 116]\beta_4^{XX} + ((-6\beta_2^{XZ} - 48)\beta_2^{XZ} + 12)\beta_2^{ZX} + 12\beta_2^{XZ} + 24\beta_2^{XX} + 144]} \quad (1.27)$$

$$\beta_0^2(02) = \frac{-5[(22\beta_2^{XZ} + 7)\beta_2^{ZX} + 7\beta_2^{XZ} - 116]\beta_4^{XX} + ((-6\beta_2^{XZ} + 24)\beta_2^{XZ} - 24)\beta_2^{ZX} - 24\beta_2^{XZ} + 24\beta_2^{XX}}{4h^{(2)}[(22\beta_2^{XZ} + 7)\beta_2^{ZX} + 7\beta_2^{XZ} - 116]\beta_4^{XX} + ((-6\beta_2^{XZ} - 48)\beta_2^{XZ} + 12)\beta_2^{ZX} + 12\beta_2^{XZ} + 24\beta_2^{XX} + 144]} \quad (1.28)$$

$$\beta_0^2(22) = \frac{7[(26\beta_2^{XZ} - 31)\beta_2^{ZX} - 31\beta_2^{XZ} + 20]\beta_4^{XX} + ((6\beta_2^{XZ} - 24)\beta_2^{XZ} + 24)\beta_2^{ZX} + 24\beta_2^{XZ} - 24\beta_2^{XX}}{4h^{(2)}[(22\beta_2^{XZ} + 7)\beta_2^{ZX} + 7\beta_2^{XZ} - 116]\beta_4^{XX} + ((-6\beta_2^{XZ} - 48)\beta_2^{XZ} + 12)\beta_2^{ZX} + 12\beta_2^{XZ} + 24\beta_2^{XX} + 144]} \quad (1.29)$$

Las ecuaciones (1.26)-(1.29) se han utilizado en este trabajo de Tesis Doctoral para el estudio de la estereodinámica de la fotodisociación de nitrometano (Capítulo 3) y de yoduro de metilo (Capítulos 4 y 5). Es importante señalar que estas ecuaciones son válidas para el caso de detección de los fotofragmentos por medio de un esquema REMPI (1+1), mientras que en nuestro caso hemos empleado un esquema REMPI (2+1), tanto para detectar CH₃ como átomos de yodo. La incorporación de un fotón adicional en la etapa resonante incrementa, en principio, tanto el número de momentos bipolares necesarios para describir el sistema, como el de parámetros β_i^{FG} . En el Capítulo 3 demostraremos, no obstante, que en el caso concreto en el que $\beta_6^{XX} = \beta_4^{ZX} = 0$, las ecuaciones equivalentes para un caso de REMPI (2+1) se reducen formalmente a las ecuaciones proporcionadas por North y colaboradores para el caso de REMPI (1+1) [1].

1.2.3. Expresiones generales para sistemas fuera del límite de J altos

La interpretación semiclassical de los momentos bipolares en el límite de J altos es útil para transiciones que conectan dos estados de simetría bien definidos, pero puede ser ambigua para un proceso que implique la fotodisociación en estados de

simetría mixta. En particular, la interpretación semiclassical no considera la contribución procedente de interferencias entre varios estados disociativos, así como sistemas en los que se forman fotofragmentos con momento angular J bajo.

Aunque basado en los momentos bipolares de Dixon, el formalismo desarrollado por North y colaboradores también incluye el caso general, que no está limitado a J altos. La principal diferencia respecto al caso anterior es que el parámetro $\beta_0^2(42)$ debe ser tratado como un parámetro independiente. Siguiendo el mismo procedimiento que en el caso anterior, se obtienen las ecuaciones que relacionan los coeficientes β_i^{FG} con los momentos bipolares [1]:

$$\beta_2^{XX} = \left(\frac{10}{7}\right) \frac{7\beta_0^2(20) - h^{(2)}(4\beta_0^2(22) - 7\beta_0^0(22))}{4h^{(2)}\beta_0^2(02) + 5} \quad (1.30)$$

$$\beta_4^{XX} = \left(\frac{72h^{(2)}}{7}\right) \frac{\beta_0^2(42)}{4h^{(2)}\beta_0^2(02) + 5} \quad (1.31)$$

$$\beta_2^{XZ} = \frac{5h^{(2)}(6\beta_0^2(42) - 8\beta_0^2(22)) - 14\beta_0^2(20)}{h^{(2)}(6\beta_0^2(42) + 20\beta_0^2(22) + 14\beta_0^2(02) + 35\beta_0^0(22)) - 35} \quad (1.32)$$

$$\beta_2^{ZX} = 10h^{(2)} \frac{3\beta_0^2(42) - 4\beta_0^2(22) - 7\beta_0^0(22)}{35\beta_0^2(20) + h^{(2)}(6\beta_0^2(42) + 20\beta_0^2(22) + 14\beta_0^2(02)) - 35} \quad (1.33)$$

En el conjunto de cuatro ecuaciones aparecen cinco parámetros desconocidos $\beta_Q^K(k_1 k_2)$, lo que hace el problema irresoluble. La salida a este rompecabezas radica en encontrar una manera de medir de forma independiente uno o más momentos bipolares utilizando técnicas de detección no ópticas, siendo el más sencillo de determinar el correspondiente a la anisotropía de la disociación, $\beta = 2\beta_0^2(20)$ [1]. También se puede medir el alineamiento rotacional independiente de la velocidad $\beta_0^2(02)$, a partir de la intensidad de la señal total de la nube de iones sin tomografiar:

$$\beta_0^2(02) = \frac{5}{2h^{(2)}} \left(\frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \right) \quad (1.34)$$

donde I_{\parallel} e I_{\perp} denotan la intensidad total de la nube de iones en las configuraciones en la que los láseres de bombeo y sonda son paralelos y perpendiculares, respectivamente. La medida de intensidades absolutas es, no obstante, un reto experimental considerable.

Las ecuaciones (1.30)-(1.33) están destinadas principalmente a ser utilizadas como una comprobación de posibles efectos de coherencia, en aquellos casos en los que se sospecha la presencia de fenómenos puramente cuánticos. La medida de alineamiento de cualquier tipo no es suficiente para caracterizar completamente dichos efectos, siendo necesario determinar la orientación relativa de los vectores implicados. Los parámetros de anisotropía (tanto los β_i^{FG} , como los momentos bipolares y los $a_q^k(p)$) que describen los procesos de orientación poseen orden K impar, y es necesario el uso de luz circularmente polarizada para su detección [28].

A pesar de la discusión previa, la naturaleza cuántica de un sistema no invalida el uso de los momentos bipolares. Es importante señalar una vez más que todos los formalismos mencionados en este Capítulo son absolutamente equivalentes. La estructura básica de todos ellos es la de un desarrollo multipolar en términos de armónicos esféricos. Por tanto, es relativamente sencillo convertir un conjunto determinado en otro [32].

1.2.4. Fotodisociación fuera del límite de disociación axial

En el caso de procesos predisociativos, la ruptura del enlace químico no es instantánea, es decir, el tiempo de vida del estado excitado, τ , es superior al periodo de rotación de la molécula. En tal caso, el parámetro de anisotropía viene dado por la siguiente expresión [38]:

$$\beta(\tau) = \beta_{max} \frac{\omega^2 \tau^2 + 1}{4\omega^2 \tau^2 + 1} \quad (1.35)$$

donde β_{max} es 2 ó -1 para transiciones paralelas o perpendiculares, respectivamente, y ω es la velocidad angular de la molécula en el estado excitado. La expresión anterior es de poco uso en un proceso en el que aparecen efectos de polarización. Rakitizis y colaboradores [29], por un lado, y Vasyutinskii y colaboradores [22], por otro, analizaron el efecto de la rotación de la molécula en el valor medido de la polarización de los fragmentos. Contrariamente al caso de moléculas diatómicas, para las que se produce una despolarización completa en el límite de tiempos largos (como el correspondiente a un experimento en la escala temporal de nanosegundos), los fragmentos producidos en la predisociación de moléculas poliatómicas conservan parte de su alineamiento angular, que por tanto, puede ser medido. En los Capítulos 3 y 4 se compararán los resultados experimentales con el tratamiento teórico de Rakitizis y colaboradores [18, 32] y se analizará su validez.

Capítulo 2

Sistema Experimental

El sistema experimental empleado en este trabajo consta esencialmente de un sistema láser de nanosegundos, donde se generan los pulsos láser de bombeo (fotólisis) y sonda (detección) de intensidad y longitud de onda específica, y una máquina de haces moleculares dotada con un dispositivo de cartografía de velocidades con imágenes de iones operable en modo cartográfico y tomográfico. Este sistema experimental, representado esquemáticamente en la Figura 2.1, se encuentra instalado en los laboratorios del Centro de Asistencia a la Investigación (CAI) de Láseres Ultrarrápidos (CLUR) de la Universidad Complutense de Madrid. Parte de los experimentos de este trabajo de Tesis Doctoral fueron llevados a cabo en el centro Ultraviolet Laser Facility en el FORTH de Creta (Grecia), gracias a un proyecto de acceso de LASERLAB-EUROPE II. En esencia, el sistema experimental instalado en el FORTH de Creta es muy similar al disponible en el CLUR. Las principales diferencias entre los sistemas experimentales instalados en ambos laboratorios consisten en los sistemas láser de nanosegundo. A continuación se van a describir en detalle cada una de las partes constituyentes de los sistemas experimentales empleados en esta Tesis Doctoral.

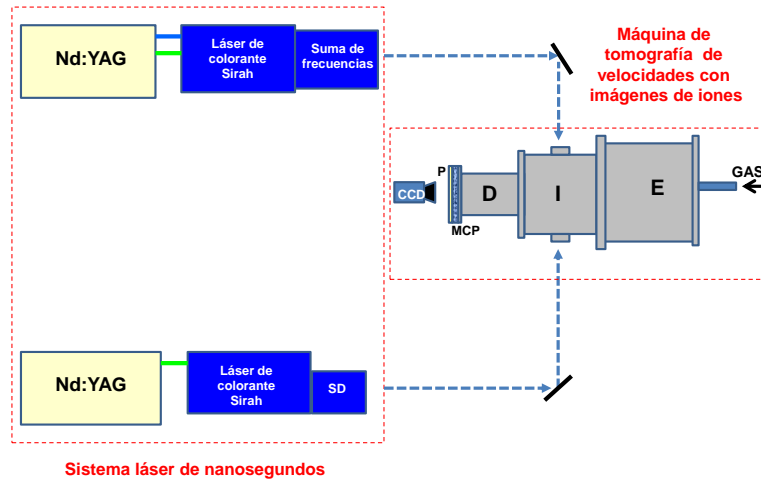


Figura 2.1: Representación esquemática del sistema experimental instalado en el CLUR, en el que se muestran las dos partes fundamentales que lo componen. El sistema láser de nanosegundos consiste en dos láseres de colorante Sirah bombeados por dos láseres de Nd:YAG. Ambos láseres de colorantes están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

2.1. Sistema láser de nanosegundos

El sistema láser utilizado está constituido por dos láseres de colorante (Sirah Cobra-Stretch) bombeados por dos láseres de Nd:YAG (Spectra Physics Quanta-Ray Pro-190 y Pro-230) (véase la Figura 2.2).

Los láseres de Nd:YAG son láseres pulsados de estado sólido que proporcionan radiación fundamental a 1064 nm con energías por pulso nominales de 1250 mJ. La elevada intensidad de estos pulsos permite la generación de distintas longitudes de onda a través de procesos no lineales, como la generación de armónicos. En los láseres de Nd:YAG, provistos de cristales no lineales, se puede generar, consecuentemente, radiación láser a 532 nm (primer armónico), 355 nm (segundo armónico) y 266 nm (tercer armónico) con energías por pulso nominales de 650, 375 y 130 mJ, respectivamente. Los dos láseres de Nd:YAG trabajan a un frecuencia de repetición de 10 Hz.

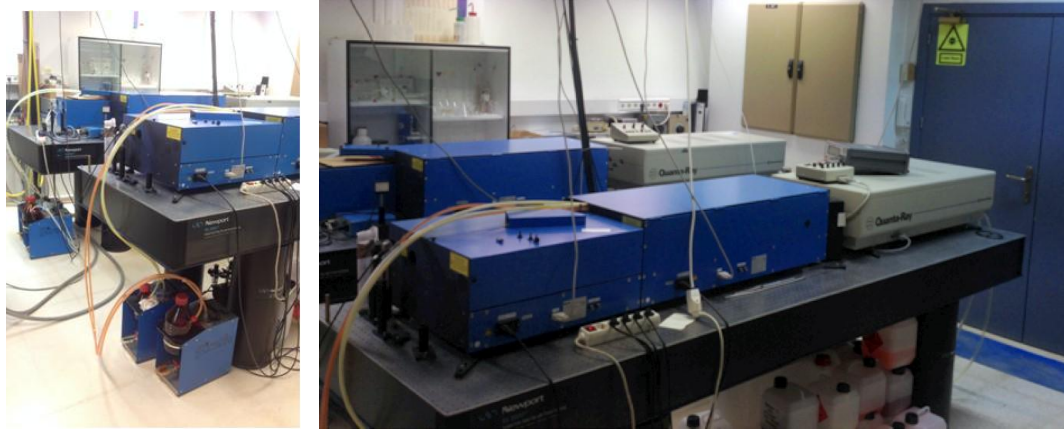


Figura 2.2: La fotografía de la derecha muestra el sistema láser de nanosegundos formado por dos láseres de colorante (Sirah Cobra-Stretch) bombeados por dos láseres de Nd:YAG. En la fotografía de la izquierda se muestran en detalle la parte frontal de los láseres de colorante y sus circuladores de colorantes.

Los Sirah Cobra-Stretch son láseres de colorante que están equipados con una unidad de conversión de frecuencia (FCU, del inglés *Frequency Conversion Unit*). Esta unidad se usa para obtener radiación láser mediante la generación del segundo armónico de la frecuencia fundamental de la radiación del láser de colorante que se esté empleando. La unidad FCU de uno de los Sirah puede, además, operar como generador sintonizable de radiación entre 230 y 217 nm mediante un proceso de suma de frecuencias entre la frecuencia fundamental de la radiación láser del colorante (entre 558 y 654 nm) y el residual del láser Nd:YAG a 355 nm.

Los esquemas ópticos de las unidades FCU empleadas se representan en las Figuras 2.3 y 2.4. En el sistema de ópticas de la unidad de mezcla de frecuencias (Figura 2.3), el tercer armónico del Nd:YAG (355 nm), después de pasar por una línea de retardo óptica, se solapa espacialmente con el haz procedente del láser de colorante en un cristal no lineal BBO (Borato de Bario beta, β -BaB₂O₄) con temperatura estabilizada. Al estar el cristal BBO estabilizado en temperatura no es necesario emplear sistemas de autocompensación para rectificar el ángulo de incidencia. La longitud de onda resultante de la suma de frecuencias se separa de las longitudes de onda incidentes por un conjunto de prismas Pellin-Broca. La separación de longitudes de onda se produce en el primer prisma. A la salida de éste, el haz fundamental es interceptado por una pieza cerámica mientras que el haz mezcla es reflejado suce-

sivamente por el resto de los prismas, que tienen como función compensar el ángulo y el desplazamiento lineal del haz respecto a la dirección de entrada.

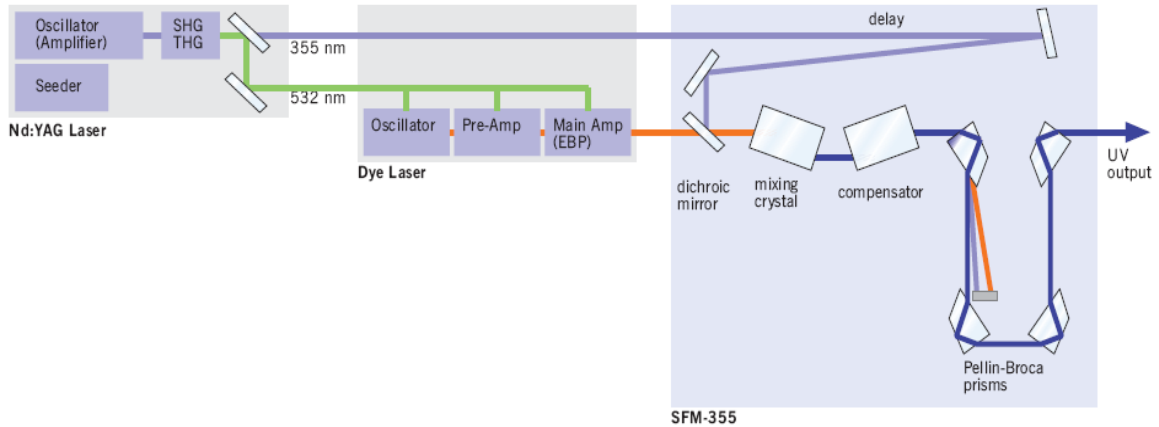


Figura 2.3: Representación esquemática del sistema láser Sirah Cobra-Stretch con la unidad de mezcla de frecuencias implementada (tomada del manual del láser).

La unidad de doblado de frecuencias (Figura 2.4) consiste en un cristal no lineal KDP (Dihidrógeno Fosfato de Potasio, KH_2PO_4) sincronizado con un compensador. La separación del segundo armónico del fundamental se realiza, de nuevo, mediante un conjunto de cuatro prismas Pellin-Broca.

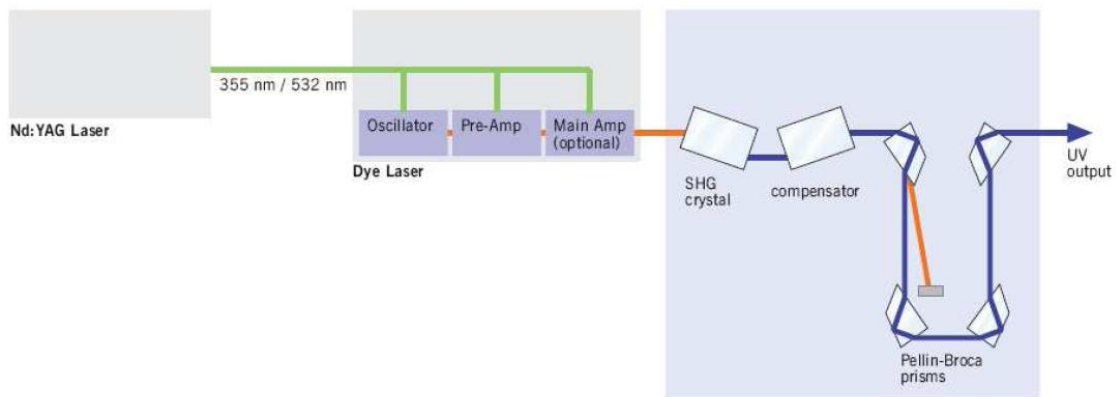
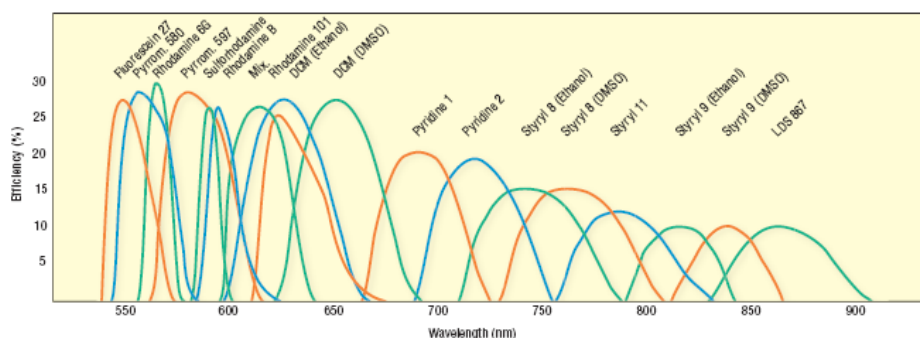


Figura 2.4: Representación esquemática del sistema láser Sirah Cobra-Stretch con la unidad de generación de armónicos implementada (tomada del manual del láser).

Los láseres de colorante, a diferencia de los de estado sólido, utilizan como medio activo disoluciones de colorantes orgánicos de naturaleza muy diversa, lo que

permite una gran versatilidad a la hora de producir radiación láser a distintas longitudes de onda. Estas disoluciones consisten en un cromóforo, normalmente una molécula orgánica, capaz de emitir radiación fluorescente en un amplio intervalo de longitudes de onda en el proceso de desactivación. Como se puede ver en la Figura 2.5, dependiendo de la naturaleza del cromóforo y del disolvente utilizado se puede disponer de una amplia gama de longitudes de onda.

532 nm-pumped Dye Tuning Curves



355 nm-pumped Dye Tuning Curves

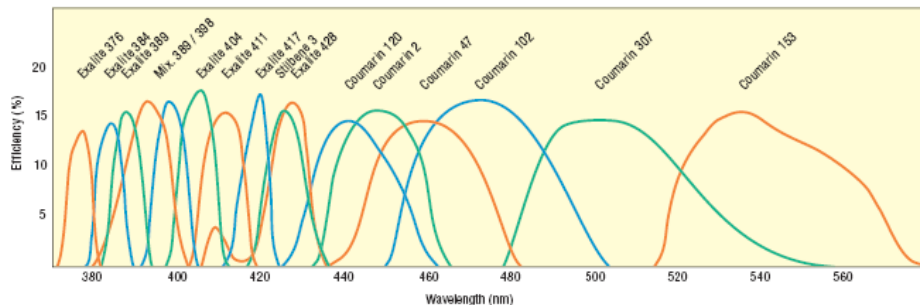


Figura 2.5: Curvas de emisión de los distintos colorantes dependiendo de la longitud de onda del láser de bombeo. La primera gráfica muestra los espectros de emisión de los colorantes que se usan al bombear con 532 nm y la segunda gráfica cuando se bombea con 355 nm. Estas curvas permiten determinar el colorante y la radiación de bombeo que es necesario utilizar en función de la longitud de onda necesaria para un experimento dado (tomada del manual del láser).

Los láseres de colorante disponen de dos circuitos independientes para las disoluciones de colorante del oscilador y del amplificador (véase la Figura 2.6), de distinta concentración, que se deben optimizar en función de la potencia del láser de bombeo empleada. Estos láseres generan pulsos de 8-10 ns de duración y poseen una baja an-

Capítulo 2. Sistema experimental

chura espectral ($\sim 0.05 \text{ cm}^{-1}$) que se alcanza debido a las dos redes de difracción que se encuentran en la cavidad resonante. Variando el ángulo de las redes de difracción es posible amplificar una determinada longitud de onda con un error de centésimas de nm. La longitud de onda de la radiación láser generada en el oscilador del Sirah se comprueba en todo momento mediante un medidor de longitud de onda láser (Coherent modelo WaveMaster), capaz de medir longitudes de onda comprendidas entre 380 y 1095 nm con una precisión de 0.005 nm.

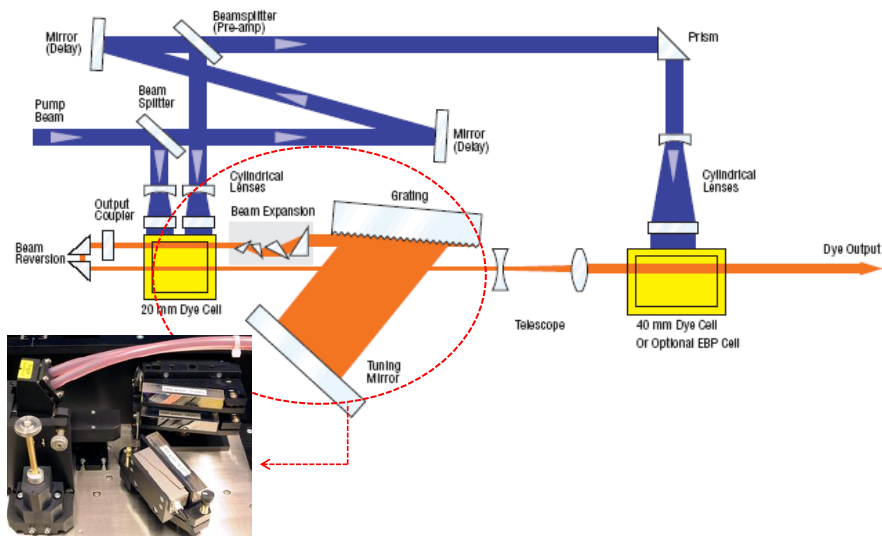


Figura 2.6: Diagrama de la cavidad resonante de un láser de colorante Sirah Cobra Strecht. En azul se muestra la dirección del láser de bombeo procedente del láser de Nd:YAG que se propaga perpendicularmente al eje óptico de la radiación láser generada en el láser de colorante. El láser de bombeo incide sobre la cubeta del oscilador donde se genera radiación láser de amplio espectro. El haz se expande y se hace incidir de manera cuasi paralela a la red de difracción de incidencia lo que permite una expansión máxima del haz. Este haz se refleja en la otra red y el ángulo formado por ambas redes selecciona mediante reflexión una longitud de onda definida con un error por debajo de 0.001 nm (0.03 cm^{-1} a 570 nm). La radiación seleccionada pasa de nuevo por la cubeta del oscilador favoreciendo y reforzando la emisión láser a la longitud de onda característica seleccionada por el ángulo entre las redes. El espejo de salida deja pasar parcialmente la radiación láser y se proyecta en la cubeta de preamplificación para aumentar la intensidad del láser (tomado del manual del láser).

Los haces láser generados por los dos láseres de colorantes son utilizados como bombeo y sonda en los experimentos. Para ello se conducen al interior de la máquina de cartografía/tomografía de velocidades con imágenes de iones a través de ventanas de cuarzo, mediante el uso de prismas. Previamente son convenientemente polarizados y enfocados mediante la utilización de láminas de media onda ($\lambda/2$) y lentes, respectivamente. La polarización de los pulsos láser es una característica muy importante a tener en cuenta para las técnicas de imágenes de iones empleadas en este trabajo de Tesis Doctoral. En primer lugar, una de las condiciones para poder realizar experimentos con la técnica de cartografía de velocidades es que el plano de polarización de los láseres sea paralelo al plano del detector. Si alguno de los dos pulsos no tiene polarización vertical a la entrada de la cámara es necesario, por tanto, emplear una lámina $\lambda/2$ para rotar convenientemente el plano de polarización de acuerdo a los requisitos experimentales. La necesidad de co-planaridad no es una restricción en los experimentos de tomografía de velocidades; la obtención de la información estereodinámica requiere, no obstante, poder controlar convenientemente la polarización de los pulsos láser.

2.2. Máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones

La mayor parte de los experimentos descritos en esta Tesis Doctoral se llevaron a cabo en la máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones representada en la Figura 2.7 que puede operar también en modo tomográfico. En la máquina se excitan y disocian las moléculas, se ionizan los fragmentos producidos y se miden propiedades como la distribución de energía cinética y angular de los productos de la fotodisociación.

La máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones consta de tres cámaras de alto vacío con bombeo diferencial. La cámara de expansión (CE), la cámara de ionización (CI) y la cámara de detección (CD). En la Figura 2.7 se muestra una fotografía de la máquina donde se pueden observar sus partes constituyentes. La cámara de expansión (CE) mantiene el vacío de manera continua mediante una bomba difusora de aceite (Balzers DIF 250 l, velocidad nominal de bombeo de 1750 Ls^{-1} para presiones inferiores a 10^{-4} mbar) acoplada en serie a una bomba rotatoria (Balzers DUO 030A con velocidad nominal de bombeo de $38 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$). La cámara de ionización (CI) se mantiene a una presión constante de 10^{-7} mbar mediante una bomba turbomolecular (Pfeiffer TMU 261) con velocidad nominal de bombeo de 210 Ls^{-1} . Para el bombeo previo se utiliza una bomba rotativa (Pfeiffer DUO

Capítulo 2. Sistema experimental

010M, de $11.2 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ de velocidad nominal de bombeo). La cámara de detección (CD) está acoplada a un sistema de vacío consistente en una bomba turbomolecular (Pfeiffer TMU 071P, con velocidad nominal de bombeo de 60 Ls^{-1}) y una bomba rotatoria (Pfeiffer DUO 5 de $5.5 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$) manteniendo un vacío de 10^{-8} mbar. El conjunto de bombas turbomoleculares/rotatorias se controla mediante una unidad de control (Pfeiffer DCU 001). Para medir la presión de trabajo de las cámaras de ionización y detección se utilizan ionizadores Penning (Pfeiffer Vacuum PKR 251 y el 250), cuyas lecturas se realizan en los controladores de las bombas turbomoleculares. Este tipo de medidor nos permite medir presiones en el intervalo $10^{-3} - 10^{-9}$ mbar mediante ionización de las moléculas presentes. Hay que tener en cuenta que el método de medida de la presión de los ionizadores Penning pasa por la generación de iones, que pueden alterar las medidas en la cámara de detección cuando el medidor se encuentra cerca del detector de iones, por lo que tienen que desconectarse a la hora de hacer medidas de imágenes de iones.

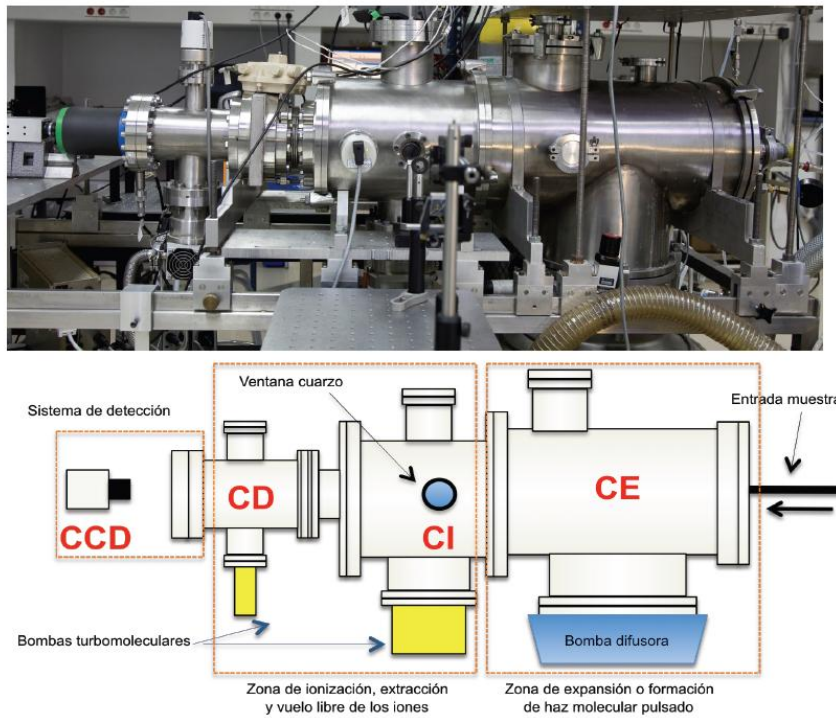


Figura 2.7: En la parte superior se muestra la vista lateral de la máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones. En el diagrama de la parte inferior se esquematizan los elementos del sistema que se pueden observar en la fotografía. CE: Cámara de expansión, CI: Cámara de ionización, CD: Cámara de detección, CCD: Cámara CCD.

En la cámara de expansión se produce la formación del haz molecular mediante una expansión supersónica de una mezcla de gases formada por la molécula a estudiar y un gas noble transportador (He o Ar) que se encuentra en proporción mayoritaria en la mezcla. La expansión se produce a través de una válvula pulsada (General Valve serie 9), que presenta un orificio de salida de 0.5 mm, sincronizada con el sistema láser para trabajar a 10 Hz. El pulso de gas pasa a través de un colimador troncocónico o *skimmer* (Beam Dynamics Standard modelo 2, con un orificio de salida de 0.6 mm), formándose así el haz molecular que viaja a lo largo de la cámara de ionización sin que se produzcan colisiones entre las moléculas del mismo.

En la cámara de ionización, el haz molecular intersecta con el pulso láser de bombeo para la fotodisociación y el pulso láser de sonda para la ionización de los fotofragmentos. La interacción se produce entre dos placas metálicas a las que se le aplica una diferencia de potencial que permite extraer y acelerar los fragmentos ionizados hacia el detector.

La cámara de ionización está conectada a la cámara de detección mediante un tubo de tiempo de vuelo (sin campo eléctrico), en el cual se produce la separación de los distintos iones generados en función de la relación carga/masa. El primer elemento del detector situado en el extremo de la cámara de detección, está constituido por dos placas multiplicadoras de electrones sensibles a la posición, compuestas de microcanales (MCP del inglés, *Microchannel Plate*) (configuración Chevron con diámetro de 40 mm) sobre las que impactan los iones. La cascada de electrones resultante incide sobre una pantalla de fósforo (P47) acoplada al MCP. La fosforescencia producida en la pantalla de fósforo es recogida en forma de imágenes bidimensionales por una cámara CCD (SONY 1024 X 768 píxeles, controlada por LABVIEW 7.1 y por el software IMAQ VISION). Para el procesamiento posterior de las imágenes se ha usado el programa DAVIS.

2.2.1. Sistema de generación de haces moleculares y de radicales moleculares

Sistema de generación de haces moleculares

La mezcla de gases compuesta por el gas noble transportador y la molécula en estudio se introduce en la cámara de expansión a través de un tubo de acero unido a una válvula pulsada (General Valve serie 9). Mediante el uso de válvulas pulsadas se generan pulsos de gas de duración y frecuencia controladas, lo que permite sincronizar la interacción con los pulsos láser en la región de expansión deseada. La presión de empuje de la válvula varía entre 1 y 2 atm y los pulsos de gas se expanden en

la cámara, que se mantiene a una presión de trabajo de $\sim 10^{-4}$ mbar con carga de gas. El sistema se compone básicamente de cuatro partes como se puede observar en la Figura 2.8: un imán en forma de cilindro, un pistón (*poppet*) situado en una de las puntas del imán que se ajusta al orificio de salida, dos muelles que estabilizan el imán dentro de la carcasa y un solenoide que genera los impulsos magnéticos que desplazan el imán en el interior.

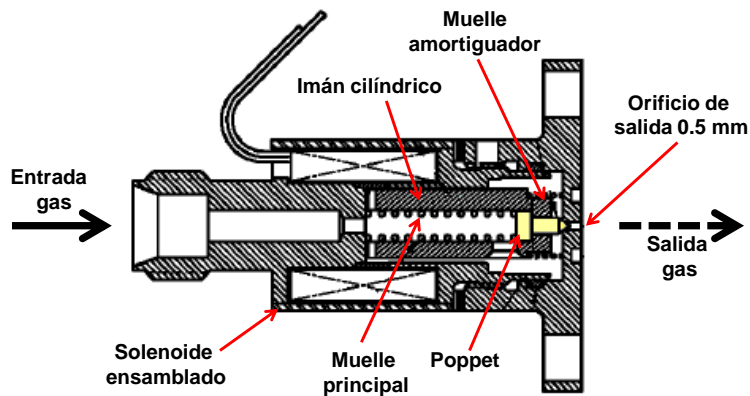


Figura 2.8: Esquema de la válvula pulsada por solenoide General Valve serie 9 utilizada en este trabajo, donde se pueden apreciar las distintas partes que la componen.

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

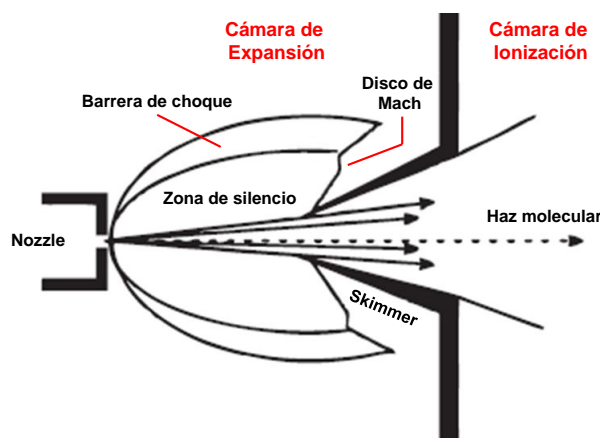


Figura 2.9: Esquema de un chorro supersónico, en el que se sobreenfría un gas rápidamente mediante una expansión adiabática a través de un pequeño orificio o tobera desde una zona de alta presión a otra zona de baja presión o alto vacío evitando que las moléculas condensen. Las moléculas en el límite de la expansión chocan con las pocas moléculas presentes en la cámara de vacío formando las ondas de compresión, la barrera de choque en los laterales y el disco de Mach en el frente, que protegen a las moléculas en el interior de la expansión de las interacciones con las moléculas de la cámara y, por tanto, se pueden considerar como moléculas que se expanden en un vacío infinito. De esta manera, se forma la denominada zona de silencio en la que se alcanzan números de Mach muy altos y temperaturas muy bajas (del orden de pocos K). Figura tomada de la Ref. [39].

La diferencia de presión entre el interior y el exterior de la válvula produce una expansión supersónica capaz de enfriar los grados internos vibracionales y rotacionales de las moléculas (Figura 2.9). Para colectar la parte central de esta expansión, la zona más fría, se utiliza un colimador troncocónico de tipo aerodinámico o *skimmer* de la marca Beam Dynamics, con un orificio de 0.6 mm de diámetro, situado entre la cámara de expansión y la cámara de ionización. El colimador actúa como un filtro espacial formándose así un haz molecular que viaja a lo largo de la cámara de ionización sin que se produzcan colisiones moleculares, a una presión de trabajo de 10^{-7} mbar. En la cámara de ionización el haz molecular pulsado cruza perpendicularmente con los pulsos láser de bombeo (fotodisociación) y sonda (ionización).

Desarrollo histórico de la generación de radicales en fase gaseosa por pirólisis

Uno de los objetivos de esta Tesis Doctoral ha sido la implementación y desarrollo de una válvula capaz de generar haces de radicales moleculares mediante pirólisis de una molécula precursora. A lo largo de los años, la generación de radicales en fase

gaseosa ha sido un problema para la espectroscopía. Se han reportado numerosos intentos en el pasado utilizando fotólisis [40, 41], pirólisis [42], descargas eléctricas [43] y reacciones químicas [44]. El objetivo de todos los métodos es la generación de radicales moleculares en alta concentración en fase gas. En esta Tesis Doctoral se han implementado en la máquina de haces moleculares las mejoras necesarias para generar radicales mediante pirólisis, lo que ha supuesto modificar la válvula pulsada mostrada anteriormente.

El diseño de una válvula de radicales exige tres requisitos: en primer lugar la fuente de radicales debe ser compatible con la posterior expansión como haz supersónico para aislar radicales bajo condiciones criogénicas, libres de colisiones; en segundo lugar, todos los precursores propagados en el pulso de gas deben convertirse en radicales por lo que las condiciones termodinámicas deben ser elegidas de manera que reacciones unimoleculares y bimoleculares como isomerización, recombinación y desprotonación estén suprimidas; por último, la válvula debe ser robusta [45].

La generación de radicales por pirólisis en vacío aplicada a la espectroscopía fotoelectrónica, fue presentada por primera vez en 1971 por Cromford y colaboradores [46]. En sus experimentos, la molécula precursora era introducida en la región de ionización a través de un tubo caliente de cristal de silicio. Usando una temperatura de pirólisis de 1000°C , el radical era generado en un haz efusivo, junto con productos secundarios y precursores sin reaccionar. Debido a la baja presión del haz efusivo, el radical deseado se producía en bajas concentraciones; además, durante el largo tiempo en que la molécula precursora permanecía en el tubo caliente de cristal se formaban productos secundarios, los cuales a veces predominaban [39].

Para superar estos problemas, Chen y colaboradores construyeron una fuente de radicales pulsada a alta presión [47]. En la válvula pirolítica *flash*, los precursores se calientan a altas temperaturas durante tiempos muy cortos, lo que aumenta sensiblemente la tasa de generación de radicales, disminuyendo la formación de productos secundarios. En la versión original de la válvula *flash* de Chen y colaboradores, un filamento de tantalio, calentado por efecto Joule, se enrollaba en espiral alrededor de un tubo de alúmina. No se conseguía, no obstante, una temperatura constante, lo que producía procesos de recombinación, ni temperaturas muy altas, por lo que la densidad de radicales producida era muy baja. En una versión posterior, se utilizó un material para la construcción del tubo que podía ser calentado directamente, el SiC, ya que los conductores metálicos habituales tuvieron que ser descartados, pues al disminuir la resistencia eléctrica con la temperatura, el gradiente de temperatura no era uniforme, produciéndose un máximo en el punto medio entre los electrodos. En consecuencia, la salida del tubo era mucho más fría que la sección media, dando lugar a procesos de recombinación antes de la expansión supersónica. Los

semiconductores refractarios, como el carburo de silicio, o electrolitos sólidos, como el óxido de zirconio, muestran, sin embargo, una temperatura casi constante entre ambos extremos de los electrodos. Además, pueden operar a temperaturas más altas que los metales, de hasta 2000°C , y tienen una vida significativamente más larga [45].

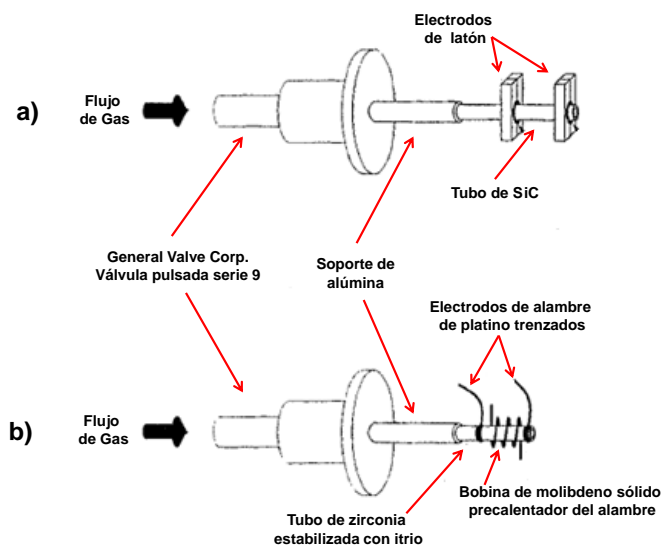


Figura 2.10: Primeros diseños de Chen y colaboradores de la válvula pirolítica para la producción de radicales de hidrocarburos a temperaturas de hasta 1800°C . Las secciones con calefacción en el extremo de la extensión del tubo son de 1-2 cm de longitud, correspondiente a los tiempos de contacto con la zona caliente del orden de $\approx 10 \mu\text{s}$ para presiones de estancamiento de 1-2 atm en la válvula pulsada [45].

En la Figura 2.10a se muestra la válvula con el tubo de carburo de silicio (SiC) de 1-2 cm de longitud y con contacto recubierto de grafito. La resistencia del tubo es de $200 - 400 \Omega$ a 25°C . El tubo de SiC se puede mantener a una temperatura de $\sim 1800^{\circ}\text{C}$ mediante la aplicación de $0 - 40 \text{ W}$ ($2\text{A} \times 20 \text{ VAC}$) durante periodos superiores a 100 horas, lo que permitía realizar experimentos extensos en el tiempo. La relativamente alta conductividad térmica del SiC garantiza un gradiente térmico mínimo entre las paredes interiores y exteriores del tubo, mientras que el coeficiente de temperatura negativo de resistencia asegura un gradiente mínimo a lo largo de su longitud. A 1800°C la resistencia baja hasta $\sim 10 \Omega$. El diseño de la válvula de SiC funciona bien para la producción de radicales de hidrocarburos a partir de una variedad de precursores. Sin embargo, con oxidantes fuertes o al calentarse el SiC en un sistema de vacío con fugas, produce rápidamente un revestimiento de SiO_2 y una resistencia eléctrica de $1-10 \text{ M}\Omega$ [45].

El diseño basado en el tubo de óxido de zirconio (ZrO_2) estabilizado con itrio que se muestra en la Figura 2.10b, es adecuado para oxidantes fuertes, pero es menos conveniente para el resto de los casos. Las dimensiones del tubo son aproximadamente las mismas que las del SiC y las condiciones de operación son similares, con la diferencia principal del requisito de un precalentamiento reactivo con una bobina de alambre flexible de molibdeno para "encender" el tubo (el ZrO_2 es un aislante a temperatura ambiente), y la reoxidación del tubo con unos pocos minutos de exposición al O_2 antes de enfriar. Este precalentamiento es necesario porque, a vacío, incluso el funcionamiento con corriente alterna conduce a una pequeña pérdida de O_2 en los electrodos, lo que produce fragilidad en el material [45].

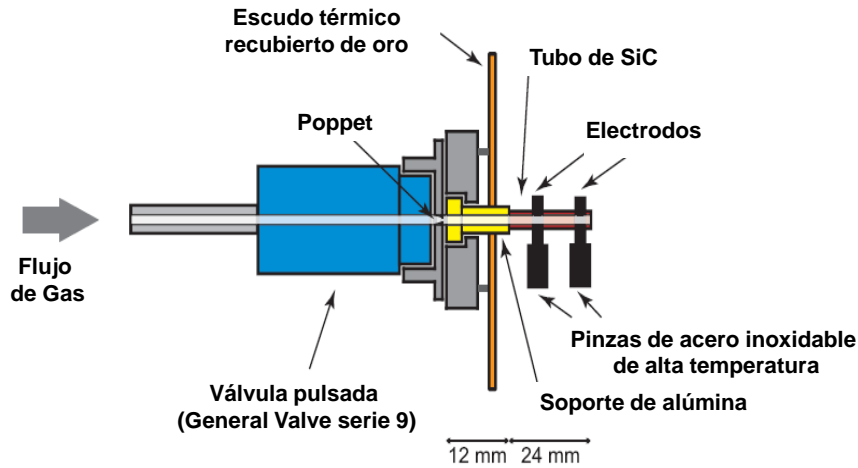


Figura 2.11: Diseño de la válvula pirolítica tomada de la Ref. [39].

El diseño más actual de Chen y colaboradores, como se muestra en la Figura 2.11, es sólo una ligera modificación del ya mencionado con tubo de carburo de silicio. Con el fin de garantizar un flujo óptimo y el ensanchamiento mínimo del pulso de gas, la distancia entre la válvula pulsada y la salida del tubo se reduce a menos de 40 mm, esta reducción también es importante para garantizar un flujo subsónico, necesario para producir una expansión supersónica a la salida de la válvula. Un protector térmico adicional recubierto de oro evita un calentamiento muy fuerte de la válvula de solenoide y de sus juntas tóricas [39].

Generación de haces de radicales moleculares

La fuente pirolítica utilizada en esta Tesis Doctoral, que se muestra en la Figura 2.12, es una adaptación del diseño de Chen y colaboradores a la válvula pulsada empleada para la formación de haces moleculares, descrita anteriormente. La adaptación consiste en un soporte de cobre que une la válvula pulsada al horno pirolítico y que recibe la refrigeración necesaria para evitar que la válvula pulsada se caliente en exceso.

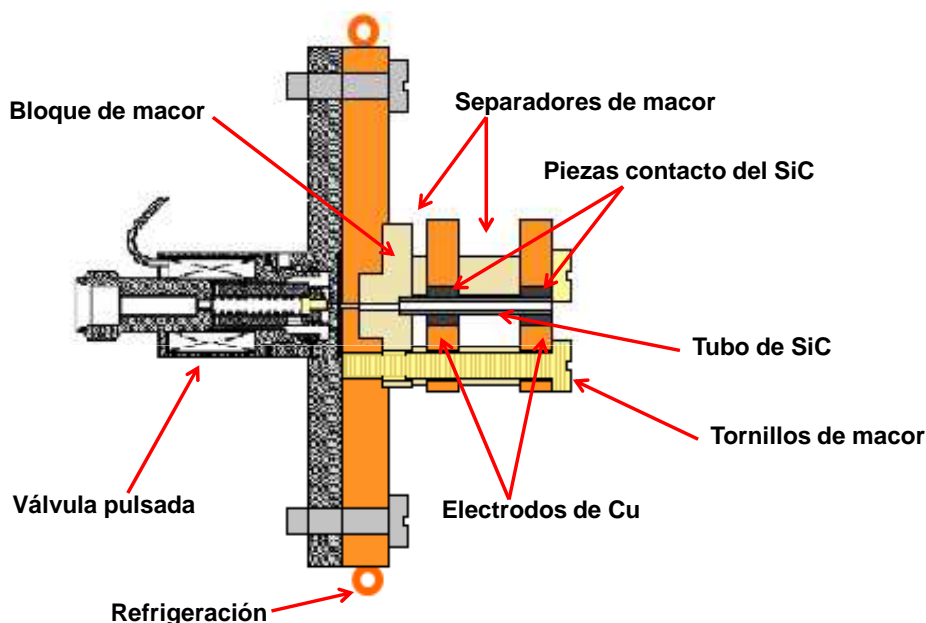


Figura 2.12: En la imagen se muestran las partes constituyentes de la válvula pirolítica utilizada en esta Tesis Doctoral. Como se puede apreciar, la válvula pulsada empleada en la generación de haces moleculares se ha acoplado a un horno pirolítico basado en el modelo de la Ref. [39] mediante las modificaciones necesarias para poder adaptarlo a nuestro sistema experimental.

El horno pirolítico está formado por piezas cerámicas tipo macor (soporte, separadores y tornillos), conectadas a la válvula pulsada a través de la pieza de cobre, y que sirven de soporte al tubo de SiC y a los electrodos. El tubo de SiC recibe la corriente eléctrica a través de dos electrodos de cobre situados, respectivamente, en uno de los extremos y a 2 cm del otro, que actúan además como disipadores de calor.

Capítulo 2. Sistema experimental

Para evitar la descomposición del tubo de SiC, los electrodos se fijan al mismo mediante sendos anillos del mismo material (SiC) pero de baja densidad y resistencia eléctrica, lo que impide que aumente la temperatura y que el SiC reaccione con el cobre de los electrodos, incluso cuando el tubo de SiC esta en 1800°C (Figura 2.13).

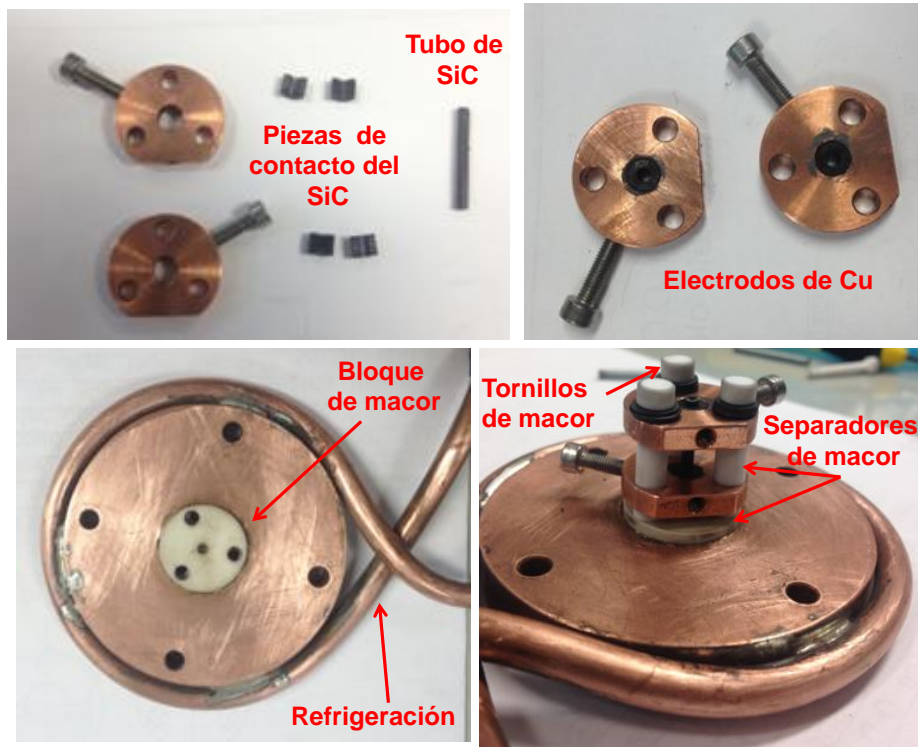


Figura 2.13: Fotografías de las distintas partes que forman el horno pirolítico.

La refrigeración de la válvula se consigue mediante un circuito de agua conectado a un enfriador. En la Figura 2.14 se muestra la entrada a la cámara (mediante conexiones *Swagelock*) de los dos tubos de plástico (PVC) por los que entra el agua fría y sale el agua caliente. Dentro de la cámara, los tubos de plástico son sustituidos por sendos tubos de cobre.

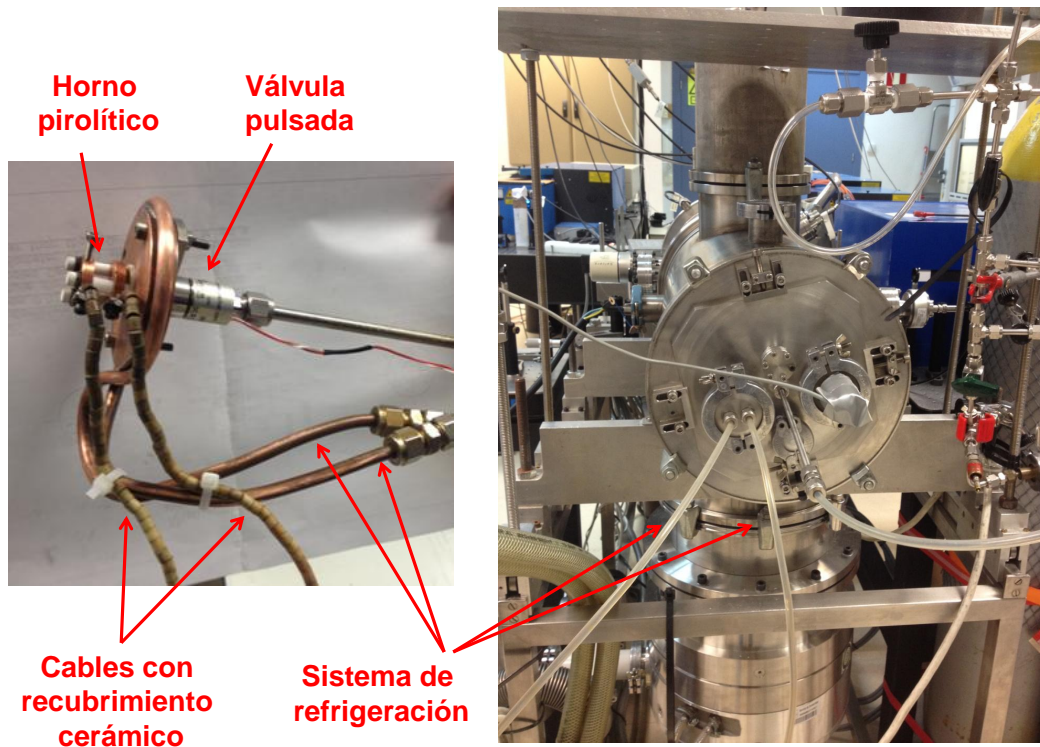


Figura 2.14: En la fotografía de la izquierda se puede ver la válvula pulsada acoplada al horno pirolítico. La fotografía de la derecha es una vista trasera de la máquina de cartografía de velocidades, donde se muestra la entrada y salida de los tubos refrigeradores.

Para que el tubo de SiC se pueda mantener a temperaturas en torno a 1800°C hay que ajustar la corriente eléctrica de modo que la potencia eléctrica no exceda de $\sim 40\text{ W}$. En nuestro caso hemos empleado una fuente de alimentación que permite controlar el voltaje y la intensidad de corriente que se suministra en cada momento, sin necesidad de utilizar limitadores de corriente. En las Figuras 2.15 y 2.16 se muestran fotografías de la válvula pulsada con horno pirolítico y de la fuente de alimentación utilizadas en este trabajo, con la que aplicamos el voltaje al horno pirolítico a través de los electrodos de cobre.

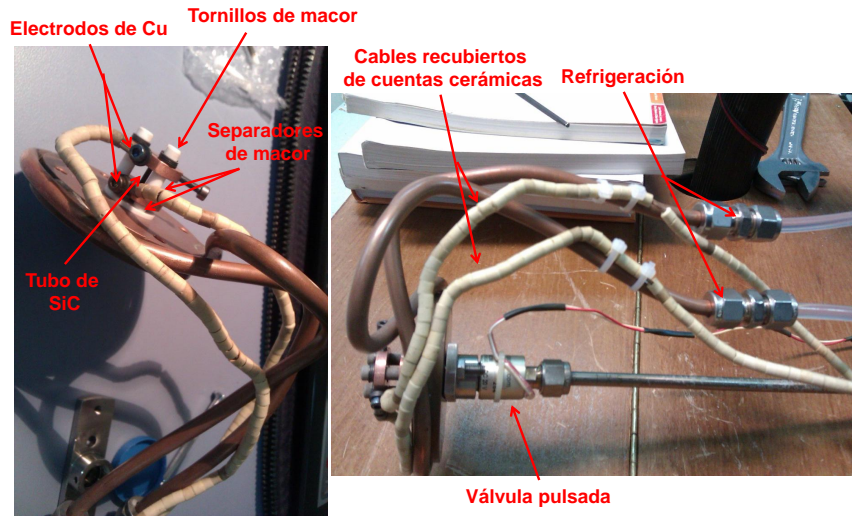


Figura 2.15: Fotografías de la válvula pirolítica utilizada en esta Tesis Doctoral. A la izquierda se muestra el horno pirolítico y a la derecha la válvula acoplada al horno. En esta imagen se puede apreciar la conexión al sistema de refrigeración.

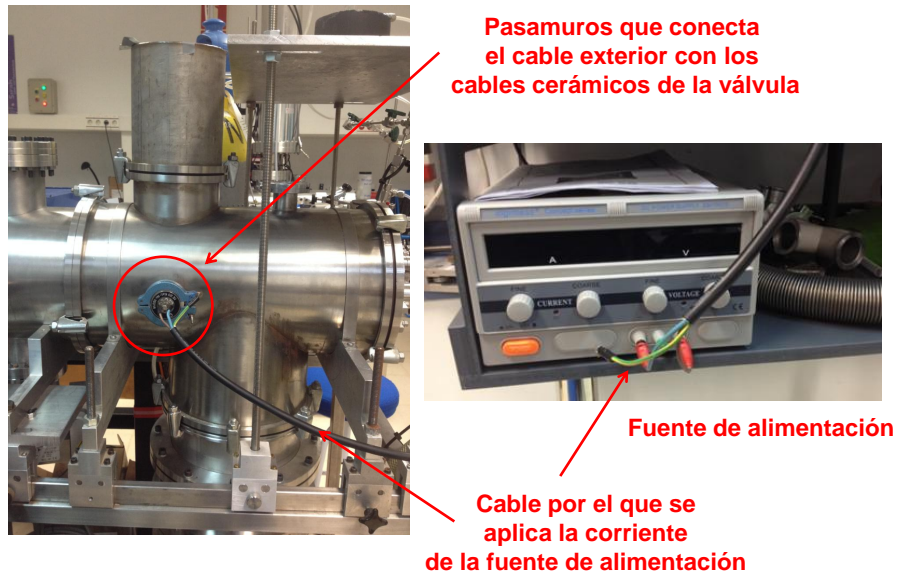


Figura 2.16: Fotografía de la fuente empleada en el suministro de corriente eléctrica a los electrodos (fotografía de la derecha). El cable de la fuente electrónica pasa la corriente a los cables cerámicos, que están en contacto con los electrodos de cobre de la válvula a través de un pasamuros (fotografía de la izquierda).

Una vez instalada la válvula pulsada con horno pirolítico, es necesario realizar experimentos de calibración para determinar los ajustes necesarios para formar haces de radicales moleculares fríos. Para ello, se ha estudiado la fotodisociación del radical metilo, CH_3 , empleando varios precursores. En el Capítulo 6 se analizan los resultados experimentales más relevantes de dicho estudio, mientras que en el presente Capítulo se detallan los aspectos técnicos del mismo. El primer paso es comprobar el funcionamiento de la válvula pulsada en condiciones de haces moleculares, es decir, con el horno pirolítico apagado. Para ello, se introdujo yoduro de metilo (CH_3I), cuya fotodisociación ha sido objeto de amplios estudios por nuestro grupo. Se empleó un único láser a 333.45 nm para realizar un experimento de bombeo y sonda a un único color. La anchura temporal del pulso láser de nanosegundo es suficiente para que los fragmentos metilo generados por la absorción y disociación a un fotón de la molécula de CH_3I puedan absorber 3 fotones adicionales para ionizarse de forma resonante mediante un esquema REMPI (2+1) [6].

Lo primero que comprobamos es que al acoplar el horno pirolítico a la válvula pulsada, la distancia entre ésta y el skimmer cambia. Las condiciones de expansión, cambian también, al tener que pasar el gas por el tubo de SiC. En los primeros experimentos se varió la distancia de la válvula al skimmer y la sincronización del pulso láser con la válvula hasta que se obtuvo la imagen esperada (Figura 2.17).

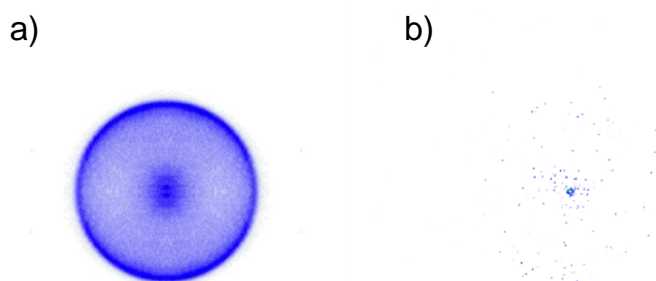


Figura 2.17: Puesta a punto de la válvula pulsada con horno pirolítico. La imagen de la izquierda corresponde al fragmento $\text{CH}_3(\nu = 0)$ procedente de la disociación del CH_3I a 334.45 nm y detección REMPI (2+1) con el mismo láser. La imagen de la derecha corresponde al radical CH_3 generado por pirólisis, aplicando voltaje al horno pirolítico mientras se mantienen el resto de condiciones experimentales empleadas en la obtención de la imagen de la izquierda.

El siguiente paso es aplicar voltaje al horno pirolítico manteniendo el resto de las condiciones experimentales. La resistencia del carburo de silicio depende fuertemente de la temperatura, por lo que hay que extremar la precaución al administrar el voltaje eléctrico.

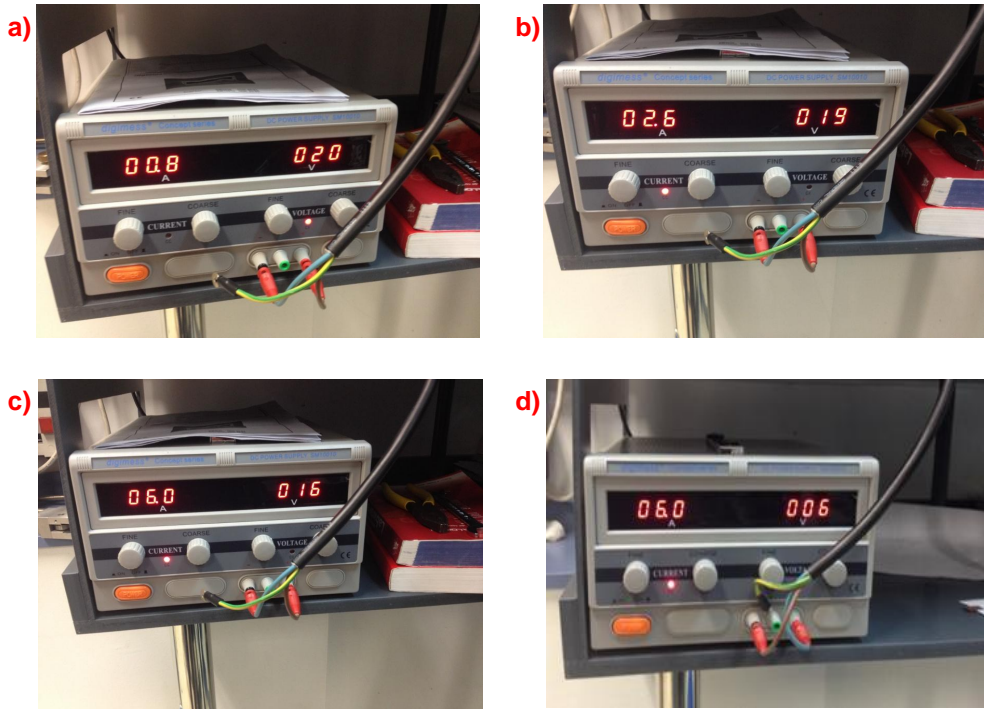


Figura 2.18: Secuencia de la corriente aplicada durante el experimento para formar radicales.

En la Figura 2.18 se muestra la secuencia de aplicación. Inicialmente se sube poco a poco el voltaje hasta que alcanza unos 10 V; en este intervalo la fuente de alimentación no marca amperaje, lo que indica que el SiC se está comportando como aislante. Cuando el voltaje alcanza ~ 20 V, comienza a circular corriente por el horno (Figura 2.18a. Al cabo de unos instantes, el amperaje comienza a subir a medida que el voltaje disminuye sin que actuemos sobre él (Figuras 2.18b y c. Al suministrar voltaje y forzar el paso de corriente (Figura 2.18a, la temperatura del SiC aumenta paulatinamente, disminuyendo en consecuencia la resistencia, lo que produce a su vez un aumento de corriente. El descenso de voltaje obedece simplemente a la ley de Ohm. El siguiente paso es seguir aumentando el voltaje y la corriente para alcanzar las condiciones de producción de radicales. La imagen de CH_3 , que se registra durante todo el proceso, sirve como indicador. Al aumentar la temperatura, el anillo

característico de la imagen de metilo procedente de la fotodisociación del CH_3I desaparece (lo que indica que el CH_3I está descomponiéndose térmicamente) y en su lugar aparece un punto intenso en el centro de la imagen, que ocupa sólo unos pocos píxeles (Figura 2.17b, que indica la presencia de un haz de radicales $\text{CH}_3(\nu = 0)$ carentes de la velocidad transversal propia de un proceso de disociación. Este proceso permite fijar la temperatura alcanzada por el horno pirolítico en torno a 1800°C .

Al apagar el horno pirolítico se obtiene de nuevo, paulatinamente, la imagen mostrada en la Figura 2.17a, lo que garantiza que el sistema puede operar en ambas configuraciones.

2.2.2. Sistema de extracción pulsada y continua

Los iones generados por la acción de uno o dos pulsos láser en la cámara de ionización, son extraídos y acelerados mediante un campo eléctrico y posteriormente vuelan libremente hasta el detector en la cámara de detección. La extracción, dependiendo de las necesidades o requerimientos del experimento, puede llevarse a cabo de manera continua o pulsada. En este trabajo hemos empleado el diseño del grupo del Prof. T. N. Kitsopoulos (Universidad de Creta y FORTH), denominado de *campo único* [48], formado únicamente por dos placas metálicas entre las que se establece el campo eléctrico (Figura 2.19).

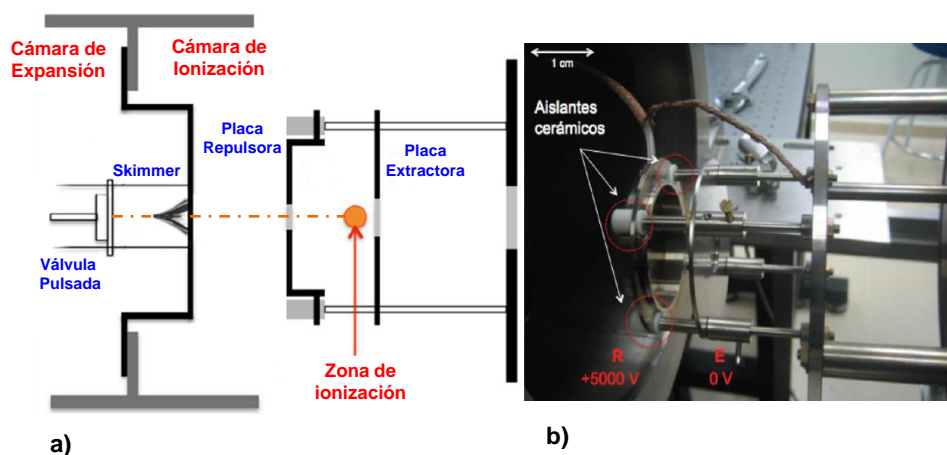


Figura 2.19: a) Diseño del interior de la máquina de cartografía de velocidades en el que se muestra el sistema de formación de haces moleculares. En la cámara de ionización se puede ver la disposición de las lentes electrostáticas. b) Fotografía del sistema de extracción, formado por dos placas.

El voltaje se aplica directamente sobre la placa más cercana al skimmer, situándose en paralelo la otra placa, conectada a tierra. La diferencia de potencial entre las dos placas genera el campo eléctrico de extracción cuya geometría espacial vendrá definida por la forma de las placas. La separación entre las placas, su disposición y estructura están diseñadas para generar una lente electrostática, que actúa sobre los iones de la misma forma que una lente óptica lo hace sobre los haces de luz. En concreto, la lente electrostática está optimizada para conseguir que los iones generados entre las placas con la misma velocidad sean enfocados en el mismo punto del detector, lo que se conoce como condición de cartografía de velocidades o VMI, del inglés *Velocity Map Imaging* [9]. En la siguiente Sección se explica detalladamente la técnica de cartografía de velocidades y su variante, la técnica de tomografía de velocidades, ambas empleadas en este trabajo.

2.2.3. Sistema de detección

El sistema de detección empleado en este trabajo de Tesis Doctoral nos proporciona las distribuciones angular y de energía cinética de los fragmentos, debido a que no sólo es sensible al tiempo de recepción de los impactos (tiempo de vuelo), sino también a la distribución bidimensional de estos. El sistema de detección consta de tres partes: un sistema multiplicador de electrones de placas microcanales (MCP, del inglés *Microchannel Plates*), una pantalla de fósforo (Figura 2.20) y una cámara CCD (*Charged Coupled Device*).

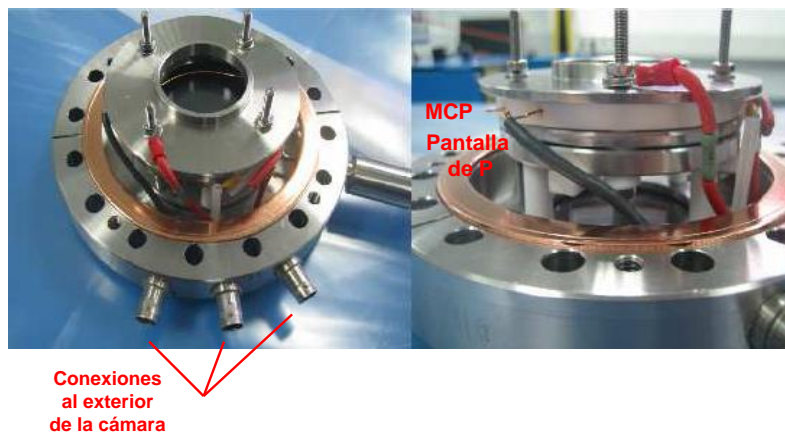


Figura 2.20: Estas fotografías muestran el detector, en las que podemos ver el multiplicador de electrones tipo MCP, que es la primera parte del sistema de detección, donde los iones inciden. A continuación de este se encuentra el soporte de vidrio que contiene la película de material fósforo.

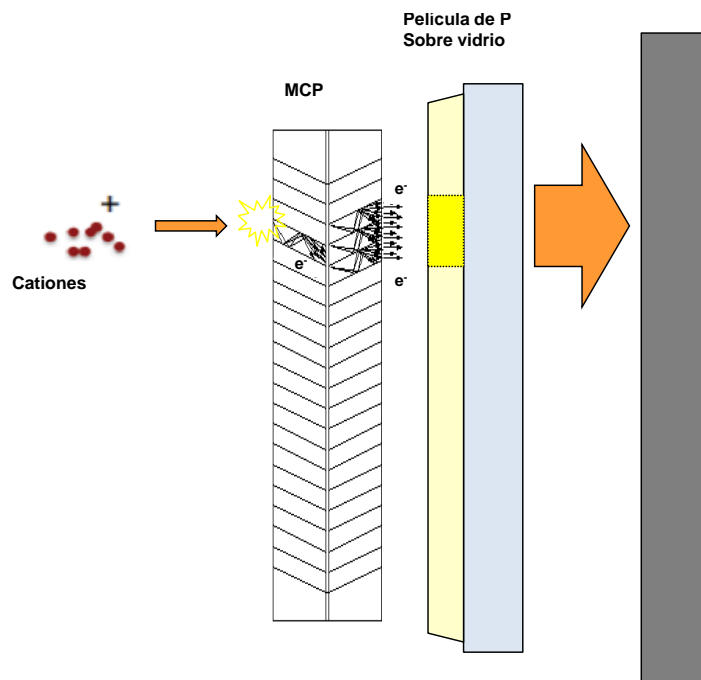


Figura 2.21: La figura muestra un esquema de las partes constituyentes del sistema de detección y el mecanismo mediante el cual la incidencia de un ion en la superficie del MCP genera una cascada de electrones, que a su vez al incidir sobre la pantalla de fósforo, generan una señal luminosa que puede ser captada por acumulación de eventos en una cámara CCD.

El primer elemento que encuentran los iones acelerados por el sistema de extracción es el multiplicador de electrones MCP. Durante el trayecto, la nube iónica se expande perpendicularmente al eje de tiempo de vuelo incidiendo en diferentes partes de la superficie del detector, de 40 mm de diámetro. Cada ion que impacta produce en el MCP una cascada de 10^5 electrones en un área muy pequeña ($\sim 12 \mu\text{m}$) a través de los canales o conductos multiplicadores de electrones, con una velocidad de respuesta muy rápida ($< 1 \text{ ns}$). En nuestros experimentos hemos empleado dos placas MCP acopladas en "V" (configuración *Chevron*). Por otro lado, cuanto mayor sea la densidad de canales, mayor será la resolución espacial del detector. La cascada de electrones generada en los MCP impacta sobre una película de fósforo aplicada sobre un soporte de vidrio (fósforo P47 de respuesta rápida inferior a 1 ns, de Positronix), que genera una señal luminosa por fosforescencia resuelta en dos dimensiones, recogida por una cámara CCD (*Charged Coupled Device*). De esta manera la colisión de un ion en la superficie del detector genera dos tipos de señales: en primer lugar, un impulso eléctrico que se monitoriza en función del tiempo en el osciloscopio, que proporciona el tiempo de vuelo y la intensidad de la señal (propor-

cional al número de iones producidos de dicha especie); en segundo lugar, la imagen en tiempo real de la proyección bidimensional de la nube iónica. Esta última señal es procesada – a través de un programa de adquisición de imágenes que acumula según los parámetros adecuados para cada experimento un número determinado de imágenes – para su posterior análisis. En la Figura 2.21 se presenta esquematizado el sistema de detección.

En un experimento de imágenes de iones es necesario seleccionar una especie iónica determinada y discriminar el resto de iones producidos, lo que se consigue modulando la alimentación del detector MCP. El campo pulsado abre una puerta temporal en el intervalo temporal correspondiente a la llegada de los iones de interés, dejando el detector ciego para cualquier otra especie que llegue a un tiempo distinto. Esta discriminación en función de la relación carga/masa se lleva a cabo manteniendo un voltaje positivo constante de +500 V en la placa frontal del MCP –lo que reduce drásticamente la ganancia de éste– excepto durante una ventana temporal de unos 20 ns, en la que el voltaje aplicado se reduce a cero. La diferencia de ganancias entre ambas situaciones garantiza que la señal recogida fuera de la ventana de detección sea despreciable –generalmente nula– frente a la señal registrada durante el intervalo en el que el MCP frontal está a voltaje cero. La ventana de detección se puede sincronizar con el resto del experimento de forma que se detecten únicamente las especies preseleccionadas.

2.2.4. Sincronización del experimento

La sincronización entre los diferentes elementos pulsados de un experimento de bombeo y sonda – pulsos láser de bombeo y sonda, pulso de gas, extracción pulsada y puerta de detección – está controlada por medio de un generador de pulsos digital BNC (Berkeley Nucleonics Corporation) que genera pulsos TTL con un retardo variable respecto a un tiempo de referencia o tiempo cero (t_0). El tiempo de retraso entre los láseres de bombeo y sonda es del orden de las decenas de nanosegundos, mientras que el tiempo necesario desde que se produce el pulso de gas en la válvula pulsada hasta que éste interacciona con el pulso láser de bombeo es del orden de los microsegundos. En el caso del detector MCP y de la cámara CCD los tiempos de retraso son también de microsegundos. En la Figura 2.22 se representa un esquema de los distintos dispositivos utilizados.

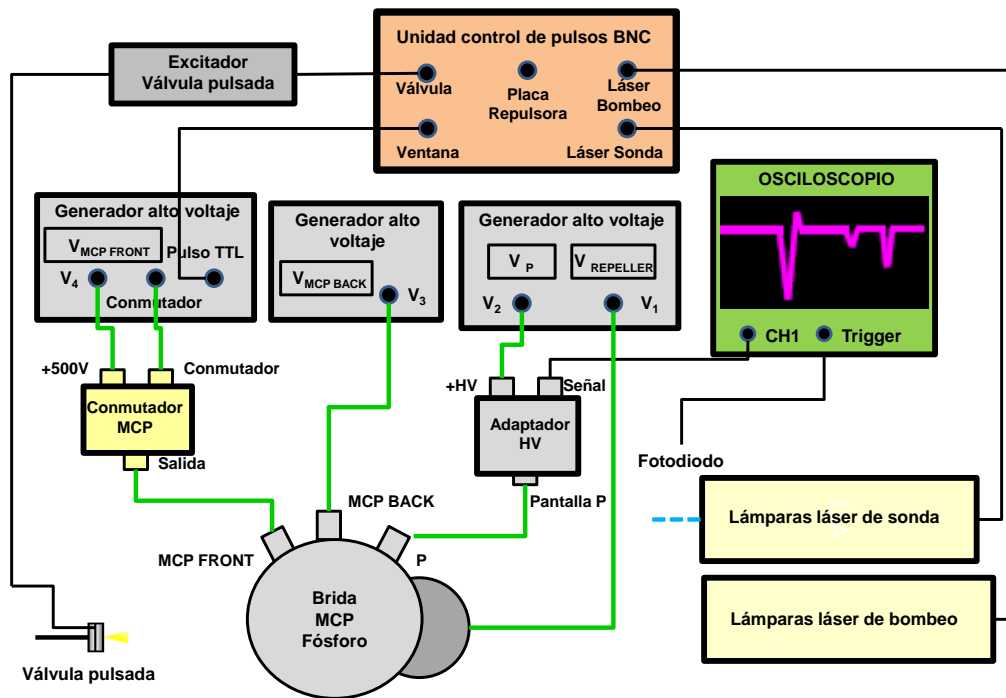


Figura 2.22: Diagrama de la sincronización de los diferentes componentes del sistema experimental. La unidad de control de pulsos BNC actúa como generador de pulsos de disparo y define el origen de tiempos t_0 respecto al que se sincronizan los demás elementos. Todos los elementos trabajan a una frecuencia de 10 Hz. Las líneas conectoras en verde indican el alto voltaje.

Un experimento típico comienza con la formación de un pulso de gas en la válvula para formar el haz molecular. El pulso eléctrico que inicia el disparo de la válvula se origina aproximadamente 1 ms después de t_0 . A continuación se disparan las lámparas de los láseres y 200 μs más tarde, mediante la acción electro-óptica de los Q-Switch, se generan ambos pulsos láser con un retardo definido entre ellos.

Hay que tener en cuenta que los pulsos de gas que forman el haz molecular tienen una duración de 300 μs , lo que permite sondear distintas partes del pulso del haz molecular variando los retardos entre los pulsos láser. En los experimentos de tomografía de velocidades con imágenes de iones, se introduce un retardo adicional entre el láser de bombeo y el pulso de extracción de iones, como se explicará en la siguiente sección.

2.3. Sistema experimental FORTH (Creta, Grecia)

Como se ha mencionado anteriormente, parte de los experimentos se han llevado a cabo en el centro Ultraviolet Laser Facility en el FORTH de Creta (Grecia), donde se utilizó un sistema experimental muy similar al disponible en nuestro laboratorio, siendo la principal diferencia el sistema láser de nanosegundos, formado por un láser MOPO (Spectra-Physics 730D10) bombeado por un láser Nd:YAG (Spectra-Physics Pro Series 450) y un láser de excímero ArF (Lambda Physik COMPEX), que nos permitió la realización de los estudios de fotodisociación de nitrometano (CH_3NO_2) y yoduro de metilo (CH_3I) a 193 nm, descritos en detalle en los Capítulos 3 y 5 de esta Tesis Doctoral.

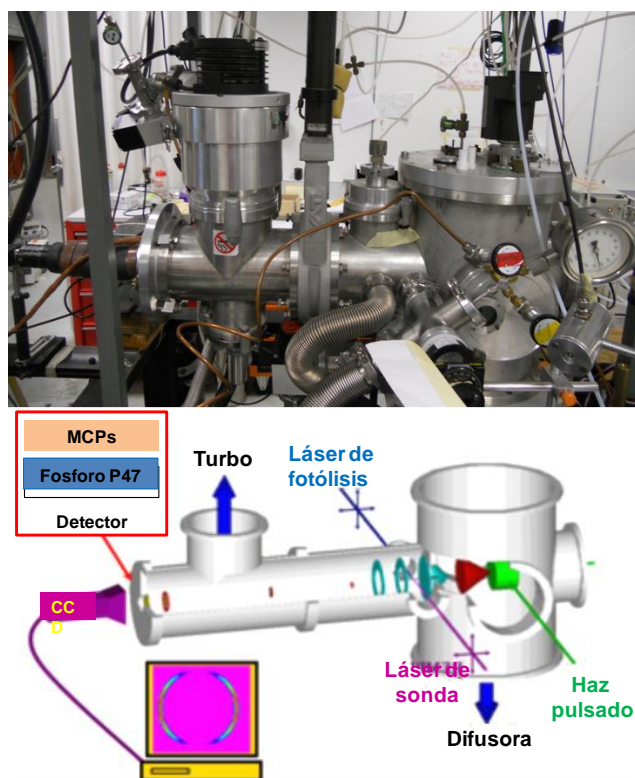


Figura 2.23: Fotografía y esquema de la máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones, utilizada en el FORTH de Creta para realizar los experimentos de fotodisociación de CH_3NO_2 y CH_3I a 193 nm. El esquema está tomado de la página web del Institute of Electronic Structure and Laser, FORTH (www.iesl.forth.gr).

Como puede verse en la Figura 2.23, la máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones es muy similar a la instalada en el CLUR, y está formada por una cámara de expansión, una cámara de ionización y una cámara de detección.

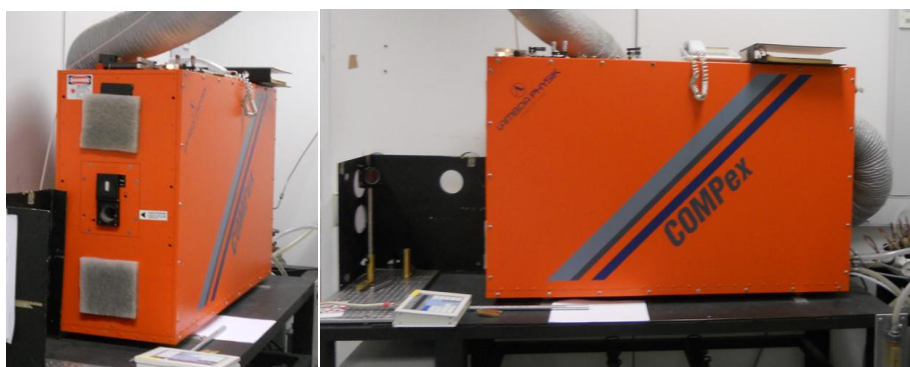
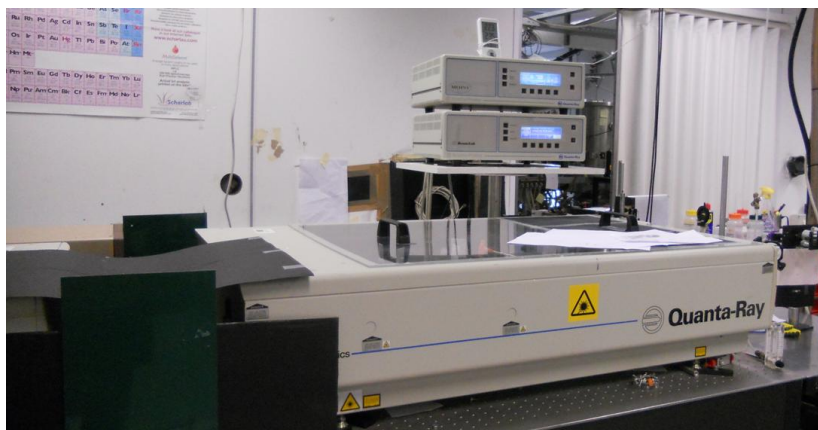


Figura 2.24: Fotografía del sistema láser de nanosegundos utilizado en el FORTH de Creta para realizar los experimentos de fotodisociación de CH_3NO_2 y CH_3I a 193 nm. La fotografía de arriba corresponde a un sistema MOPO (Spectra-Physics 730D10) bombeado por un láser Nd:YAG (Spectra-Physics Pro Series 450) y la fotografía de abajo muestra el láser de excímero ArF (Lambda Physik COMPEX).

En la Figura 2.24, se muestra el sistema láser de nanosegundos del laboratorio Ultraviolet Laser Facility del FORTH (Creta), empleado en los experimentos de fotodisociación de CH_3NO_2 y CH_3I a 193 nm. La fotografía superior de la Figura 2.24 muestra el MOPO (Spectra-Physics 730D10) bombeado por un láser Nd:YAG (Spectra-Physics Pro Series 450) a 532 nm.

La fotografía inferior de la Figura 2.24 muestra el láser de excímero ArF (Lambda Physik COMPEX). Los láseres de excímero, son láseres de estado gaseoso, utilizan una mezcla de un gas noble (argón, criptón, o xenón) y un gas halógeno (flúor o cloro), que bajo condiciones adecuadas de excitación eléctrica y alta presión, emite radiación láser en el ultravioleta. El láser de fluoruro de argón (láser ArF), utilizado en este trabajo, es un tipo particular de láser excímero, con una emisión a 193 nm.

En el láser de excímero ArF se genera una descarga sobre una mezcla de gases a alta presión, lo que provoca que el Ar reaccione con el F produciendo argón monofluorado, un complejo temporal, en un estado energético excitado. Este complejo generado puede sufrir una emisión de forma espontánea o estimulada, reduciendo su estado energético a un estado fundamental metaestable, pero altamente repulsivo. El estado fundamental del complejo se disocia rápidamente. El resultado es un láser de excímero que irradia energía a 193 nm, que se encuentra en la región del espectro ultravioleta lejano.

2.4. Cartografía y tomografía de velocidades con imágenes de iones

En este Apartado se explican con detalle las dos técnicas empleadas en el presente trabajo de Tesis Doctoral para la obtención de imágenes de iones en condiciones de cartografía o tomografía de velocidades. Las técnicas de cartografía y tomografía de velocidades, en combinación con la técnica espectroscópica REMPI proporcionan un mapa completo de los vectores de velocidad de los fragmentos procedentes de un proceso de fotodisociación molecular.

2.4.1. Cartografía de velocidades con imágenes de iones (*Velocity Map Imaging*)

La técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones o VMI (del inglés, *Velocity Map Imaging*) se ha empleado ampliamente en el estudio de diferentes procesos fundamentales de dinámica molecular, tales como reacciones bimoleculares y procesos de fotodisociación y fotoionización.

En 1987 Chandler y Houston fueron los primeros en desarrollar la técnica de imágenes de iones (en inglés, *ion imaging*), mediante la cual eran capaces de visualizar la proyección bidimensional de la nube de fragmentos producida en la descomposición de la molécula de yoduro de metilo. La imagen obtenida poseía suficiente resolución como para proporcionar información cuantitativa del proceso [33, 49]. En

los primeros experimentos, la esfera en expansión de partículas cargadas, producida tras un proceso de fotodisociación y su posterior ionización, se proyectaba sobre el plano de un detector sensible a la posición de los impactos, tras expandirse a lo largo de un tubo de tiempo de vuelo, obteniendo así una imagen en dos dimensiones (2D) de la esfera de iones. La principal ventaja de medir imágenes de iones reside en el hecho de que se puede extraer información simultáneamente tanto de la distribución angular como de la distribución de energía traslacional de los fragmentos. En los primeros experimentos, las ventajas quedaban enmascaradas, no obstante, por la baja resolución alcanzada. Las imágenes eran irregulares y desenfocadas, ya que cuando el láser de fotólisis incidía sobre el haz molecular se producía la fotodisociación a lo largo de una región extensa, de modo que el conjunto de esferas de iones formadas en los diferentes puntos se aceleraban hacia el detector, incidiendo en diferentes regiones del mismo. La deslocalización del proceso de fotodisociación hacía que las imágenes 2D generadas apareciesen borrosas a causa de la falta de enfoque y resolución.

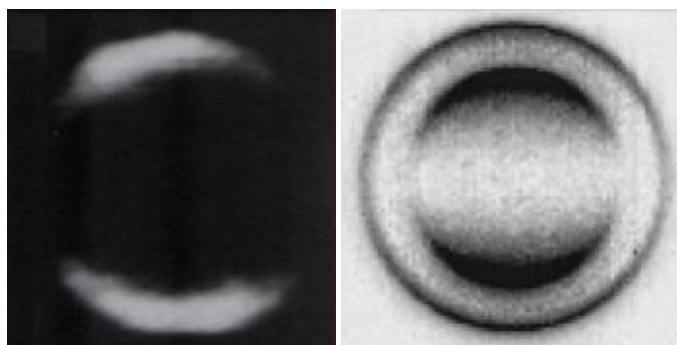


Figura 2.25: Evolución de la técnica de imágenes de iones. La imagen de la izquierda corresponde a la imagen de CH_3^+ ($\nu = 0$) producido en la fotodisociación de CH_3I a 266 nm, obtenida por Houston y Chandler en 1987 [49]. La imagen de la derecha corresponde a la imagen de CH_3^+ ($\nu = 0$) producida en la fotodisociación de la misma molécula a 305 nm, obtenida por Eppink y Parker en 1998 [10].

En 1997, Eppink y Parker modificaron la técnica de imágenes de iones consiguiendo un aumento cuantitativo en la resolución. La técnica pasó a denominarse cartografía de velocidades con imágenes de iones o *Velocity Map Imaging* (VMI) [9]. El problema de la resolución se solucionó en gran medida gracias a la utilización de un sistema de lentes electrostáticas sin malla que focalizaban las trayectorias de las esferas cargadas hacia el detector mediante la aplicación de un campo eléctrico inhomogéneo. En la técnica VMI el campo produce un efecto de lente electrostática

de manera que, independientemente del punto del haz molecular en el que se generen las esferas, los iones que se forman con el mismo vector velocidad son enfocados en la misma posición del detector. En estas condiciones, el radio de las imágenes será una medida directa de las velocidades de los fragmentos. La técnica VMI mejoró en un factor 20 la resolución en energía cinética con respecto a las imágenes de iones convencionales, como se puede apreciar en la Figura 2.25, llegando a una resolución típica en VMI entre el 2% y el 10%. Este hecho hace que la técnica VMI se haya convertido en una herramienta indispensable en el área de la dinámica molecular de reacciones químicas fotoiniciadas.

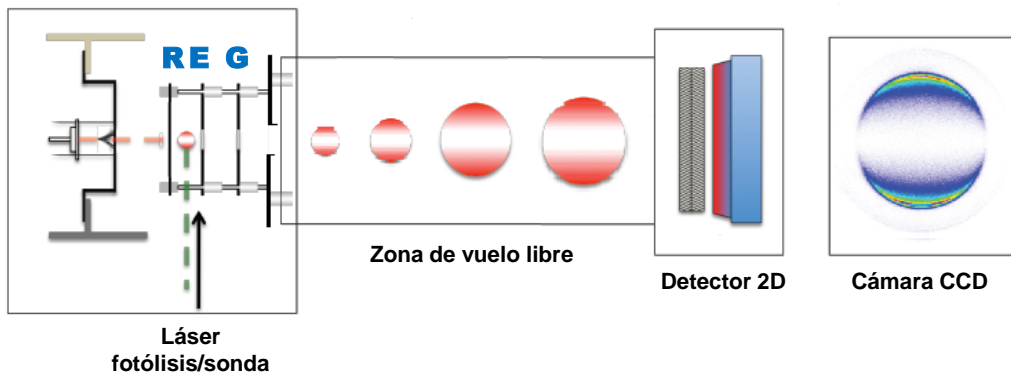


Figura 2.26: Diagrama simplificado del sistema experimental implementado por Eppink y Parker [10]. El sistema de extracción de este sistema experimental, a diferencia del presentado en esta Tesis Doctoral, consta de tres placas, una placa repulsora, una extractora y una tercera placa aceleradora a voltaje 0V a partir de la cual se inicia el vuelo libre de los iones hasta llegar a la superficie del MCP, acoplado a una pantalla de fósforo. La fosforescencia generada es recogida como una imagen bidimensional por una cámara CCD.

En la Figura 2.26 se muestra un diagrama esquemático de la técnica VMI implementada por Eppink y Parker [10]. El sistema de placas empleado por Eppink y Parker consta de tres elementos: placa repulsora (R), placa extractora (E) y placa aceleradora (G). La extracción de la esfera de iones generada por la interacción del haz molecular con los pulsos láser de fotólisis y sonda se produce por el campo generado entre las placas repulsora y extractora, a las que se les aplica un voltaje en sentido decreciente $V_E < V_R$. La condición de cartografía de velocidades – todas las esferas de Newton formadas en el seno del haz molecular se enfocarán en la misma región circular del detector para un determinado fragmento – se obtiene para

una relación determinada de los voltajes entre estas dos placas (V_R/V_E). La placa aceleradora está conectada a tierra, y tras dejarla atrás, las esferas iónicas vuelan en una zona libre de campo hasta alcanzar el detector.

Como se ha comentado en la Sección anterior, en este trabajo se ha empleado la configuración de campo único, en el que se emplean únicamente dos placas, la placa repulsora y la placa extractora (aunque por similitud con el sistema de Eppink y Parker, debería llamarse esta última aceleradora). La condición de cartografía de velocidades no puede alcanzarse con la relación entre voltajes al emplear uno solo. Se alcanza, en su lugar, ajustando la posición de la zona de interacción láser-haz molecular respecto a la placa repulsora.

El hecho de emplear únicamente dos placas tiene la ventaja intrínseca de aplicar solo un voltaje (en la placa repulsora) para conseguir las condiciones de cartografía de velocidades y que el tiempo de vuelo de las partículas y, por tanto, el tamaño de la imagen, sólo depende de este parámetro. En la Figura 2.19b se muestra una fotografía del sistema de extracción utilizado en los experimentos llevados a cabo en este trabajo de Tesis Doctoral. Para determinar las condiciones de cartografía de velocidades con este sistema de extracción se ha utilizado el programa SIMION (Scientific Instruments Services, versión 8.0.3). La Figura 2.27 muestra el resultado de las simulaciones.

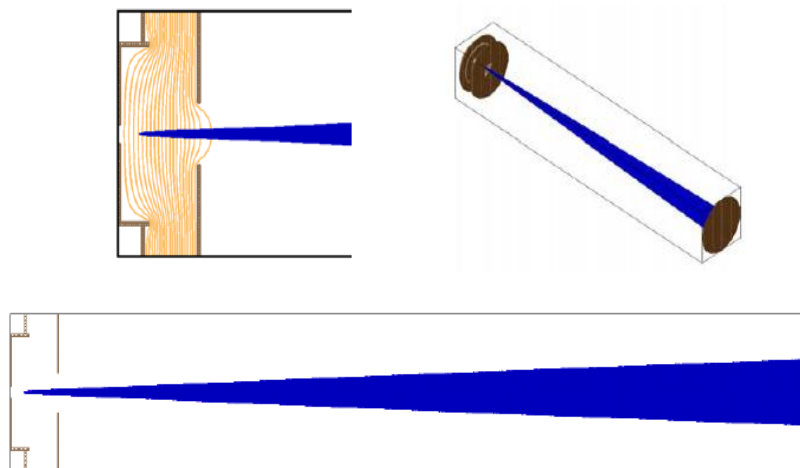


Figura 2.27: Simulación de las condiciones de cartografía de velocidades para iones I^+ , empleando un pulso de ionización a 304 nm y aplicando un voltaje en la placa repulsora de 2000 V. La simulación se realizó con el programa SIMION (Scientific Instruments Services, versión 8.0.3).

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

Métodos de inversión de imágenes VMI

Una vez obtenida la imagen bidimensional según se explica en la Sección 2.2.3., es necesario manipularla matemáticamente para recuperar la distribución 3D original de los fragmentos. Dependiendo de la simetría de la misma, se pueden aplicar fundamentalmente dos métodos alternativos de reconstrucción de distribuciones tridimensionales a partir de su proyección bidimensional en un plano: los métodos de inversión y los métodos de convolución directa.

Los métodos de convolución directa son necesarios en aquellos casos en los que no existe simetría cilíndrica. La simetría del experimento viene dada por la orientación relativa de los vectores de polarización de los pulsos láser y en relación al plano del detector. Las condiciones de simetría cilíndrica son estrictas: los láseres deben tener polarizaciones paralelas entre sí y paralelas al plano del detector, es decir, la simetría cilíndrica se rompe en experimentos de polarizaciones lineales cruzadas o cuando los pulsos láser tienen diferentes tipos de polarización.

En los métodos de convolución directa se simula el experimento usando un conjunto de imágenes 2D (base) generadas a partir de distribuciones 3D de partida. La simulación se compara con las medidas experimentales en un procedimiento iterativo hasta que los productos obtenidos concuerdan con los resultados experimentales. El proceso de ajuste es complejo, y como veremos más adelante, la técnica de tomografía de velocidades con imágenes de iones, que se puede aplicar en casos de simetría no cilíndrica, ha hecho innecesario el uso de los métodos de convolución directa.

En aquellos casos en los que se mantiene la simetría cilíndrica, se aplican métodos de inversión para reconstruir la distribución 3D a partir de la proyección 2D.

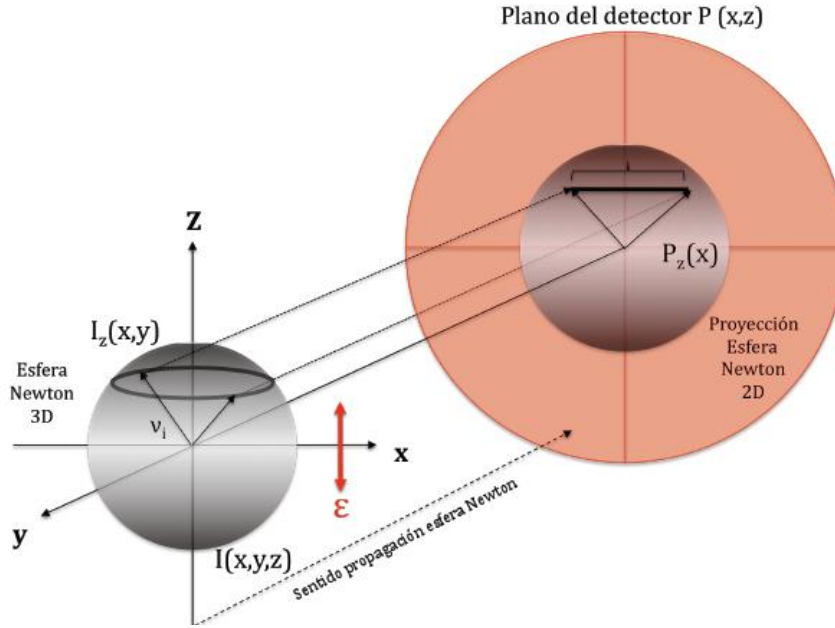


Figura 2.28: Representación esquemática de la distribución 3D de velocidades de los fragmentos con simetría cilíndrica alrededor del eje Z y su proyección en un plano 2D. En la figura, el detector se encuentra al final del eje Z, que coincide con la dirección de propagación del haz molecular, mientras que los pulsos láser se propagan a lo largo del eje X y están polarizados (ε) a lo largo del eje Z.

Los métodos de inversión hacen uso del hecho de que si la distribución 3D original posee un eje de simetría cilíndrica, su proyección 2D paralela a este eje contiene suficiente información para reconstruir sin ambigüedad la distribución 3D completa. Por tanto, si consideramos el eje Z, como muestra la Figura 2.28, el eje de simetría cilíndrica, la distribución 2D de iones medida, $P(x, z)$, se puede escribir en función de la distribución 3D original, $I(x, y, z)$, como:

$$P(x, y) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x, y, z) dy \quad (2.1)$$

El perfil de intensidad en x que posee cada valor de z en la proyección 2D, $P(x, z)$, esto es $P_z(x)$, es la proyección de una función bidimensional $I_z(x, y)$. Esto hace posible que el análisis de cada imagen se pueda hacer línea a línea (para cada valor de z). Así, si se considera únicamente una fila de la imagen a lo largo del eje x para

un valor dado de z , sea $z = z_0$, se puede definir una función que depende únicamente de x , $f(x)$, que sustituyendo en la ecuación (2.1) permite obtener

$$f(x) = P(x, z_0) = \int_{-\infty}^{\infty} s(x, y) dy = 2 \int_0^{\infty} s(x, y) dy \quad (2.2)$$

donde $s(x, y) = I(x, y, z_0)$ y se corresponde con una sección de la distribución 3D perpendicular al eje de simetría cilíndrica z . Existen diferentes algoritmos que permiten reconstruir la imagen siguiendo este proceso, tales como la transformada de Abel, la transformada de Hankel [50], o la proyección hacia atrás o pelado de cebolla (del inglés, *onion peeling*) [51]. En este trabajo hemos empleado el método BASEX [52], en el cual se aplica al método de transformada de Abel una expansión en un conjunto de funciones de base (similar al proceso de convolución directa), y su versión en coordenadas polares, el método pBASEX [53]. A continuación analizaremos en detalle dos de los métodos más empleados.

Transformada de Abel. Al suponer que la función $s(x, y)$ tiene simetría cilíndrica, es posible reescribir la ecuación (2.2) en coordenadas polares empleando el cambio de variable $r^2 = x^2 + y^2$:

$$f(x) = 2 \int_x^{\infty} \frac{s(r)r}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (2.3)$$

La ecuación (2.3) constituye la transformada de Abel. La transformada inversa, que recupera $s(r)$ a partir de la función medida $f(x)$, se obtiene aplicando una transformada de Fourier, según:

$$s(r) = \frac{1}{\pi} \int_r^{\infty} \frac{df/dx}{\sqrt{x^2 - r^2}} dx \quad (2.4)$$

Las ecuaciones (2.2), (2.3) y (2.4) permiten reconstruir la distribución original $s(r)$ para cada sección $P_z(x)$ en la imagen proyectada. Una peculiaridad de este método, y que de hecho implica complicaciones en la resolución de la ecuación (2.4), se da para los valores $x^2 = r^2$. En estos casos, la derivada de la integral magnifica el ruido en la imagen en el eje de simetría de la imagen.

La **Transforma de Hankel**, propuesta por Smith y Keefer [50], trabaja sobre la transformada de Fourier de la ecuación (2.2)

$$F\{f(x)\} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} s(\sqrt{x^2 + y^2}) e^{-2\pi i x q} dx dy \quad (2.5)$$

La distribución original, $s(r)$, se obtiene a través de:

$$s(r) = H[F\{f(x)\}] = 2\pi \int_0^\infty q J_0(2\pi r q) \left[\int_{-\infty}^\infty f(x) e^{-2\pi x q} dx \right] dq \quad (2.6)$$

siendo J_0 la función de Bessel de orden cero [51]. La ecuación (2.6) elimina la dificultad asociada a la resolución de la ecuación (2.4) en el límite inferior de la integral. La acción de la transformada de Fourier suaviza además los resultados en la imagen, aunque no llega a eliminar completamente el ruido asociado, en particular en el eje central de la imagen reconstruida, debido a las grandes oscilaciones de la función de Bessel cerca del origen.

El método **BASEX** (del acrónimo inglés *BA*sis *SE*t *EX*pansion) desarrollado por Reisler y colaboradores [52], expande la proyección bidimensional en un conjunto de funciones de base que son proyecciones analíticas de tipo gaussiano. Los coeficientes de la expansión proporcionan la información necesaria para reconstruir la distribución 3D de velocidades. Esta distribución tridimensional, que como ya se indicó debe tener simetría cilíndrica, se puede definir en función de dos coordenadas, $I = I(r, z)$, siendo z el eje de simetría y r el radio de la distribución. La proyección de esta función en el plano del detector, $P(x, z)$, puede ser expresada en términos de la integral de Abel

$$P(x, z) = 2 \int_{|x|}^\infty \frac{rI(r, z)}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (2.7)$$

Experimentalmente, la proyección $P(x, z)$ es medida como un conjunto de datos cuyos elementos están definidos en un espacio en dos dimensiones, $(x_i, z_i) = (i, j)$, determinado por el número de píxeles de la cámara CCD. El tamaño total en píxeles viene dado por $N_x \times N_z$, que normalmente se sitúa en $\sim 10^5$ - 10^6 . Experimentalmente se obtiene, por tanto, una función proyección digitalizada, P , cuyos elementos P_{ij} , vienen dados por

$$P_{ij} = 2 \int h(x - x_i, z - z_i) dx dz \int_{|x|}^\infty \frac{rI(r, z)}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (2.8)$$

donde $h(x, z)$ define una función instrumental. La idea del método BASEX es hacer una expansión de la función $I(r, z)$ en funciones de base $f_k(r, z)$ de la siguiente forma:

$$I(r, z) = \sum_{k=0}^{k-1} C_k f_k(r, z) \quad (2.9)$$

lo que permite describir la función distribución de velocidades $I(r, z)$ en 3D, y su proyección P , como expansiones del conjunto de funciones de base empleando los mismos coeficientes:

$$P_{ij} = \sum_{k=0}^{k-1} C_k G_{kij} \quad (2.10)$$

donde

$$G_{kij} = 2 \int h(x - x_i, z - z_i) dx dz \int_{|x|}^{\infty} \frac{r f_k(r, z)}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (2.11)$$

o bien expresado en forma matricial $\mathbf{P}=\mathbf{C}\mathbf{G}$, donde \mathbf{C} es el vector de coeficientes, $\mathbf{C}=(C_0, \dots, C_{K-1})$ y \mathbf{G} la matriz de proyección de base, $\mathbf{G}=(G_0, \dots, G_{K-1})^T$.

Hay que hacer notar que, en general, el número de funciones de base puede ser menor o mayor que el número de píxeles, haciendo que el problema esté, o bien insuficientemente determinado, o bien contenga demasiadas ligaduras. En este último caso, no está definida \mathbf{G}^{-1} , siendo en principio necesaria para obtener el vector de los coeficientes \mathbf{C} . Una solución a este problema se encuentra en el procedimiento de regularización de Tikhonov [54], según el cual

$$\mathbf{C} = \mathbf{P}\mathbf{G}^T(\mathbf{G}\mathbf{G}^T + q^2\mathbf{I})^{-1} \quad (2.12)$$

donde q es un parámetro de regularización e \mathbf{I} es la matriz identidad. Una vez la matriz \mathbf{C} es obtenida según la ecuación (2.12), se puede construir la imagen invertida según la ecuación (2.9). El método BASEX supone una mejora con respecto a los anteriores métodos de inversión mencionados. Sin embargo, persiste el problema del ruido, que se concentra en el eje transversal de la imagen.

El método **pBASEX** [53], es similar al método BASEX, pero en un sistema de coordenadas polares, es decir, la imagen medida se descompone en una base de funciones polares. La definición de las funciones base en coordenadas polares provoca que el ruido se acumule en la región central de la imagen (en lugar de acumularse a lo largo de todo el eje, como en los métodos anteriores) lo cual puede ser preferible en ciertas aplicaciones. No obstante, es necesario escoger una base lo suficiente grande para obtener distribuciones angulares, puesto que al ser una rutina de ajuste, el número de funciones de base tiene que ser adecuado para reproducir las características de la imagen.

2.4.2. Tomografía de velocidades con imágenes de iones (*Slice Imaging*)

La técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones supuso un gran avance en la medida de imágenes de iones, pero presenta a su vez limitaciones. Además del ruido inherente al proceso de inversión, la limitación más importante es la restricción de simetría cilíndrica asociada a los métodos de reconstrucción necesarios para obtener la distribución 3D de velocidades a partir de su proyección 2D en el plano del detector. Como hemos visto en el Capítulo 1 y veremos en más detalle en el Capítulo 3, la medida de las correlaciones vectoriales en un proceso de fotodisociación requiere llevar a cabo un mismo experimento cambiando únicamente la polarización de los vectores campo eléctrico de los pulsos láser empleados. El número de configuraciones experimentales requeridas viene dado sólo parcialmente por el número de correlaciones a determinar, siendo necesario emplear, en cualquier caso, configuraciones de polarización cruzadas que rompen la simetría cilíndrica. El método de convolución directa no presenta dicha limitación pero tampoco proporciona una medida directa de la distribución 3D.

El desarrollo de la técnica de tomografía de velocidades con imágenes de iones (*slicing*) constituye una evolución de la técnica de cartografía de velocidades y supuso la solución experimental al problema de la simetría cilíndrica. Sin necesidad de utilizar métodos de reconstrucción, la técnica de tomografía de velocidades proporciona de manera directa una medida de las distribuciones angular y de energía cinética de los productos generados en un proceso de fotodisociación. La idea fundamental en la que se basa esta técnica es la de elongar la nube de iones a lo largo de su propagación hacia el detector de forma que la puerta temporal del mismo sea capaz de seleccionar únicamente la parte central de aquella. La primera versión de la técnica, conocida como tomografía de velocidades de campo pulsado (o *pulsed slicing*) fue desarrollada por Kitsopoulos y colaboradores [11]. Poco después Suits y colaboradores [12] y Liu y colaboradores [13], presentaron de manera independiente y casi simultánea, una implementación experimental denominada tomografía de velocidades de campo continuo (*DC slicing*).

Comparación entre las diferentes técnicas de tomografía de velocidades con imágenes de iones

Los métodos de tomografía de velocidades descritos son, con diferencia, los más empleados en la literatura, aunque no son los únicos. En la Figura 2.29, extraída de la Ref.[55] se muestra una comparativa de los diferentes métodos empleados.

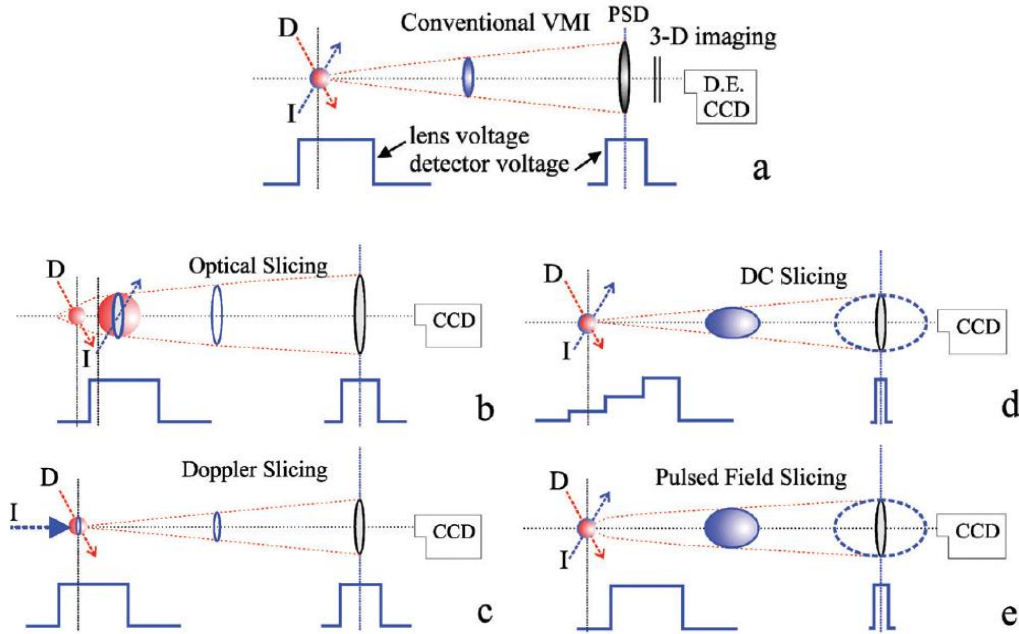


Figura 2.29: Diagrama comparativo de los distintos métodos experimentales de tomografía de velocidades. En todos los casos las líneas azules representan la duración y la intensidad de los voltajes aplicados tanto a las lentes de extracción (lens voltage) como a la puerta temporal del detector (detector voltage). A la izquierda de cada una de las imágenes, con las letras D e I, se representan la posición temporal de los pulsos láser de excitación e ionización con respecto al voltaje de extracción de los iones. a) Técnica VMI, origen de todas las demás variantes. b) Tomografía óptica. c) Tomografía Doppler. d) Tomografía de campo continuo. e) Tomografía de campo pulsado. Tomado de la Ref.[55].

Todas las técnicas de tomografía parten de la técnica VMI. Mediante cartografía de velocidades con imágenes iones se determina tanto la posición como el tiempo de llegada de cada ion al detector. Controlando el retraso del pulso aplicado al MCP que juega el papel de puerta temporal es posible seleccionar, no sólo la especie deseada, sino que regulando su anchura temporal permite detectar un mayor o menor porcentaje de la distribución de iones. A continuación se describen brevemente las técnicas representadas en la Figura 2.29.

Tomografía Óptica (Figura 2.29b). Se basa en la ionización selectiva de la rodaja central de la esfera de fragmentos neutros. Experimentalmente, el campo de extracción se mantiene apagado hasta la llegada del pulso de ionización a la muestra, el cual se hace incidir con un retraso temporal de varias decenas de nanosegundos respecto del pulso de excitación. El retraso temporal permite que la distribución esférica de partículas neutras correspondientes a una determinada esfera de Newton (fragmentos con una determinada velocidad) se expanda lentamente hasta la llegada del láser de ionización, de forma que sólo son ionizados los fragmentos que se encuentran en la rodaja central de la esfera, siendo ésta la extraída finalmente por el campo. Suzuki y colaboradores [56] propusieron inicialmente el uso de lentes cilíndricas para enfocar los pulsos láser de tal modo que el foco fuera una línea perpendicular a la dirección de propagación del haz molecular. Posteriormente, se ha aplicado este tipo de tomografía también con lentes esféricas [55]. Con este método se mejora considerablemente la resolución en energía cinética de los fragmentos, ya que con las lentes adecuadas se pueden obtener focos con líneas de ~ 50 nm de ancho, obteniéndose rodajas centrales muy estrechas. La desventaja de esta técnica es la gran homogeneidad requerida en el foco de los láseres. Por otro lado, no es aplicable para realizar medidas en tiempo real (experimentos con láseres de femtosegundos), ya que está basada en el empleo de retrasos largos entre los pulsos de excitación y de sonda para obtener expansiones significativas de la nube de partículas.

Tomografía Doppler (Figura 2.29c). Este método se basa nuevamente en la ionización selectiva de la rodaja central de la esfera de fragmentos neutros. En este caso, un haz láser con anchura de banda muy estrecha es sintonizado para ionizar selectivamente las moléculas cuya componente de velocidad en la dirección de propagación del haz molecular sea cero. Para ello, el láser es propagado también a lo largo del tubo de vuelo. La tomografía Doppler no es muy adecuada para experimentos de fotodisociación, aunque existen casos en los que ha sido utilizada con éxito para este fin [57]. El campo en el que ha mostrado mejores resultados es en el estudio de dispersión reactiva por cruce de haces moleculares como, por ejemplo, los experimentos realizados por Lorenz y colaboradores [58]. El método presenta las mismas ventajas en cuanto a resolución que la tomografía óptica, radicando sus limitaciones en la anchura de banda del láser. De nuevo, no es aplicable a experimentos con láseres de femtosegundos, caracterizados por grandes anchuras de banda, habitualmente mucho mayores que las anchuras de los perfiles Doppler.

Tomografía de Campo Continuo (Figura 2.29d). Originalmente desarrollada por Liu y colaboradores [13] y Suit y colaboradores [59] de forma independiente, esta técnica se basa en la expansión de la distribución esférica de iones aumentando el rango de los tiempos de llegada al detector, de modo que aplicando un pulso de puerta suficientemente estrecho al detector, es posible seleccionar la rodaja central

de la esfera. Conceptualmente es idéntica a la técnica VMI, radicando la diferencia en el aumento del tramo de aceleración de los iones durante el tiempo de vuelo. Para ello, se incrementa el número de electrodos del sistema de extracción y se trabaja con voltajes de extracción más bajos que los usuales en condiciones de VMI, lo que permite una expansión significativa de la esfera iónica. La técnica de tomografía de campo continuo supone una mejora de la resolución en energía cinética de los fragmentos, alcanzándose resoluciones de hasta 0.1 % (en la fotodisociación de CD_3I [60]). Los principales inconvenientes de esta técnica están asociados a la implementación experimental. La expansión de la nube se produce en las tres dimensiones y, por tanto, es necesario emplear detectores MCP de diámetros superiores a lo habitual; además la extracción con campos bajos disminuye considerablemente la magnitud de la señal en el detector. Presenta la ventaja de ser aplicable, en principio, cuando se trabaja con pulsos ultracortos.

Tomografía de Campo Pulsado (Figura 2.29e). Al igual que en la técnica de tomografía de campo continuo, al aplicar un campo de extracción pulsado se consigue una expansión de la esfera iónica de forma que es posible seleccionar en el detector la rodaja central. En la configuración inicial, publicada por Kitsopoulos y colaboradores en 2001 [11] se empleaba el mismo juego de lentes electrostáticas que en la configuración VMI, es decir, dos placas conectadas a sendos voltajes (repulsora y extractora) y una tercera placa conectada a tierra (aceleradora) pero usando rejillas. En 2006, Kitsopoulos y Papadakis introdujeron un nuevo diseño de electrodos con el fin de eliminar la necesidad de un segundo campo eléctrico [48], en el que la extracción se realiza empleando una sola placa repulsora y la placa extractora conectada a tierra. El empleo de lentes abiertas como en VMI produce inhomogeneidades en el campo, particularmente importantes en el caso de campos pulsados, lo que genera imágenes distorsionadas. El problema se solucionó con la utilización de un electrodo (placa extractora) de malla muy fina (40 líneas/mm). La resolución obtenida con la técnica de tomografía de campo pulsado permite realizar tomografía de velocidades de iones muy ligeros como el H^+ , llegándose incluso a observar la velocidad de retroceso en este átomo producida en la ionización, hazaña que no se ha conseguido con ninguna otra técnica de imágenes hasta la fecha [61]. Una ventaja añadida es que al formarse las esferas en una zona de libre de campo, esta técnica es adecuada para el estudio de reacciones de haces moleculares cruzados ión–ión o ión–molécula. Además, al igual que la anterior, es apropiada para el estudio experimental de procesos en tiempo real con pulsos láser en la escala de los femtosegundos.

En los Capítulos 3, 4 y 5 de este trabajo hemos empleado la técnica de tomografía de velocidades de campo pulsado, desarrollada por Kitsopoulos y Papadakis [48], mientras que en el Capítulo 6 hemos empleado la técnica de cartografía de velocidades, pero en la configuración de lentes electrostáticas de campo único. A continuación se exponen los detalles técnicos de la implementación de la técnica de tomografía de velocidades de campo pulsado en este trabajo.

Implementación de la técnica de Tomografía de velocidades de Campo Pulsado

Es importante señalar que la configuración de campo único empleada en este trabajo es común a los experimentos de cartografía y tomografía de velocidades. La configuración de campo único hace referencia al modo en que se consiguen las condiciones de enfoque de velocidades o condiciones VMI. Como hemos comentado anteriormente, en la configuración de campo único se aplica voltaje únicamente a una lente electrostática (repulsora) y las condiciones de VMI vienen determinadas por la posición inicial de los iones a lo largo del eje del tubo de tiempo de vuelo respecto de la placa repulsora o de la extractora. El punto de autoenfoque viene dado por la geometría de las lentes empleadas, siendo independiente del campo eléctrico aplicado. En los experimentos llevados a cabo en esta Tesis se ha empleado un retraso típico entre la ionización y la extracción de 400 - 500 ns, lo que genera una diferencia entre los tiempos de llegada de la distribución de iones de una misma masa de ~ 200 ns. La puerta temporal aplicada al detector tiene una anchura aproximada de 20 ns, lo que permite tomografiar la nube de iones (de forma elipsoidal) en secciones de 10 %. La selección de la parte central de la distribución, que es la zona que contiene la información completa de la distribución, se realiza a partir de la definición de los anillos o estructuras presentes y del radio de estos. La sección central poseerá mayor tamaño y mayor definición debido a la menor curvatura del elipsoide. La selección de la sección central es laboriosa, ya que consiste en una sucesión de adquisición de imágenes a distintos retrasos en la puerta temporal y una posterior comparación de las imágenes tomadas de esta forma. En la Figura 2.30 se muestran las imágenes correspondientes al fragmento $\text{CH}_3(\nu = 0)$ formado en la fotodisociación del CH_3I a 333.45 nm, obtenidas a distintos tiempos de retraso de la puerta temporal del detector. El retraso utilizado en la extracción de estas imágenes es de 400 ns, lo que nos proporciona una distribución total de la nube con una anchura temporal de ≈ 200 ns. Cada una de las imágenes de la Figura 2.30 corresponde a secciones de la distribución de 20 ns, espaciadas entre ellas 20 ns.

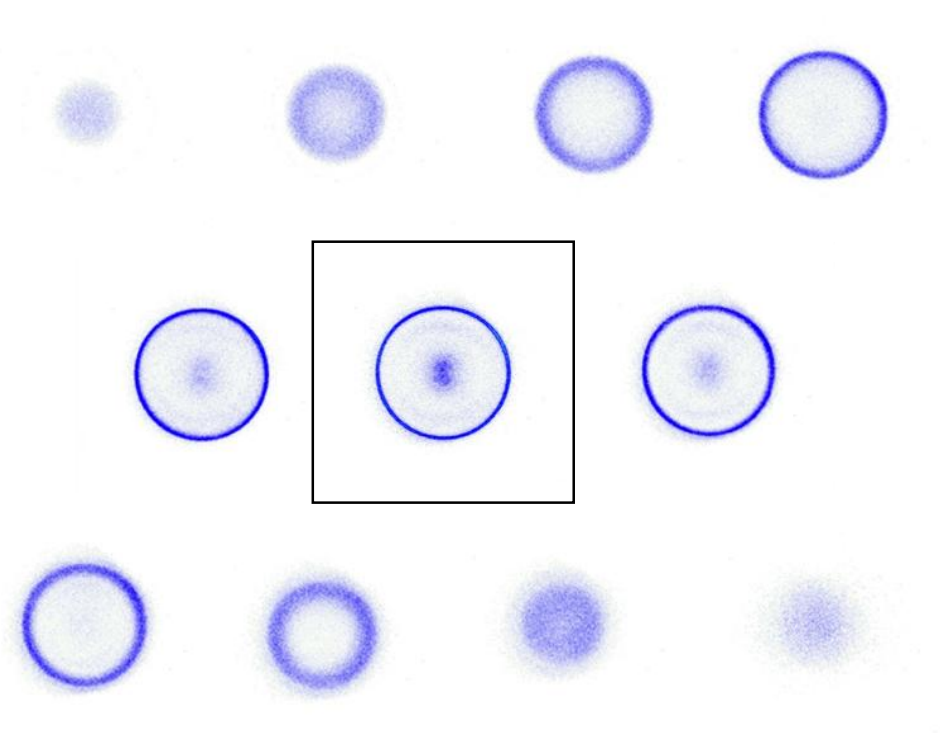


Figura 2.30: Estudio tomográfico de las distintas secciones constituyentes de las esferas de Newton del $\text{CH}_3(\nu = 0)$ obtenidas en la fotodisociación del CH_3I a 333.45 nm. La imagen central enmarcada en negro corresponde a la sección central de la nube, la cual contiene toda la información relativa a las distribuciones angulares y de velocidades.

Si realizamos el mismo experimento con la técnica de cartografía de velocidades y comparamos los resultados entre ambas técnicas, observamos que la imagen de cartografía presenta mayor intensidad debido a la detección de la totalidad de la esfera. La imagen tomográfica presenta, no obstante, mayor nitidez, lo que permite observar características de la fotodisociación que no se aprecian con claridad en la imagen de cartografía, ni siquiera una vez invertida (Figura 2.31).

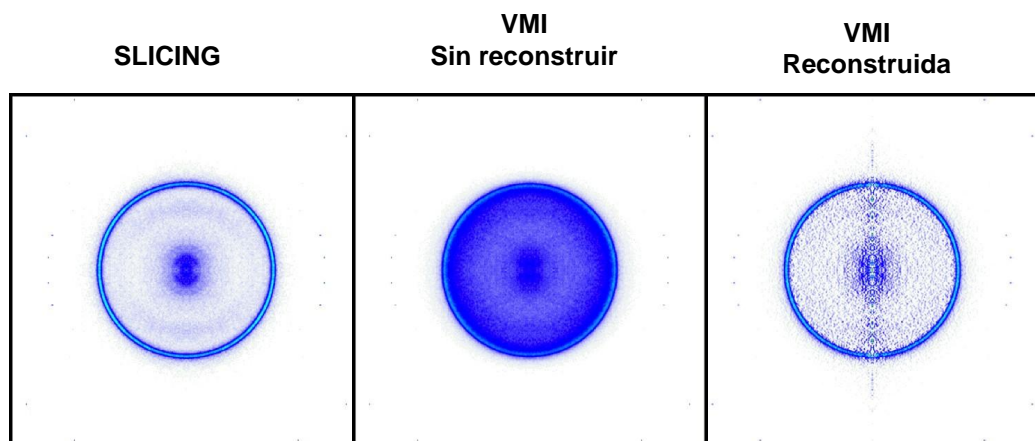


Figura 2.31: Comparación entre las imágenes de $\text{CH}_3(\nu = 0)$ obtenidas por medio de la técnica VMI reconstruida y sin reconstruir y la correspondiente obtenida por slicing de campo pulsado, correspondiente a la fotodisociación de CH_3I a 333.45 nm. En la imagen VMI reconstruida podemos apreciar en la parte central el ruido que se genera al utilizar los métodos de reconstrucción.

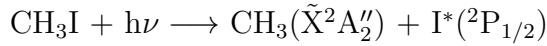
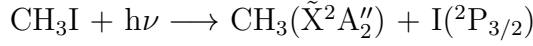
2.5. Calibrado del cartógrafo de velocidades con imágenes de iones

En este apartado se describe la metodología empleada para realizar el calibrado del cartógrafo/tomógrafo de velocidades; es decir, el procedimiento seguido para determinar la relación entre la posición en la que aparecen los iones detectados (píxeles) y su velocidad y energía cinética.

Cuando realizamos un experimento de cartografía o tomografía de velocidades, obtenemos una imagen, es decir, un mapa de la distribución de iones en un plano. Los píxeles más alejados del centro de la imagen corresponden a iones producidos con mayor velocidad en la fotodisociación de la molécula de partida que los que quedan más cerca. Esta distancia con respecto al centro se mide en unidades de píxeles, que mediante el método de calibrado se convierte en unidades de velocidad o energía.

El procedimiento para llevar a cabo la calibración consiste en la detección de fragmentos iónicos procedentes de un proceso de fotodisociación bien conocido y caracterizado, a distintos voltajes de la placa repulsora; en particular, se suele emplear la fotodisociación del CH_3I en la banda A. Esta molécula ha sido ampliamente

estudiada en experimentos previos de fotodisociación, siendo su energética de fotodisociación en la banda *A* bien conocida. El CH_3I presenta dos canales de disociación:



que difieren en la excitación espín-órbita del átomo de yodo resultante. Debido a la considerable separación energética entre los dos estados espín-órbita del yodo (0.943 eV [10]), los canales presentan energías disponibles y, por tanto, velocidades de los fragmentos, muy diferentes. Dependiendo de la longitud de onda de fotolisis, predomina un canal u otro. Para realizar la calibración de las imágenes de iones nos vamos a centrar en la fotodisociación a 333.45 nm y la ionización del fragmento CH_3 a la misma longitud de onda de forma resonante mediante un esquema REMPI(2+1).

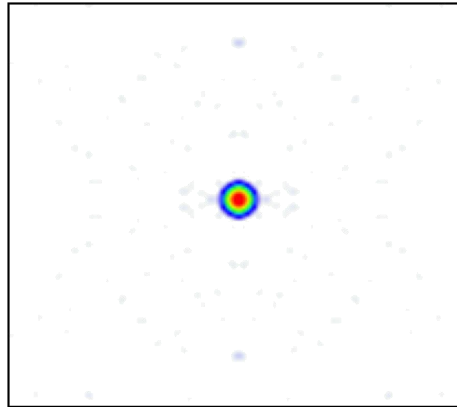


Figura 2.32: Zoom de la imagen del ión padre CH_3I^+ . Como puede verse la forma de la imagen es circular y ocupa un pequeño número de píxeles, lo que indica que nos encontramos en condiciones de VMI.

Antes de realizar el experimento tenemos que comprobar que el alineamiento del láser es adecuado para conseguir las condiciones de VMI, es decir, que la distancia del láser a la placa repulsora es la adecuada. Para ello necesitamos monitorizar el ion padre de la molécula de interés, en este caso CH_3I^+ . Para comprobar que el láser pasa paralelo a las placas y que está a la distancia adecuada de la placa repulsora, la imagen de CH_3I^+ tiene que tener forma circular y ocupar unos pocos píxeles de la cámara CCD, tal y como se muestra en la Figura 2.32, puesto que este ión no presenta energía cinética al no proceder de un proceso de fotodisociación sino de la

simple fotoionización multifotónica. Si la imagen no tiene forma circular y presenta un aspecto ovoidal es necesario modificar la distancia de interacción respecto a la placa repulsora hasta conseguir una imagen de forma circular. Una vez que se encuentran las condiciones de VMI, se colocan diafragmas tanto a la entrada como a la salida de la cámara de ionización para tener bien definido el camino óptico del láser, que será válido para cualquier ión que queramos estudiar. Antes de comenzar cualquier experimento se comprueban de forma rutinaria las condiciones de autoenfoque.

A continuación se procede a realizar el experimento, en este caso medir la imagen del fragmento $\text{CH}_3(\nu = 0)$ procedente de la fotodisociación del CH_3I a 333.45 nm. La imagen de $\text{CH}_3(\nu = 0)$ consta de un anillo isotrópico correspondiente al canal de disociación dominante a esta longitud de onda, que es el que produce $\text{CH}_3 + \text{I}(^2P_{3/2})$. La integración angular de las imágenes de iones proporciona la distribución de velocidades del fragmento correspondiente en unidades de píxeles de la cámara CCD, como se muestra en la Figura 2.33.

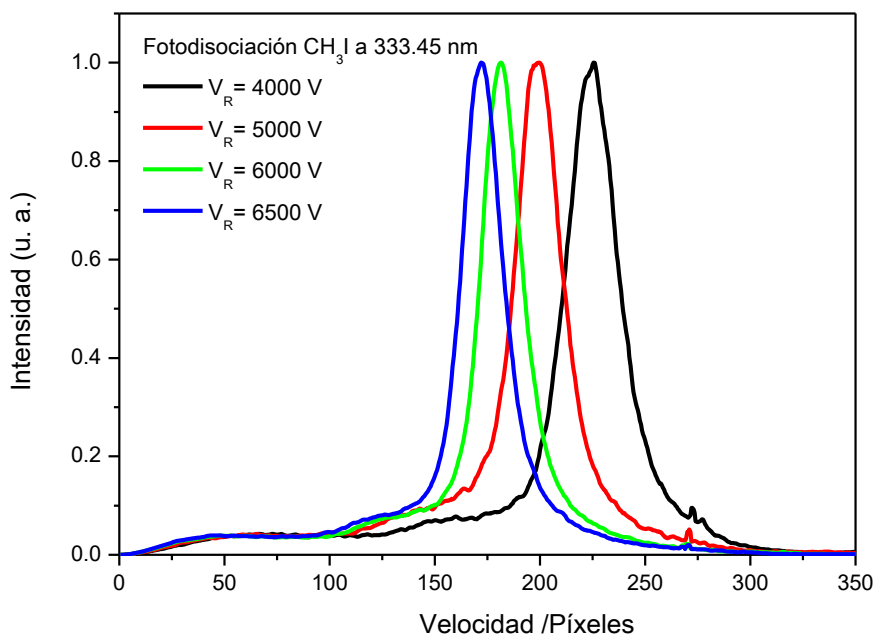


Figura 2.33: Distribución de velocidades en píxeles del fragmento CH_3 ($\nu=0$) en correlación con $\text{I}(^2P_{3/2})$ producido en la fotodisociación del CH_3I a 333.45 nm, obtenidas por integración angular del correspondiente anillo de las imágenes medidas a distintos voltaje de la placa repulsora, V_R .

En nuestro caso, la distribución muestra dos estructuras. La primera, muy débil, situada en la zona comprendida entre 100 y 150 píxeles, corresponde a la formación de CH_3 ($\nu=0$) en correlación con $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$; la segunda, comprendida entre 150 y 275 píxeles (dependiendo de V_R), que está asociada al canal predominante CH_3 ($\nu=0$) en correlación con $\text{I}(^2\text{P}_{3/2})$. Conociendo la procedencia de las distintas contribuciones a la distribución de velocidades, es posible asociar la posición en píxeles con sus correspondientes velocidades o energías cinéticas. El balance de energía asociado a la fotodisociación del CH_3I viene dada por:

$$E_T = \frac{m_I}{m_{\text{CH}_3\text{I}}} [h\nu - D_0 + E_i(\text{CH}_3\text{I}) - E_{SO}[\text{I}(^2\text{P}_{j/2})]] \quad (2.13)$$

donde E_T es la energía traslacional del fragmento CH_3 ($\nu=0$) en el centro de masas, ν es la frecuencia del láser de fotólisis, $D_0 = 2.41 \pm 0.003$ eV [10] es la energía de disociación del enlace C-I, $E_{SO}[\text{I}(^2\text{P}_{j/2})]$ es la energía de desdoblamiento espín-órbita para el átomo de I en el estado 2P ($E_{SO}[\text{I}(^2\text{P}_{3/2})] = 0$, $E_{SO}[\text{I}(^2\text{P}_{1/2})] = 0.943$ eV [10]) y $E_i(\text{CH}_3\text{I})$ es la energía interna (vibro-rotacional) de la molécula padre en el haz molecular. La relación entre la posición en píxeles y la energía traslacional del fragmento viene dada por:

$$E_T = K \cdot Pix^2 \quad (2.14)$$

proporcionando una constante de calibrado, K , que permite transformar los píxeles en energía traslacional del fragmento. La constante de calibrado será válida para cualquier ión monocargado mientras la longitud del tubo de tiempo de vuelo permanezca constante y se mantengan las condiciones de enfoque espacial. La ecuación (2.14) transforma el eje de abscisas, pero no la distribución en sí. Para transformar la distribución en píxeles, P_{pix} , en distribución en energía traslacional, P_E , se debe aplicar el Jacobiano de la transformación píxel-energía traslacional. Para ello, si consideramos que se debe verificar que

$$P_{pix} dPix = P_E dE \quad (2.15)$$

siendo P_{pix} la intensidad de la distribución en píxeles y P_E intensidad de la distribución en energía traslacional, y dado que derivando la ecuación (2.14) se obtiene

$$dE = 2K Pix \cdot dPix \quad (2.16)$$

queda

$$P_{pix} = P_E 2K \cdot Pix \quad (2.17)$$

y la distribución de energía traslacional:

$$P_E = \frac{P_{pix}}{2K \cdot Pix} = \frac{P_{pix}}{K' \cdot Pix} \quad (2.18)$$

donde $K' = 2K$.

Por tanto, para realizar el cambio de la distribución en píxeles a la distribución en energía traslacional, hay que dividir el valor del eje de ordenadas de la distribución original, P_{pix} , por el valor correspondiente del número de píxeles, Pix . En la Figura 2.34 se muestra la distribución transformada.

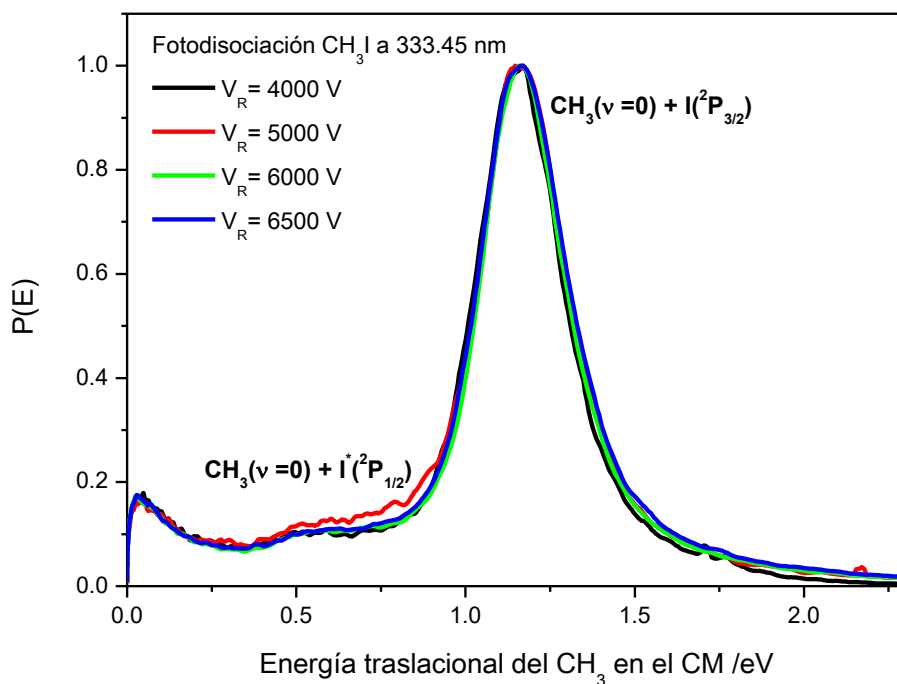


Figura 2.34: Distribución de energía traslacional (en eV) del fragmento $CH_3(\nu = 0)$ en el centro de masas.

La constante K también depende del voltaje empleado, existiendo una relación lineal entre ambas, que se determina realizando el experimento a distintos voltajes

de la placa repulsora. Como se muestra en la Figura 2.35 las imágenes obtenidas a los diferentes voltajes difieren únicamente en el tamaño.

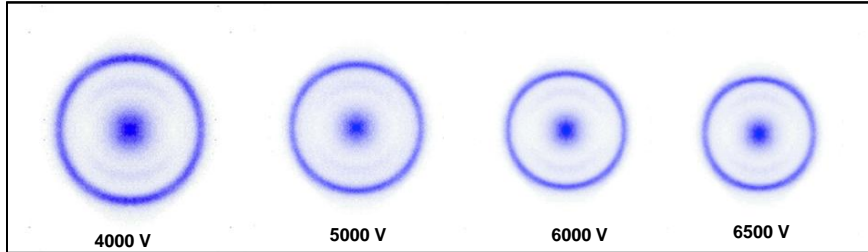


Figura 2.35: Imágenes tomadas mediante la técnica de tomografía de velocidades con imágenes de iones con detección del fotofragmento $\text{CH}_3(\nu = 0)$ mediante un esquema REMPI (2+1) procedente de la fotodisociación del CH_3I a 333.45 nm, a distintos voltajes de la placa repulsora.

Los valores de K obtenidos a diferentes voltajes se representan en función del voltaje aplicado a la placa repulsora y se ajustan a una recta. En la Figura 2.36 se muestra la recta de calibrado obtenida, que nos proporciona la constante de calibrado K que necesitamos para transformar los píxeles en energía cinética dependiendo del voltaje de la placa repulsora que utilizemos en cada experimento.

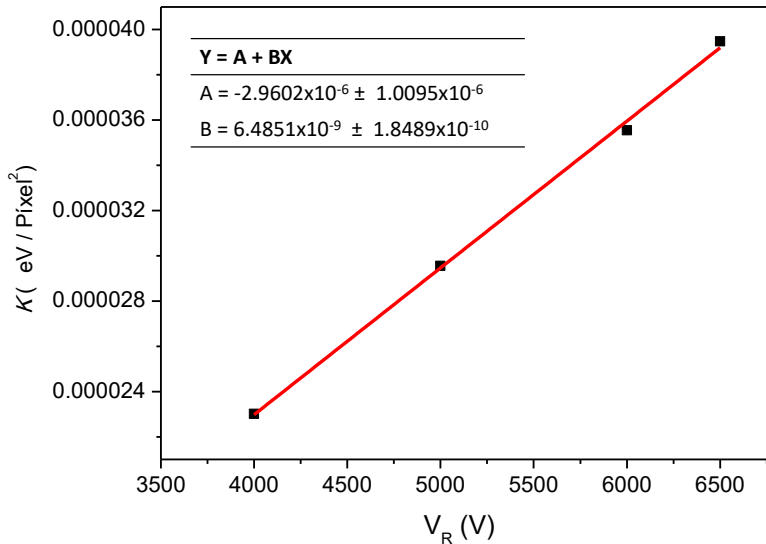


Figura 2.36: Recta de calibrado obtenida de la constante K en función del voltaje de la placa repulsora V_R .

Capítulo 3

Estereodinámica de la fotodisociación de nitrometano (CH_3NO_2) a 193 nm

En este Capítulo se presentan los resultados más relevantes obtenidos en la presente Tesis Doctoral sobre la estereodinámica de la fotodisociación de nitrometano (CH_3NO_2) a 193 nm empleando la técnica de tomografía de velocidades con imágenes de iones. La información estereodinámica proporcionada por los cuatro primeros momentos bipolares de Dixon, $\beta_0^2(20)$, $\beta_0^0(22)$, $\beta_0^2(02)$ y $\beta_0^2(22)$, nos conduce a una interpretación de las distribuciones de energía traslacional de los fotofragmentos y, por tanto, de la fotodinámica del CH_3NO_2 a 193 nm, que difiere de la publicada hasta la fecha.

3.1. Introducción

El nitrometano (CH_3NO_2) es el nitrocompuesto o nitroderivado más simple. Es un líquido ligeramente viscoso, altamente polar, utilizado comúnmente como disolvente en muchas aplicaciones industriales tales como las extracciones, como medio de reacción o como disolvente de limpieza. Como producto intermedio en la síntesis orgánica, se utiliza ampliamente en la fabricación de productos farmacéuticos, plaguicidas, explosivos, fibras y recubrimientos [62–65]. El CH_3NO_2 es, además, prototipo de materiales energéticos, cuyas propiedades físicas y químicas han atraído el interés científico en diferentes campos, como el estudio de la combustión, la ignición y los contaminantes atmosféricos [66, 67]. Desde un punto de vista académico la fotodisociación del CH_3NO_2 ha sido extensamente estudiada pero, a pesar de la información reunida al respecto, los mecanismos que conducen a la ruptura y formación de productos no están aún completamente caracterizados, debido funda-

mentalmente a la complicada estructura electrónica de la molécula. El espectro de absorción del CH₃NO₂ está compuesto por dos bandas, centradas a 198 y 270 nm [68, 69] (Figura 3.1). La banda a 198 nm es una banda intensa que fue observada por primera vez por Nagakura y colaboradores y fue asignada a la transición $\pi^* \leftarrow \pi$ localizada en el grupo NO₂ [70]. La banda centrada a 270 nm es mucho más débil y ha sido asignada por Bayliss y McRae a la transición $\pi^* \leftarrow n$ del electrón no enlazante del átomo de oxígeno [71].

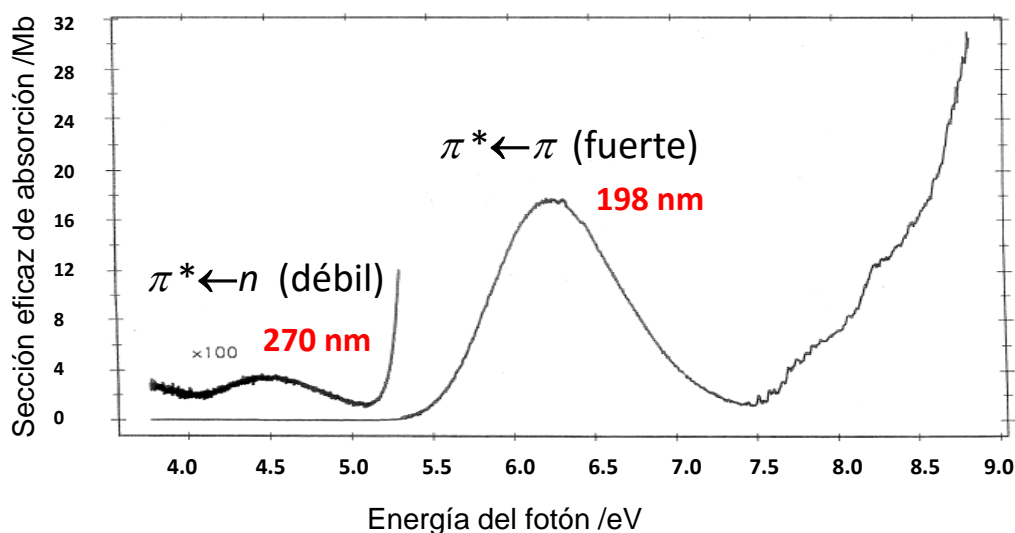
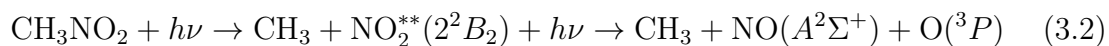
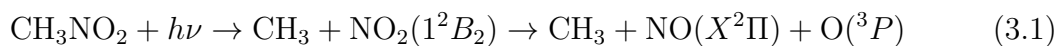


Figura 3.1: Espectro de absorción del CH₃NO₂ en fase gaseosa compuesto por dos bandas [69]. La banda situada en torno a 198 nm domina el espectro. Para poder apreciar la banda a 270 nm ha sido necesario aplicar un factor de 100 en la escala de intensidades.

El estudio dinámico de la fotodisociación del CH₃NO₂ en la banda situada a 198 nm fue posible gracias al desarrollo de los láseres de excímero. En 1983 Butler y colaboradores [72], usando espectroscopía traslacional de fotofragmentos y técnicas de fluorescencia, determinaron que el principal proceso de fragmentación tras la absorción de un fotón de 193 nm es la ruptura del enlace C-N, produciéndose radicales CH₃ y NO₂. Las distribuciones de energía traslacional (TED, del inglés, *Translational Energy Distribution*) del fragmento CH₃ mostraban un carácter bimodal, lo que sugería la competición entre dos caminos de disociación.

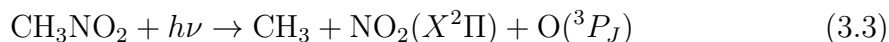
Una década después, Houston y colaboradores [73], usando las técnicas REMPI (del inglés, *Resonance Enhanced Multiphoton Ionization*) y espectrometría de masas por tiempo de vuelo (TOFMS, del inglés, *Time-of-Flight Mass Spectrometry*), confirmaron la concurrencia de dos canales de disociación; un canal minoritario asociado con la formación de CH₃ con baja energía traslacional en correlación con NO₂ en estados electrónicos excitados altos, y un canal mayoritario asociado a la formación de CH₃ con alta energía traslacional en correlación con NO₂ en estados electrónicos excitados bajos. En ambos casos, el fragmento CH₃ se caracteriza por un contenido de energía interna modesto. La formación de NO, tanto en su estado fundamental X²Π, como en el estado electrónicamente excitado A²Σ⁺, evidencian la existencia de procesos secundarios de disociación. En las correspondientes publicaciones, los resultados experimentales se explicaron a través de los siguientes mecanismos, asociados respectivamente a los canales mayoritario y minoritario:



donde en el proceso (3.1), el fragmento NO₂(1²B₂) se produce con suficiente energía interna como para descomponerse en NO(X²Π) + O(³P), mientras que en el proceso (3.2), el NO₂^{**}(2²B₂) absorbe posteriormente un fotón para descomponerse en NO(A²Σ⁺) + O(³P). La equipartición de energía entre los diferentes grados de libertad de los productos de la disociación secundaria producida en el canal mayoritario, y las correspondientes distribuciones de energía interna y traslacional son consistentes con una disociación en una superficie repulsiva. La formación de NO(A²Σ⁺) electrónicamente excitado resultaría, sin embargo, de la disociación secundaria producida por la absorción de un segundo fotón de 193 nm.

Recientemente Kohguchi y colaboradores [74] han medido la distribución de velocidades y la distribución angular de los fragmentos CH₃, NO y el átomo de O, procedentes de la fotodisociación del CH₃NO₂ a 213 nm (transición π* ← π), usando la técnica de imágenes e iones. La distribución de velocidades obtenida para el fragmento CH₃ presentaba dos contribuciones, una rápida y otra lenta, esta última con una distribución angular isotrópica, similar a las distribuciones de velocidades observadas en los estudios a 193 nm, descritos anteriormente [72, 73]. Sin embargo, en este estudio Kohguchi y colaboradores proponen una explicación alternativa, un canal de disociación a tres cuerpos, para la formación de la contribución lenta de la

distribución de velocidades del CH₃,



Justifican esta explicación a través de la energética obtenida para los fragmentos NO y O, los cuales también presentan en su distribución de velocidades una contribución lenta, que concuerda con la formación de estos fragmentos como coproductos del CH₃ lento, debido a la disociación a tres cuerpos. Además, observaron una distribución angular isotrópica similar para los tres productos, que concuerda con un origen idéntico de producción.

Desde el punto de vista teórico, Arenas y colaboradores [75–77] han publicado una serie de trabajos teóricos sobre la fotodisociación del CH₃NO₂ a 193 nm usando métodos *ab initio* de alto nivel (MS-CASPT2). En dichos trabajos, se puso especial énfasis en determinar el papel que desempeñan los cruces entre las diferentes superficies de energía potencial sobre la fotoquímica de esta molécula [76]. A partir de los puntos estacionarios y las intersecciones cónicas entre los estados electrónicos accesibles a esta molécula, estos autores [76] han sugerido posibles caminos de disociación para el CH₃NO₂ a 193 nm, que se representan esquemáticamente en la Figura 3.2.

La absorción de un fotón de 193 nm produce la excitación del CH₃NO₂ al estado $2^1A''$ (S_3) a través de una transición perpendicular, dotando al CH₃NO₂^{*} de energía suficiente para superar el estado de transición (TS _{S_3}) conectado adiabáticamente con el estado fundamental del CH₃ y con NO₂(1^2A_2). Teniendo en cuenta las propiedades de la superficie S_3 , los autores sugieren, no obstante, que el proceso más plausible debería ser la desactivación del CH₃NO₂^{*} a través de la intersección cónica S_3/S_2 , abriéndose, en consecuencia, otras posibilidades de descomposición como son: disociación directa en la superficie (S_2), lo que conllevaría la formación de CH₃ y NO₂(1^2B_1); desactivación a través de la intersección cónica S_2/S_1 y subsiguiente disociación en la superficie S_1 , formando CH₃ y NO₂(1^2B_2); y por último, disociación en el estado fundamental S_0 , después de una tercera desactivación a través de la intersección cónica S_2/S_1 , donde los productos de disociación serían CH₃ y NO₂(1^2A_1) altamente excitado.

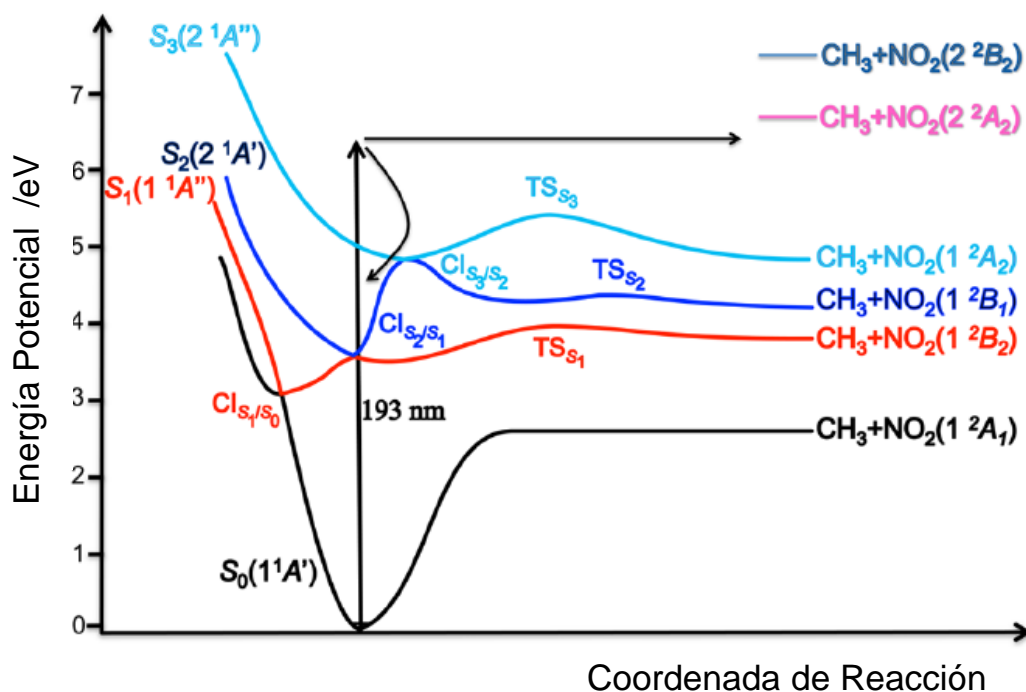


Figura 3.2: Esquema de las curvas de energía potencial basado en los cálculos ab initio de Arenas y colaboradores [75, 76], incluyendo los estados de transición (TS) y las intersecciones cónicas (CI) involucrados en la fotodisociación del CH_3NO_2 a 193 nm. Las flechas indican las principales rutas de disociación después de la absorción de un fotón de 193 nm indicado por la flecha vertical hacia arriba. Los canales de disociación que correlacionan con $CH_3+NO_2(2^2A_2)$ y $CH_3+NO_2(2^2B_2)$ están energéticamente cerrados a esta longitud de onda de excitación.

Recientemente Morokuma y colaboradores [78], han presentado diferentes vías de disociación del nitrometano desde la excitación electrónica $\pi^* \leftarrow \pi$, mediante la exploración de las cuatro superficies de energía potencial singlete más bajas, S_0 , S_1 , S_2 y S_3 con un nivel de cálculo MS-CAS(14e,11o)PT2/6-311++G**//CASSCF(14e,11o)/6-31G*. En este estudio, se demostró que los principales productos de la fotodisociación, CH_3 y $NO_2(2^2B_2)$ se forman por la disociación directa desde el estado S_1 . También se identificaron vías importantes que implican los estados S_1 y S_0 , para la producción de diversos productos de disociación ($CH_3NO + O(^1D)$, $CH_3O(\tilde{X}^2\Pi)$, $CH_2NO + OH$ y $CH_2O + HNO$), así como diversas vías de isomerización. Además, las superficies de energía potencial calculadas sugirieron tres procesos de fragmento errante (*roaming*) en la fotodisociación del nitrometano: el *roaming* del átomo de

O en la disociación del O a partir de CH_3NO_2 , el *roaming* del radical OH en la disociación del OH a partir de $\text{CH}_2\text{N}(\text{O})(\text{OH})$, y el *roaming* del NO en la disociación del NO a partir del CH_3ONO . Estas conclusiones expuestas por Morokuma y colaboradores están basadas únicamente en las características de las superficies de energía potencial, sin considerar la disociación de los productos intermedios y por el segundo fotón, lo que proporciona una imagen cualitativa, de los posibles caminos de reacción adiabáticos y no adiabáticos.

Un aspecto importante a tener en cuenta en el análisis de la dinámica de fotodisociación del nitrometano, en el cual todos los trabajos experimentales publicados hasta la fecha coinciden, es la formación de radicales NO como productos secundarios de la fotodisociación. Suponiendo la absorción de un único fotón por parte del CH_3NO_2 , la producción de NO implica la formación de radicales NO_2 altamente excitados en el proceso de disociación principal, lo cual justifica a su vez, la distribución de energía traslacional ancha y sin estructura observada para el radical CH_3 .

Con objeto de dilucidar el complejo mecanismo de disociación del CH_3NO_2 a 193 nm, en el presente trabajo de Tesis Doctoral hemos empleado la técnica de tomografía de velocidades con imágenes de iones para determinar de manera simultánea la distribución de energía traslacional de los fragmentos y las correlaciones vectoriales del proceso. Existen en la literatura diferentes metodologías que proporcionan las correlaciones vectoriales a partir de las distribuciones angulares de los fragmentos. En este trabajo se ha adaptado la metodología de North y colaboradores [1, 2], que relaciona los momentos bipolares de Dixon [3] con los parámetros de anisotropía β_i . A partir de los β_i obtenidos de las imágenes de CH_3 se han determinado los cuatro momentos bipolares de orden 2, $\beta_0^2(20)$, $\beta_0^0(22)$, $\beta_0^2(02)$, $\beta_0^2(22)$, que corresponden, respectivamente, a las correlaciones $\mu - v$, $v - J$, $\mu - J$ y $\mu - J - v$, donde μ es el momento dipolar de transición, v la velocidad con la que los fragmentos son producidos en el proceso, y J es el momento angular total del fragmento detectado. La interpretación de los cuatro momentos bipolares en función de la distribución de velocidades del CH_3 proporciona información sobre la simetría de los estados excitados, acoplamiento, escalas temporales de disociación, así como sobre las fuerzas y torques que conllevan a la separación de los fragmentos.

3.2. Detalles experimentales

Los experimentos de cartografía de velocidades con imágenes de iones de este trabajo, se han realizado utilizando la variante de tomografía de imágenes de iones (*Slicing*, [35, 48, 79]), descrita en detalle en el Capítulo 2. Estos experimentos se han llevado a cabo en el centro Ultraviolet Laser Facility en el FORTH Creta (Grecia),

gracias a un proyecto de acceso de *LASERLAB-EUROPE II*, donde se utilizó un sistema experimental, muy similar al disponible en nuestro laboratorio, para la realización de los experimentos con la posibilidad de utilizar un láser de excímero para la generación de radiación 193 nm. En este Capítulo solo se hará una breve descripción de las condiciones experimentales empleadas, haciendo hincapié en los aspectos particulares que se han implementado en el presente caso. El haz molecular se forma por expansión de una mezcla gaseosa de CH_3NO_2 y He (10 %, 1 atm de sobrepresión) usando una válvula pulsada en el interior de la cámara de expansión (10^{-6} mbar), en la que la diferencia de presión neta de 10^7 mbar sobre el vacío de la cámara provoca una expansión supersónica que permite el enfriamiento de los grados de energía interna del nitrometano. Como se indicó en el Capítulo 2, la parte central del haz molecular es colimada mediante un colimador tronco-cónico (*skimmer*) de 2 mm de diámetro, consiguiendo así la formación del haz molecular en forma de una sucesión de pulsos de gas de CH_3NO_2 que intersectan con los pulsos láser de bombeo y sonda, una vez enfocados. Para la excitación del CH_3NO_2 a 193 nm se hizo uso de un láser de excímero ArF (Lambda Physik COMPEX). La detección de los productos $\text{CH}_3(\nu = 0)$ se llevó a cabo 10 ns más tarde empleando radiación a 333.45 nm (esquema REMPI (2+1) a través de la rama Q de la transición $3p_z$ para un proceso de dos fotones) procedente de un láser MOPO (Spectra-Physics 730D10) bombeado por un láser Nd:YAG (Spectra-Physics Pro Series 450).

Los iones producidos se aceleran en el campo eléctrico generado por lentes iónicas y atraviesan la región libre de campo (45 cm) antes de llegar al detector MCP (configuración *Chevron*, 40 mm de diámetro). La ganancia de los MCPs se puede regular con un pulso de alta tensión para permitir que sólo los iones de interés sean detectados. La avalancha de electrones resultante golpea una pantalla de fósforo (P47), creando así la imagen de iones que se registra utilizando una cámara (CCD) (SONY 1024 X 768 píxeles), controlada mediante LabVIEW 7.1 National Instruments (NI) y software de IMAQ VISION. Las imágenes fueron analizadas empleando un software comercial (DAVIS). Las imágenes finales que se obtienen y se presentan en este trabajo, son el resultado de acumular aproximadamente 40000 disparos del láser, dependiendo de la calidad de la señal. Las imágenes de los iones de yodo se recogieron usando un retardo de 500 ns en la extracción aplicada sobre la placa repulsora y una puerta de detección de 10 ns en el MCP frontal. El voltaje de la placa repulsora utilizado fue de 5000 V y los voltajes en los detectores fueron los siguientes: 3.4 kV entre el MCP posterior y la pantalla de fósforo; 1200 V entre la parte posterior y frontal de los MCPs; 500 V en el MCP frontal. Las imágenes de iones se registran utilizando cuatro configuraciones de polarización de los láseres: X (bombeo) X (sonda), XZ, ZX, y ZZ, donde X es perpendicular al eje de propagación del láser Y y Z es paralelo a la dirección de propagación del haz molecular. Las imágenes de CH_3^+ fueron simetrizadas antes de la extracción de la energía cinética y las distribuciones

angulares, y se calibraron usando las TEDs del fragmento $\text{CH}_3(\nu = 0)$ procedentes de la bien conocida fotodisociación del CH_3I a 193 nm y sonda a 333.45 nm.

El potencial de la técnica de tomografía de velocidades con imágenes de iones está normalmente limitado por la relación entre la puerta de detección y la velocidad de los fragmentos. Para distribuciones de velocidad continuas, como las estudiadas en este trabajo, una posible tomografía parcial supondría la superposición de señales de fragmentos con diferentes velocidades, distorsionando las distribuciones de velocidad y angular de los fotofragmentos. Hemos cuantificado la magnitud de este efecto mediante la comparación directa de los resultados obtenidos con dos anchos diferentes de puerta, 10 y 20 ns, y con imágenes sin tomografiar (ancho de puerta correspondiente a la totalidad de la nube). Se obtuvo, además, un conjunto adicional de resultados procedentes de imágenes de cartografía de velocidades (VMI) en configuración XX invertidas mediante la transformada de Abel. Como era de esperar, la distribución de velocidades en la imagen sin tomografiar difiere sustancialmente de la distribución real (proporcionada por la imagen VMI), pero la diferencia se reduce sensiblemente cuando se emplea una puerta de 20 ns, resultando inapreciable para la puerta de 10 ns. Es importante aclarar que la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones, VMI no nos permite obtener los momentos bipolares, puesto que las imágenes de iones XZ y ZX no son invertibles. La comparación entre los tres conjuntos de medidas, sin tomografiar e imágenes con 20 ns y 10 ns, permiten una estimación del efecto de tomografía parcial en los momentos bipolares reportados. De acuerdo con el análisis de North y colaboradores [1], el carácter anisotrópico de todos los momentos bipolares medidos aumenta a medida que la puerta de detección disminuye, lo que aplicado al presente trabajo reforzaría, en todo caso, las conclusiones obtenidas.

3.3. Metodología

3.3.1. Análisis de la distribución angular para un proceso REMPI (2+1)

Como se mencionó en la Sección 1.2. del Capítulo 1, en las últimas décadas se han desarrollado diferentes formalismos para estudiar el momento angular de los fotofragmentos con el objetivo de proporcionar herramientas que permitan analizar de manera operativa las señales experimentales registradas por diferentes técnicas que resultan de la disociación a un fotón de moléculas diatómicas y poliatómicas. A mediados de la década de 1980, Dixon expresó los perfiles Doppler obtenidos empleando la técnica de fluorescencia inducida por láser (LIF) de los productos de un proceso de fotodisociación, como una expansión de armónicos bipolares, los cuales

forman un conjunto completo en el marco molecular [3]. Los coeficientes de expansión, los momentos bipolares $\beta_Q^K(k_1 k_2)$, proporcionan una caracterización completa de las correlaciones entre los tres vectores que caracterizan el proceso: la dirección de la velocidad y el momento angular total del fotofragmento (v y J , respectivamente) y el momento dipolar de transición (μ). El potencial de la descripción de Dixon se pone de manifiesto cuando el sistema estudiado puede ser tratado semiclásicamente y los momentos bipolares adquieren un significado físico claro. Cualquier aproximación semiclásica implica una gran cantidad de cuantos en una cierta magnitud, para que ésta se pueda considerar continua. En la descripción de la polarización molecular, la magnitud característica es el momento angular total, J , y la aproximación semiclásica se cumple en el llamado límite de J altos. Fuera del límite de J altos, la validez de la expansión armónica bipolar permanece inalterada, a pesar de que los momentos bipolares pierden su significado físico. El formalismo fenomenológico, presentado por Rakitzis y Zare en 1999 en términos de parámetros de polarización $a_q^k(p)$ en el sistema del centro de masas [17], constituye una alternativa eficaz que proporciona un enfoque cuántico completo [24].

A pesar de los esfuerzos realizados, ninguno de los formalismos mencionados en el párrafo anterior han sido empleados por la mayoría de los investigadores experimentales, que han preferido tradicionalmente un enfoque puramente fenomenológico, carente de interpretación física pero sin esfuerzo de implementación.

Para la fotodisociación a un fotón y detección REMPI o LIF, la distribución angular de los fotofragmentos se puede expresar como una expansión de polinomios de Legendre:

$$I(\theta) = \sum_{i=1}^{2n+2} \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta_i P_i \cos \theta] \quad (3.4)$$

donde θ es el ángulo formado por la dirección de la velocidad del fotofragmento y la dirección de polarización del pulso láser de fotólisis; σ es la sección eficaz de absorción (debido a que el sistema experimental no ha sido calibrado para intensidades totales, el cociente $\sigma/4\pi$ se trata, en general, como un parámetro de normalización en el ajuste); y P_i son los polinomios de Legendre de orden i . La información relacionada con la dinámica de la disociación y la polarización de los fotofragmentos aparece implícitamente en los coeficientes de expansión β_i . En aquellos casos en los que ambos láseres, de bombeo y sonda, están linealmente polarizados, el índice de la expansión toma únicamente valores pares. La suma se expande hasta el término $2n+2$, donde n es el número de fotones que participan en el paso resonante del esquema de detección empleado. Un esquema REMPI (2+1) requiere, por tanto, tres coeficientes β_2 , β_4 y β_6 para representar adecuadamente los resultados experimen-

tales; en un esquema REMPI ($1 + m$), los parámetros se reducen a β_2 y β_4 .

La conexión entre los coeficientes β_i y cualquier otro conjunto de parámetros se representa analíticamente como un sistema de ecuaciones no lineales donde los momentos bipolares $\beta_Q^K(k_1k_2)$ o los parámetros $a_q^k(p)$ representan las incógnitas. Raktizis y colaboradores han dedicado varios trabajos a la extracción de los parámetros $a_q^k(p)$ a partir de los coeficientes β_i en el caso de imágenes de iones invertibles por transformada de Abel [18]. Los mismos autores han establecido la conexión entre los momentos bipolares $\beta_Q^K(k_1k_2)$ y los parámetros $a_q^k(p)$ hasta el segundo orden ($k=2$) [80].

La conexión directa entre los momentos bipolares $\beta_Q^K(k_1k_2)$ y los parámetros β_i obtenidos a partir de imágenes de iones adquiridas mediante la técnica de tomografía de velocidades y detección REMPI (1+1) de fotofragmentos es el resultado central del trabajo de North y colaboradores [1, 2]. En su trabajo, los parámetros β_i son obtenidos a partir de imágenes de iones adquiridas en tres geometrías diferentes, XX, XZ, y ZX, y son relacionados con los cinco momentos bipolares de segundo orden. En el límite semiclásico (J altos), los momentos bipolares lineales independientes se reducen a cuatro y, por consiguiente, pueden ser unívocamente determinados.

En los experimentos presentados en este trabajo se ha utilizado un esquema REMPI (2+1) de detección de fotofragmentos que implica un fotón adicional respecto al formalismo desarrollado por North y colaboradores, lo que incrementa el número de parámetros necesarios para describir el proceso. El sumatorio en la ecuación (3.4) se extiende hasta β_6 ; en la expansión armónica bipolar deben ser considerados los cuatro momentos bipolares de cuarto orden y en el formalismo $a_q^k(p)$ los parámetros con $k=4$. Debido a que la imagen XZ contribuye con un sólo parámetro en ambos esquemas REMPI (la polarización Z cancela toda dependencia con la anisotropía del proceso correspondiente y, por tanto, es independiente del número de fotones involucrados), el número de ecuaciones se incrementa en dos, correspondientes a los parámetros β_4^{ZX} y β_6^{XX} , mientras que el número de incógnitas se incrementa en cuatro. Es evidente, sin más consideraciones, que el problema es algebraicamente irresoluble. Como se muestra en la siguiente Sección, en todos los casos que se han estudiado en este trabajo, se encontró que los parámetros β_4^{ZX} y β_6^{XX} obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales a la ecuación (3.4) eran próximos a cero; en otras palabras, en el ajuste de las distribuciones angulares de las imágenes ZX and XX fueron necesarios uno (β_2^{ZX}) y dos ($\beta_2^{XX}, \beta_4^{XX}$) parámetros β_i , respectivamente. Aunque, en principio, este hecho no vuelve el problema algebraicamente resoluble, como mostramos en las siguientes líneas, bajo las condiciones experimentales empleadas en este trabajo, el conjunto de ecuaciones para $k=4$ se reduce de forma efectiva al del caso $k=2$, es decir, al desarrollado por North y colaboradores.

De acuerdo con Rakitzis [18], la relación entre los coeficientes β_i y los parámetros $a_q^k(p)$ para una imagen tomada en la configuración XX es la siguiente:

$$\begin{aligned} \beta_2^{XX} N = & s_2 \left\{ \frac{11}{21} (1 + \beta) a_0^2(\parallel) - \frac{10}{21} \left(1 - \frac{\beta}{2}\right) a_0^2(\perp) \right. \\ & + \frac{1}{7} \sqrt{\frac{8}{3}} \operatorname{Re}[a_1^2(\parallel, \perp)] - \frac{2}{7} \sqrt{\frac{32}{3}} \left(1 - \frac{\beta}{2}\right) a_2^2(\perp) \left. \right\} \\ & + s_4 \frac{4}{21} \left\{ (1 + \beta) a_0^4(\parallel) - \left(1 - \frac{\beta}{2}\right) a_0^4(\perp) \right. \\ & + \left. \sqrt{5} \operatorname{Re}[a_1^4(\parallel, \perp)] - \sqrt{10} \left(1 - \frac{\beta}{2}\right) a_2^4(\perp) \right\} \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} \beta_4^{XX} N = & s_2 \frac{12}{35} \left\{ (1 + \beta) a_0^2(\parallel) - \left(1 - \frac{\beta}{2}\right) a_0^2(\perp) \right. \\ & - \left. \sqrt{\frac{8}{3}} \operatorname{Re}[a_1^2(\parallel, \perp)] + \sqrt{\frac{32}{3}} \left(1 - \frac{\beta}{2}\right) a_2^2(\perp) \right\} \\ & + s_4 \left\{ \frac{117}{231} (1 + \beta) a_0^4(\parallel) - \frac{114}{231} \left(1 - \frac{\beta}{2}\right) a_0^4(\perp) \right. \\ & + \left. \frac{4}{77} \sqrt{5} \operatorname{Re}[a_1^4(\parallel, \perp)] - 24 \sqrt{10} \left(1 - \frac{\beta}{2}\right) a_2^4(\perp) \right\} \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned} \beta_6^{XX} N = & s_4 \left\{ 10 (1 + \beta) a_0^4(\parallel) - 10 \left(1 - \frac{\beta}{2}\right) a_0^4(\perp) \right. \\ & - \left. 4 \sqrt{5} \operatorname{Re}[a_1^4(\parallel, \perp)] + 2 \sqrt{10} \left(1 - \frac{\beta}{2}\right) a_2^4(\perp) \right\} \end{aligned} \quad (3.7)$$

donde N es un factor de normalización [18] y los s_k son los factores de sensibilidad de detección para un esquema de detección REMPI (2+1) [28]. La configuración XX no es sensible a los términos con $q \neq 0$, que reflejan las contribuciones procedentes de interferencias coherentes ($q=1$) o incoherentes ($q=2$). Las ecuaciones anteriores se reducen, en consecuencia, a:

$$\begin{aligned} \beta_2^{XX} N = & s_2 \left\{ \frac{11}{21} (1 + \beta) a_0^2(\parallel) - \frac{10}{21} \left(1 - \frac{\beta}{2}\right) a_0^2(\perp) \right\} \\ & + s_4 \left\{ \frac{4}{21} (1 + \beta) a_0^4(\parallel) - \frac{4}{21} \left(1 - \frac{\beta}{2}\right) a_0^4(\perp) \right\} \end{aligned} \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} \beta_4^{XX} N = & s_2 \frac{12}{35} \left\{ (1 + \beta) a_0^2(\parallel) - \left(1 - \frac{\beta}{2}\right) a_0^2(\perp) \right\} \\ & + s_4 \left\{ \frac{117}{231} (1 + \beta) a_0^4(\parallel) - \frac{114}{231} \left(1 - \frac{\beta}{2}\right) a_0^4(\perp) \right\} \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\beta_6^{XX} N = s_4 \left\{ 10(1 + \beta) a_0^4(\parallel) - 10 \left(1 - \frac{\beta}{2}\right) a_0^4(\perp) \right\} \quad (3.10)$$

El valor obtenido experimentalmente para $\beta_6 \approx 0$ se puede introducir como una restricción adicional, lo que implica que:

$$(1 + \beta) a_0^4(\parallel) \approx \left(1 - \frac{\beta}{2}\right) a_0^4(\perp) \quad (3.11)$$

Para procesos en los que la absorción se realiza a un único estado excitado, la transición posee un carácter definido, bien paralelo, bien perpendicular. La condición impuesta por la ecuación anterior aplicada a tales situaciones se cumple exclusivamente si $a_0^4(\parallel) \approx a_0^4(\perp) \approx 0$. Este resultado implica que las contribuciones de cuarto orden ($k=4$) se anulan, tanto en β_2^{XX} como en β_4^{XX} . Tal conclusión no es inesperada, porque la geometría XX, en general, no es particularmente sensible a los términos en $k=4$.

Con un único láser con polarización lineal paralela al plano de la imagen, las distribuciones angulares de las imágenes XZ y ZX en un esquema REMPI (1+1) no producen términos β_4 . En un esquema REMPI (2+1), sin embargo, esta afirmación es cierta únicamente para la geometría XZ. En la geometría ZX, el segundo fotón involucrado en la detección resonante del fotofragmento da lugar, de nuevo, a un término β_4 . En los experimentos llevados a cabo en el presente trabajo se ha obtenido persistentemente un parámetro $\beta_4^{ZX} \approx 0$. Realizando un análisis similar al llevado a cabo para la geometría XX en las ecuaciones (3.7), (3.10) y (3.11), se obtiene que un valor experimental $\beta_4^{ZX} \approx 0$ implica que los términos con $k=4$ se desvanecen.

La no participación de los términos con $k=4$ justifica el uso de la metodología desarrollada por North y colaboradores [1, 2] en el análisis de los resultados experimentales presentados en este trabajo. La información comprendida en los términos con $k=4$ debe extraerse empleando estrategias más sofisticadas [81].

3.3.2. Factores de sensibilidad

En el análisis de los datos experimentales presentados en la siguiente Sección se ha usado el factor de sensibilidad s_2 para un proceso REMPI (2+1). Los factores de sensibilidad $s_{k=1-4}$ se dan explícitamente para las transiciones $\Delta J=0, \pm 1$ y ± 2 en la Ref. [28],

$$s_k = P_k \frac{[J(J+1)]^{k/2} \sqrt{2k+1} \sqrt{2J+1}}{c(k) \langle J || J^{(k)} || J \rangle} \quad (3.12)$$

Las expresiones matemáticas de los elementos de la matriz reducida $\langle J || J^{(k)} || J \rangle$, los coeficientes $c(k)$, y las probabilidades de transición P_k se encuentran en la literatura [16, 20, 28, 82]. Sin embargo, las expresiones de s_k presentadas en la Ref. [28] incorporan probabilidades de transición P_k que son incompatibles con la concurrencia de luz linealmente polarizada y transiciones $\Delta J=0$ [82]. El problema radica en la necesidad de conocer el cociente de las contribuciones de los dos estados intermedios virtuales del proceso REMPI con el fin de calcular los factores P_k para una transición con $\Delta J=0$ excitada con luz linealmente polarizada [82, 83]. Tal limitación desaparece para transiciones con $\Delta J \neq 0$ o cuando se emplea luz circularmente polarizada. En este trabajo, la detección del radical metilo se ha llevado a cabo a través de la rama Q que, afortunadamente, constituye una de las transiciones de radicales más estudiadas en la literatura. De acuerdo con Hudgens y colaboradores [84], la relación entre los caminos perpendicular $\Sigma \leftarrow \Pi \leftarrow \Sigma$ y paralelo $\Sigma \leftarrow \Sigma \leftarrow \Sigma$, se pueden ajustar a ~ 0.56 . Teniendo en cuenta esta relación, se ha empleado la ecuación (11) de la referencia [82], en la que se proporcionan expresiones analíticas para las probabilidades de transición P_k , para calcular el valor de s_2 , habiéndose obtenido un valor de 1.88.

3.3.3. Límite de J altos

Como ya se describió en la Sección 1.2. del Capítulo 1, en el formalismo desarrollado por North y colaboradores [1, 2], no solo se considera el límite de J altos, sino que además se tiene en cuenta el caso general, donde se detectan fragmentos a J bajos. En este caso, fuera del límite semiclásico, surge la posibilidad de efectos cuánticos de coherencia y, por eso, es necesario tratar el parámetro β_0^2 (42) de manera independiente. De esta forma, nos encontramos con cinco parámetros por determinar, haciendo el sistema de ecuaciones algebraicamente irresoluble, a menos que se obtenga independientemente información adicional. Existen, por ejemplo, diferentes enfoques experimentales para medir parámetros de anisotropía libres de alineamien-

to ($\beta=2\beta_0^2(20)$) [85, 86]. Así mismo, el parámetro de alineamiento rotacional $\beta_0^2(02)$ puede ser extraído a partir de la intensidad neta de imágenes VMI sin invertir [1]:

$$\beta_0^2(02) = \frac{5}{2s_2} \left(\frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \right) \quad (3.13)$$

donde I_{\perp} y I_{\parallel} representan las intensidades de las imágenes de iones obtenidas, respectivamente, empleando pulsos láser de bombeo y sonda con polarizaciones perpendiculares (ZX y XZ) y paralelas (XX y ZZ).

Con objeto de determinar si en la fotodisociación del CH₃NO₂ a 193 nm, los fragmentos CH₃ se forman con un alto contenido de energía rotacional y, por lo tanto, poder utilizar las expresiones analíticas en el límite de J altos, se han determinado los momentos bipolares a partir de ambos conjuntos de ecuaciones: el correspondiente a J altos y el que describe el caso general (ecuaciones (5) y (8) de las referencias [1, 2]). Para reducir el número de incógnitas del caso general y poder resolverlo algebraicamente, se calculó el valor del parámetro $\beta_0^2(02)$ a partir de imágenes VMI de CH₃⁺ en las cuatro configuraciones de polarización. Teniendo en cuenta que el parámetro $\beta_0^2(02)$ determinado a través de la ecuación (3.13) es independiente de la velocidad, los resultados producidos por ambos conjuntos de ecuaciones resultaron indistinguibles dentro del error experimental, indicando que los fragmentos metilo se producen con considerable excitación rotacional y, por tanto, que el sistema puede situarse en el límite de J altos. La conclusión obtenida está en concordancia con las medidas experimentales de Houston y sus colaboradores [73], que estimaron una temperatura rotacional para el fragmento metilo de ~ 200 K.

3.4. Resultados experimentales

A continuación se presentan los resultados más relevantes obtenidos para la estereodinámica de la fotodisociación del CH₃NO₂ a 193 nm.

La Figura 3.3 muestra una serie de imágenes correspondientes a los fragmentos CH₃($\nu=0$) tomadas en las cuatro configuraciones de polarización diferentes de los láseres de bombeo y sonda. Las imágenes están formadas exclusivamente por un disco altamente anisotrópico que cambia drásticamente de forma de una configuración de polarización a otra. Una inspección minuciosa de las imágenes revela que la parte central varía con la configuración de polarización de manera independiente respecto a la corona externa, constituyendo en sí misma una contribución diferente

a bajas velocidades. La identificación y caracterización de la dinámica subyacente que conduce a las características descritas se ha llevado a cabo por el procedimiento estándar de integración angular y radial de las imágenes.

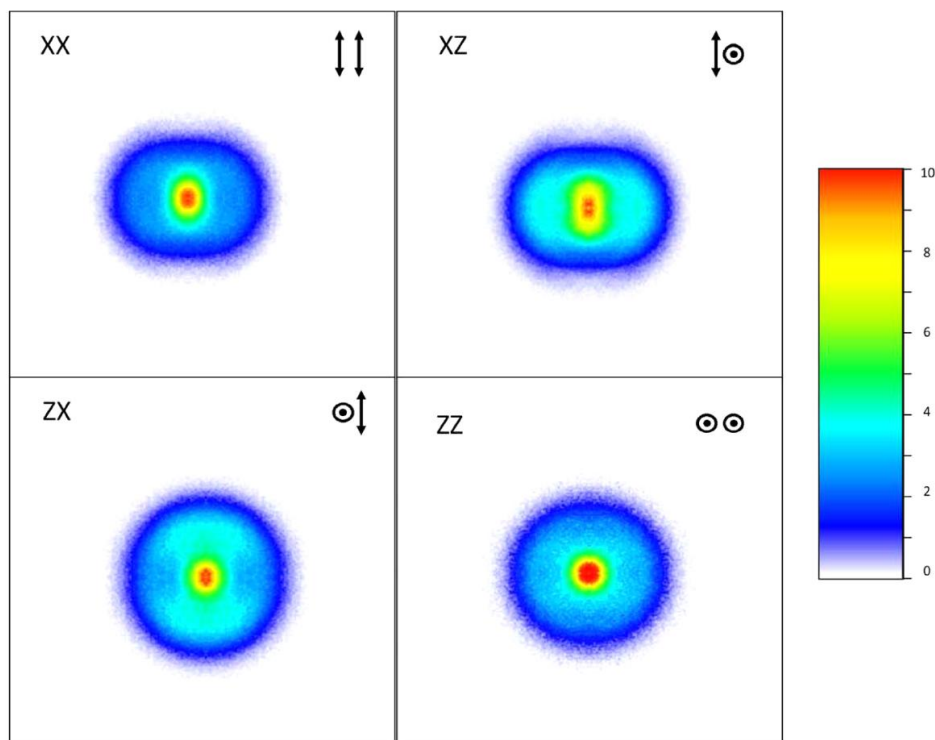


Figura 3.3: Imágenes correspondientes a los fragmentos $\text{CH}_3(\nu=0)$ producidos en la fotodisociación de CH_3NO_2 a 193 nm con detección por REMPI (2+1) a 333.45 nm, tomadas para diferentes configuraciones de polarización de los láseres de bombeo y sonda (XX, XZ, ZX y ZZ), para una energía del láser de bombeo de 20 μJ por pulso y un retardo entre el pulso láser y el pulso de gas en el haz molecular de t_0+10 μs . La polarización de los pulsos de bombeo y sonda se indica en la parte superior derecha de cada imagen. Una flecha representa polarización perpendicular al eje de propagación del haz molecular, Z, y un círculo con un punto en el centro representa polarización paralela respecto a dicho eje.

3.4.1. Distribuciones de energía traslacional

La distribución de velocidades del fragmento $\text{CH}_3(\nu=0)$ se obtiene por integración angular directa de la imagen XX. Mediante la transformación jacobiana pertinente se obtiene la distribución de energía traslacional que se muestra en la Figura 3.4. Debe tenerse en cuenta que la imagen XX proporciona la distribución real de

energía traslacional de los fragmentos, puesto que comprende la información tanto del proceso de disociación como de la detección. La distribución XZ no incluye, las alteraciones inducidas por el proceso de detección en la velocidad de los fragmentos y debe emplearse en aquellos casos en los que se requiera únicamente información relativa a la cinemática de la disociación.

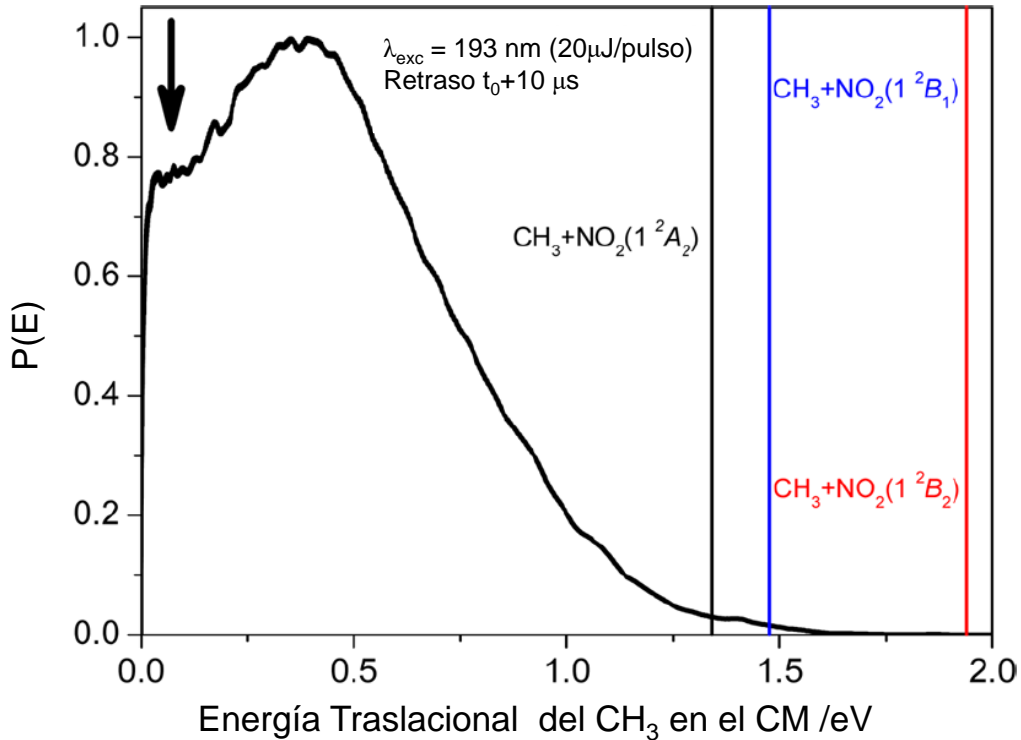


Figura 3.4: Distribución de energía traslacional del fragmento $\text{CH}_3(\nu = 0)$ en el sistema de centro de masas (CM) obtenida por integración angular de la imagen XX mostrada en la Figura 3.3. Las líneas verticales indican la energía disponible para cada uno de los tres canales de disociación propuestos. La flecha indica la contribución en la zona de baja energía de la distribución. Se indica la energía por pulso del láser de bombeo a 193 nm, así como el tiempo de retraso entre los pulsos de gas y láser.

La distribución correspondiente al disco observado en las imágenes presenta tres componentes: una distribución ancha y sin estructura con un máximo absoluto alrededor de 0.4 eV, una cola que se extiende hasta 1.5 eV y un hombro a baja energía traslacional que corresponde a la contribución central del disco. La intensidad relativa de las dos contribuciones principales muestra una fuerte dependencia con la polarización de los láseres. En concreto, la componente a bajas velocidades parece

desaparecer cuando la polarización del láser de bombeo se alinea con el eje del haz molecular (Z). En experimentos realizados con la técnica de tomografía de velocidades con imágenes de iones, tal comportamiento indica una distribución espacial de fragmentos tipo $\cos^2\theta$, donde θ es el ángulo formado por el vector de polarización del láser de bombeo y la dirección de propagación de los fragmentos. Cuando la polarización del láser de bombeo se orienta paralelamente al haz molecular (Z), el plano que separa los dos lóbulos de la distribución $\cos^2\theta$ – que para distribuciones altamente anisotrópicas presenta densidad nula de fragmentos – rota y coincide con la sección central de la esfera de Newton correspondiente. Puesto que en la técnica de tomografía de velocidades se detecta únicamente dicha sección central, la señal asociada será, a su vez, despreciable. Este resultado será discutido más adelante, en función de la información aportada por el análisis de la anisotropía.

La energía traslacional del fragmento $\text{CH}_3(\nu=0)$ en el sistema del centro de masas (CM) para los posibles canales de disociación, se obtiene a partir del balance energético:

$$E_{trans}(\text{CH}_3) = \frac{m_{\text{NO}_2}}{m_{\text{CH}_3\text{NO}_2}} [h\nu - D_0 + E_i(\text{CH}_3\text{NO}_2) - E_e(\text{NO}_2) - E_i(\text{CH}_3) - E_i(\text{NO}_2)] \quad (3.14)$$

donde ν es la frecuencia del láser de fotólisis, $D_0 = 2.64$ eV es la energía de disociación del enlace C-N [87], E_i hace referencia a la energía vibracional y rotacional de las respectivas especies y $E_e(\text{NO}_2)$ denota la energía del estado electrónico del NO_2 .

Se han considerado seis estados electrónicos diferentes del NO_2 , relacionados con seis canales de disociación que correlacionan con CH_3 en su estado fundamental. En orden creciente de energía, estos son 1^2A_1 , 1^2B_2 , 1^2B_1 , 1^2A_2 , 2^2A_2 y 2^2B_2 . Las líneas verticales en la Figura 3.4 indican la energía disponible (valores máximos de energía traslacional obtenida suponiendo que la energía interna de los fragmentos CH_3 , NO_2 y de la molécula padre es cero) de tres de estos canales. La energía disponible correspondiente a la formación de NO_2 en el estado fundamental 1^2A_1 tiene un valor de 2.85 eV, quedando dicho proceso excluido del presente análisis.

De forma similar, los estados excitados 2^2A_2 y 2^2B_2 del CH_3NO_2 no están permitidos energéticamente a 193 nm y pueden ignorarse (véase la Figura 3.2). Como puede verse, los umbrales energéticos de los otros tres canales se encuentran en las postrimerías de la distribución, lo que indica que el NO_2 debe producirse con una elevada excitación vibro-rotacional en cualquiera de los canales de disociación implicados, confirmando resultados previos [73]. De hecho, el NO_2 debe formarse con

energía por encima de su umbral de disociación, ya que se ha observado el estado fundamental del radical NO como producto de disociación secundario [73]. De manera cuantitativa, si se tiene en cuenta tal cantidad de energía extra, las barras de energía disponible en la Figura 3.4 se desplazarían unos 0.5 eV, es decir, se situarían en la zona central de la distribución.

3.4.2. Distribuciones angulares

La estereodinámica del proceso que nos ocupa ha sido estudiada usando el formalismo descrito recientemente por North y colaboradores [1, 2] con las aproximaciones indicadas en la Sección 3.3.1. Las distribuciones angulares medidas en la configuración ZZ se usan como referencia para corregir errores sistemáticos como, por ejemplo, inhomogeneidades del detector. Las imágenes mostradas en la Figura 3.3 han sido integradas radialmente pixel a pixel usando software propio, y las distribuciones angulares resultantes se ajustan a la expresión usada comúnmente para procesos de disociación a un fotón y detección REMPI (2+1) empleando luz linealmente polarizada [3, 16–18]:

$$I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta_2 P_2 \cos \theta + \beta_4 P_4 \cos \theta + \beta_6 P_6 \cos \theta] \quad (3.15)$$

Los ajustes de las distribuciones angulares a la ecuación (3.15) generan un conjunto de parámetros de anisotropía β_i dependientes de la velocidad para cada una de las imágenes medidas, representados en la Figura 3.5. Como era de esperar, las distribuciones angulares extraídas de las imágenes XZ y ZX se ajustan con un único parámetro (β_2). Además, en todos los casos los parámetros β_6 obtenidos son próximos a cero. Por tanto, se cumplen las condiciones por las que el formalismo desarrollado por North y colaboradores para detección por REMPI (1+1) es aplicable en el presente caso de detección REMPI (2+1). Las imágenes ZZ no pueden contener información dinámica alguna y los parámetros β_i distintos de cero obtenidos en esta configuración se han tomado como función instrumental.

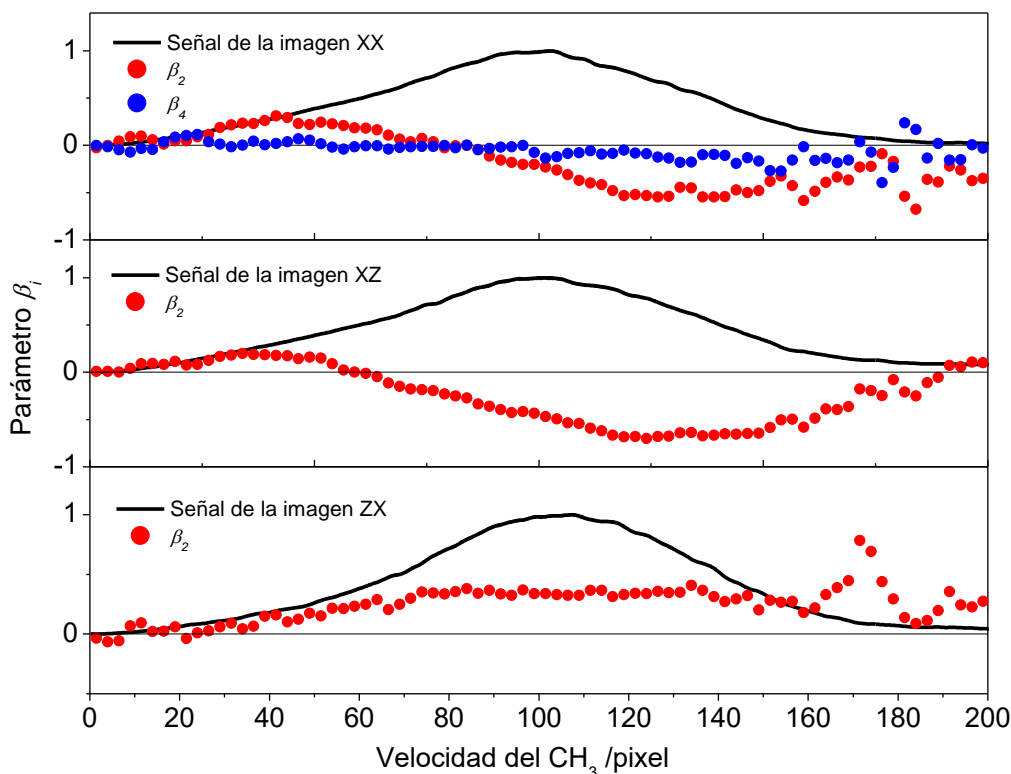


Figura 3.5: Parámetros de anisotropía β_i dependientes de la velocidad para las imágenes XX, XZ y ZX del fragmento $\text{CH}_3(\nu = 0)$, procedentes de los ajustes de las distribuciones angulares, obtenidos por integración radial pixel a pixel de las imágenes mostradas en la Figura 3.3. Las distribuciones de velocidades correspondientes aparecen como una línea sólida en unidades arbitrarias

Los parámetros β_i dependientes de la velocidad obtenidos de los ajustes de las distribuciones angulares, representados en la Figura 3.5, se introducen en las ecuaciones (1.26)–(1.29) de la Sección 1.2.2. [1, 2] para calcular los momentos bipolares $\beta_Q^K(k_1 k_2)$ dependientes de la velocidad.

Como en este trabajo la detección de los fragmentos $\text{CH}_3(\nu=0)$ se lleva a cabo por medio de un esquema REMPI (2+1) a través de la rama Q de la transición 0_0^0 , la cual está especialmente congestionada, no es posible resolver estados rotacionales individualmente y, por tanto, los momentos bipolares obtenidos son valores promedio. Estos valores se muestran en la Figura 3.6.

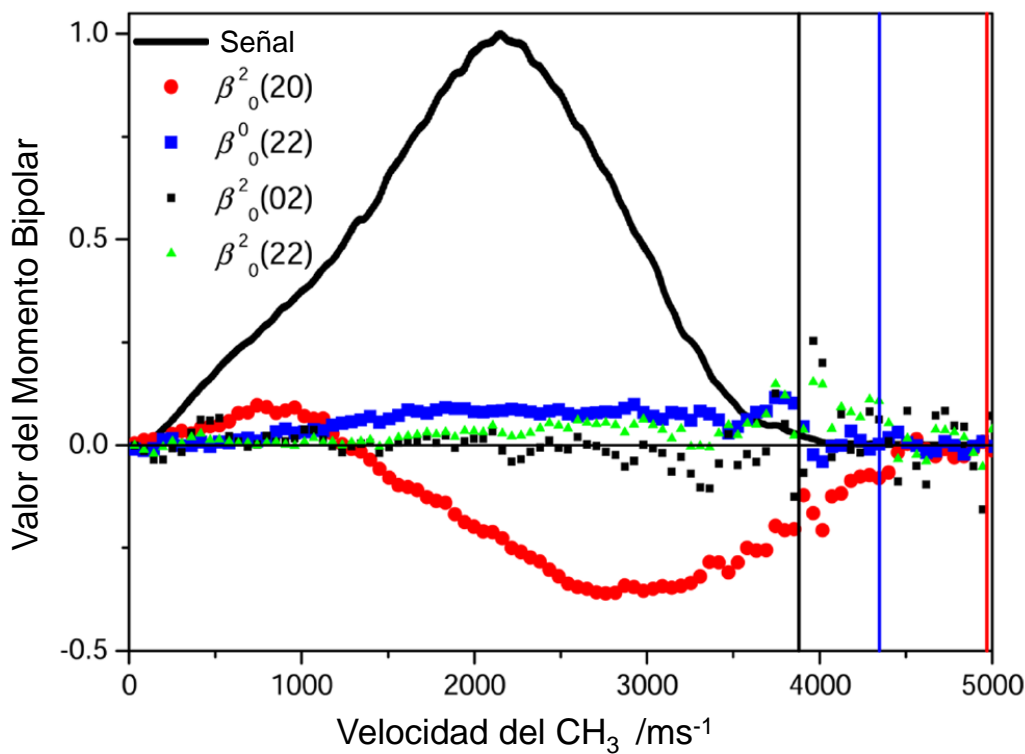


Figura 3.6: Momentos bipolares $\beta_0^2(20)$, $\beta_0^0(22)$, $\beta_0^2(02)$ y $\beta_0^2(22)$ en función de la velocidad del fragmento $\text{CH}_3(\nu = 0)$ obtenidos a partir de los parámetros de anisotropía β_i resueltos en velocidades del fragmento determinados experimentalmente y a través de las ecuaciones (1.26)–(1.29) [1, 2]. La distribución de velocidades correspondiente a la imagen XX de la Figura 3.3 aparece como una línea sólida, en una escala de intensidades arbitraria. Las líneas verticales, al igual que en la Figura 3.4, denotan la energía disponible para los diferentes canales de disociación mostrados en la Figura 3.3.

3.5. Discusión

Los resultados presentados en la Figura 3.6 para los momentos bipolares en función de la velocidad del fragmento $\text{CH}_3(\nu = 0)$, confirman que las dos contribuciones observadas en las imágenes y en la distribución de energía traslacional presentan una anisotropía claramente independiente. El momento bipolar $\beta_0^2(20)$, el cual está directamente relacionado con el parámetro de anisotropía espacial β ($\beta_0^2(20) = \beta/2$), toma valores negativos (lo que indica una transición de carácter perpendicular) en la parte de velocidades altas de la distribución, y valores positivos (que indican una transición de carácter paralelo) en la parte de velocidades bajas de la distribución.

El resto de los momentos bipolares proporcionan información adicional acerca de la estereodinámica del proceso de disociación. En la región de velocidades bajas de la distribución, los momentos bipolares $\beta_0^0(22)$, $\beta_0^2(02)$ y $\beta_0^2(22)$ toman valores cercanos a cero, pero en la zona de velocidades medias y altas aparecen correlaciones medibles. En particular, el parámetro $\beta_0^0(22)$, que representa el alineamiento rotacional de los fragmentos (correlación $v-J$) muestra un valor positivo, constante y no despreciable.

El comportamiento del momento bipolar $\beta_0^2(20)$, asociado con el parámetro de anisotropía espacial β , sugiere la contribución de tres mecanismos a la formación de los fragmentos $\text{CH}_3(\nu = 0)$. En la región de velocidades altas (desde ≈ 2200 hasta 3300 ms^{-1}), $\beta_0^2(20)$ toma un valor aproximadamente constante de -0.37 ; por debajo de 2200 ms^{-1} , el valor de $\beta_0^2(20)$ aumenta monótonamente, alcanzando un valor de cero en torno a 1100 ms^{-1} ; finalmente, en la región de velocidades bajas (desde $\approx 1100 \text{ ms}^{-1}$ hasta el origen de velocidades), $\beta_0^2(20)$ toma un valor pequeño positivo.

Considerando que el valor límite del momento $\beta_0^2(20)$ es -0.5 ($\beta=-1$) para una transición puramente perpendicular, un valor de -0.37 no solo corrobora la naturaleza perpendicular de la transición predicha [75], sino que implica que la disociación se produce en una superficie repulsiva. De los posibles canales de disociación antes mencionados, la disociación directa por encima del punto silla TS_{S_3} (véase la Figura 3.2) dando lugar a $\text{CH}_3+\text{NO}_2(1^2A_2)$ es el único que coincide con los resultados experimentales.

El comportamiento observado en la región intermedia, es decir, el descenso (en valor absoluto) de $\beta_0^2(20)$ a medida que la velocidad de los fragmentos disminuye, es coherente con un mecanismo de disociación indirecta a través de intersecciones cónicas, en las que se produce pérdida de anisotropía. De acuerdo con Arenas y colaboradores [76], los canales posibles de disociación indirecta (a través de la intersección cónica S_3/S_2) pueden ser: $\text{CH}_3+\text{NO}_2(1^2B_2)$ y $\text{CH}_3+\text{NO}_2(1^2A_1)$. Es importante tener en cuenta que, según el balance energético, la distribución de energía traslacional del CH_3 se ensancha debido al contenido vibracional y rotacional de ambos productos moleculares de la disociación. En consecuencia, la pérdida de anisotropía puede estar relacionada con el tiempo que el paquete de ondas emplea en atravesar las intersecciones cónicas, muestreando distintas configuraciones estructurales, lo que aumenta con la energía interna de la molécula excitada [88]. El valor de $\beta_0^2(20)$, pequeño y positivo, observado en la región de velocidades bajas ($\beta \approx +0.19$) indica que el proceso de absorción corresponde a una transición paralela que, de acuerdo con la estructura de superficies de energía potencial del nitrometano, puede ser únicamente a la superficie S_2 . La fuerza de oscilador de esta transición a 193 nm es, sin embargo, despreciable [75], lo que sugiere que debe buscarse un origen alternativo a la señal observada a bajas velocidades.

El momento bipolar $\beta_0^0(22)$ presenta un valor constante de +0.1, tanto en la región de velocidades intermedias como altas. Esto indicaría una leve tendencia del momento angular total J del CH₃ a situarse paralelo al vector velocidad v . Tal alineamiento rotacional se ha observado en sistemas similares que contienen CH₃ [89, 90] y sería indicativo de que no se producen torques rotacionales sobre el enlace disociativo durante la etapa de ruptura.

La distribución de energía traslacional correspondiente a la configuración XX representada en la Figura 3.4 reproduce cualitativamente los perfiles publicados en la literatura para este sistema. En las distribuciones publicadas, la contribución de bajas velocidades es claramente dominante y se atribuye al canal de disociación que da lugar a CH₃ en correlación con NO₂ excitado en el estado 2^2B_2 [72, 73], aún siendo un canal energéticamente no permitido. Con objeto de dilucidar el origen de esta contribución de bajas velocidades, se han llevado a cabo experimentos a diferentes intensidades del láser de excitación (bombeo), lo que nos proporciona la dependencia de la señal con el número de fotones, y a diferentes tiempos de retardo entre el pulso de gas y los pulsos del láser de bombeo, lo que nos permite barrer diferentes regiones del haz molecular.

Es conocido que el nitrometano forma fácilmente pequeños agregados de van der Waals en la expansión supersónica que da lugar al haz molecular, los cuales pueden producir fragmentos metilo por absorción multifotónica del láser de bombeo [91]. El inicio del pulso del haz molecular está caracterizado por un cierto valor de referencia t_0 que corresponde a la región del haz molecular en la que la relajación vibracional no se ha completado, es decir, no se ha producido una transferencia significativa de la energía vibracional de las moléculas a energía traslacional (región "caliente" del haz molecular). Como la energía vibracional en moléculas poliatómicas normalmente supera la energía de los enlaces de van der Waals, tal región se supone libre de agregados.

En el panel inferior de la Figura 3.7 se muestran las distribuciones de energía traslacional del fragmento CH₃ producido en la fotodisociación del CH₃NO₂ a 193 nm en diferentes regiones del haz molecular (tomando como tiempo de referencia t_0), a una energía del láser bombeo de 20 μ J por pulso. Como puede verse, en la región más "caliente" del haz molecular (correspondiente al retraso definido por t_0), la contribución a velocidades bajas de la distribución aparece como un hombro de la contribución principal. Esta contribución aumenta paulatinamente de intensidad a medida que se muestrean regiones más "frías" del haz molecular, es decir, cuando se aumenta el tiempo de retraso entre el pulso de gas y el pulso láser. Esta dependencia con la temperatura del haz molecular sugiere que la contribución a bajas veloci-

des de la distribución puede ser asignada a la disociación de agregados de van der Waals de la molécula de CH_3NO_2 , presentes en alguna medida incluso a t_0 . Después del aumento inicial de la intensidad de esta contribución con el tiempo de retraso, se alcanza un máximo, sugiriendo que la contribución de la fotodisociación de los agregados debe estar restringida a agregados pequeños como dímeros y trímeros [91].

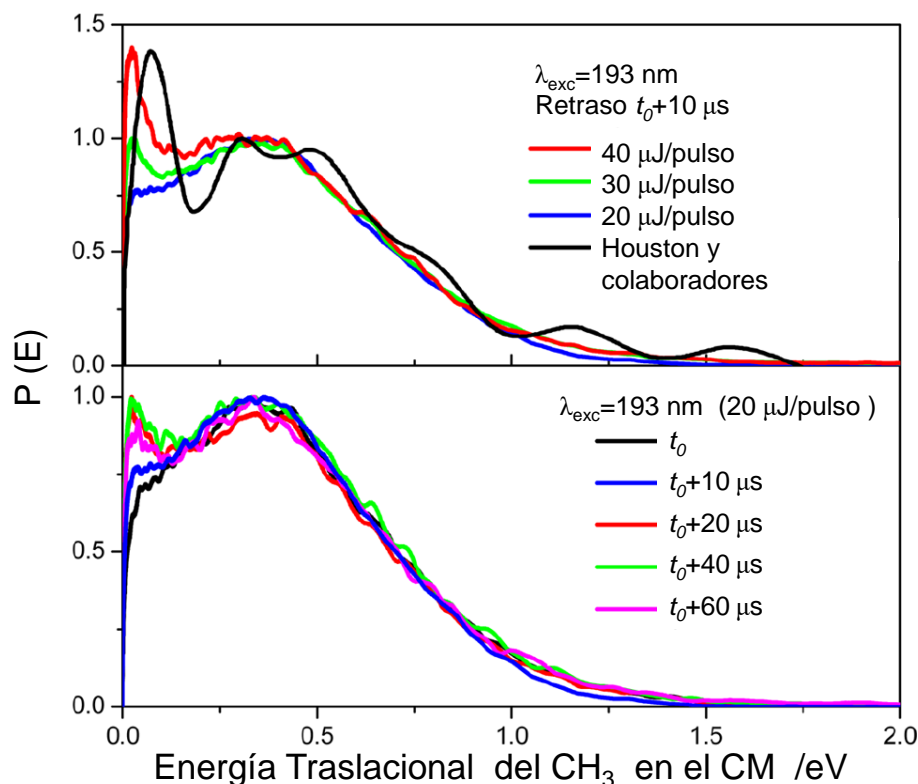


Figura 3.7: Panel superior: distribución de energía traslacional del fragmento $\text{CH}_3(\nu = 0)$ obtenida a diferentes energías por pulso del láser de bombeo y a un retraso de $10 \mu\text{s}$ con respecto al tiempo de referencia t_0 . Se puede ver como la contribución a bajas energías aumenta con la energía del láser de bombeo. La distribución obtenida por Houston y colaboradores [73] también se muestra. Panel inferior: Distribución de energía traslacional del fragmento $\text{CH}_3(\nu = 0)$ obtenida en diferentes regiones del haz molecular a una energía del láser de bombeo de $20 \mu\text{J}$ por pulso.

En el panel superior de la Figura 3.7, junto con la distribución de energía traslacional del fragmento CH_3 obtenida por Houston y colaboradores [73], se muestran las correspondientes distribuciones obtenidas en este trabajo a diferentes intensidades de láser de bombeo y a un retardo de $10 \mu\text{s}$ respecto de la referencia t_0 . Como se puede observar, la contribución a bajas energías traslacionales aumenta significativa-

mente con el aumento de la energía del láser de bombeo, indicando la participación de procesos multifotónicos. Los candidatos más probables son los dímeros y trímeros de nitrometano, que se forman fácilmente en la expansión y que después de absorber dos (dímeros) o tres (trímeros) fotones, disociarían en CH_3 y NO_2 . Debe señalarse la notable concordancia existente entre las distribuciones de este trabajo (la energía del láser de bombeo más alta estudiada fue de $40 \mu\text{J}$ por pulso y el retardo $t_0+10 \mu\text{s}$) y la obtenida por Houston y colaboradores, teniendo en cuenta que se midieron empleando técnicas distintas. Tal evidencia sugiere que la verdadera procedencia de la contribución de velocidades bajas en trabajos previos es la disociación de pequeños agregados de nitrometano, y no la disociación del monómero, como se ha interpretado previamente en la literatura.

3.6. Conclusiones

En este trabajo se ha empleado la técnica de tomografía de velocidades con imágenes de iones en combinación con detección REMPI (2+1) de los fragmentos $\text{CH}_3(\nu = 0)$, para determinar la distribución de energía traslacional y la estereodinámica de la fotodisociación del CH_3NO_2 a 193 nm. La distribución de energía traslacional del fragmento $\text{CH}_3(\nu = 0)$ presenta dos contribuciones, en concordancia con los resultados experimentales previos publicados por otros grupos. La asignación de los canales de disociación realizada a partir de la información proporcionada por los momentos bipolares medidos en este trabajo está, no obstante, en claro desacuerdo con las propuestas en dichos trabajos. Hemos demostrado que la contribución estrecha que aparece a energías traslacionales bajas, procede de la disociación de pequeños agregados de van der Waals de nitrometano. La contribución dominante, más ancha, es coherente con la disociación a través de tres canales de disociación en los que se produce CH_3 en el estado fundamental y NO_2 en diferentes estados electrónicos. Esta interpretación implica que se produce una competición entre disociación directa y procesos de desactivación a través de diferentes intersecciones cónicas. Es importante señalar que las medidas de tomografía de velocidades llevadas a cabo en este trabajo, tomadas con una puerta de detección de 10 ns, no están afectadas de manera significativa por un posible efecto de tomografía parcial.

Capítulo 4

Estereodinámica de la fotodisociación de yoduro de metilo (CH_3I) en la segunda banda de absorción

En este Capítulo se presentan los resultados más relevantes obtenidos en el presente trabajo de Tesis Doctoral sobre la estereodinámica de la fotodisociación de yoduro de metilo (CH_3I) en el origen de la segunda banda de absorción, la banda *B*. Para llevar a cabo el estudio se han medido imágenes de iones de los fragmentos $\text{I}(^2P_{1/2})$ y $\text{CH}_3(\nu=0)$ por medio de la técnica de tomografía de velocidades con imágenes de iones.

Como se pondrá de manifiesto en las Secciones siguientes, los datos estereodinámicos obtenidos han resultado ser cruciales para el esclarecimiento de la dinámica de fotodisociación del CH_3I en una zona espectroscópica en la que dos mecanismos pueden entrar en competición: la disociación adiabática directa en una superficie de energía potencial repulsiva y la predisociación electrónica desde un estado de Rydberg.

El análisis de los momentos bipolares extraídos de las imágenes del fragmento $\text{CH}_3(\nu=0)$ indican que la excitación directa al estado repulsivo 3A_1 de la banda *A*, se ve fuertemente reforzado en las proximidades del origen de la banda *B* por acoplamiento vibracional entre los estados involucrados en la intersección cónica a través de los modos vibracionales contenidos en el plano de la molécula.

Como resultados cuantitativos, cabe destacar que se ha establecido con gran precisión el origen de la banda *B* en 201.11 ± 0.12 nm y que se ha estimado un factor de despolarización de los momentos bipolares durante la predisociación de 0.29 ± 0.06 .

4.1. Introducción

Las correlaciones entre las diferentes magnitudes vectoriales asociadas a los productos de una reacción de disociación fotoinducida constituyen una poderosa herramienta en el estudio de los mecanismos por los cuales dicho proceso tiene lugar. Los torques producidos por los cambios geométricos que sufre la molécula excitada, dejan en los fotofragmentos una firma que puede ser rastreada mediante el análisis del momento angular de los productos medido con respecto a ciertos ejes privilegiados (ejes de cuantización). Además, la anisotropía del proceso de fotodisociación (representada por el parámetro de anisotropía β), proporciona información directa sobre el momento dipolar de transición de la etapa de absorción. La medición de β se utiliza de forma estándar para determinar la simetría de cualquiera de los estados involucrados en una transición y, en particular, la del estado excitado que suele ser desconocida. Por otro lado, toda desviación de β con respecto a los valores límite correspondientes a una disociación rápida de carácter perpendicular ($\beta = -1$) o paralela ($\beta = 2$), sugiere la presencia de procesos de disociación mediados por predisociación, isomerización o conversión interna. En tales casos, si se conocen las simetrías de los estados fundamental y excitado, el parámetro de anisotropía se puede utilizar para rastrear el camino seguido en la disociación.

En este Capítulo se presentan los resultados obtenidos al estudiar la estereodinámica de la fotodisociación del yoduro de metilo en el origen de la segunda banda de absorción (banda *B*) a partir de la determinación experimental de los momentos bipolares semiclásicos de Dixon por medio de la técnica de tomografía de velocidades con imágenes de iones [1, 2]. En 1986 Dixon [3], basándose en el tratamiento desarrollado por Fano y Macek [92] de la interacción de la luz con sistemas de partículas alineadas y orientadas arbitrariamente, llevó a cabo una descripción analítica de la polarización del momento angular de los fotofragmentos [25], empleando para ello momentos bipolares definidos en el sistema de referencia del laboratorio. De acuerdo con el formalismo de Dixon, la distribución angular de los fotofragmentos en un proceso dado puede ser expresada analíticamente mediante una expansión multipolar lineal de los armónicos esféricos en función de los momentos bipolares.

El número de momentos bipolares que se puede determinar depende de dos factores. En primer lugar, de la propia naturaleza del proceso de disociación. Para procesos en los que se producen fotofragmentos con un momento angular elevado (con gran excitación rotacional), los términos de la expansión multipolar de orden mayor que 2 toman, en general, valores despreciables. El llamado límite de J alto, donde J es el momento angular total de los fotofragmentos, corresponde, por tanto, a una descripción semiclásica del proceso de fotodisociación, donde los momentos bipolares proporcionan una descripción completa de las correlaciones vectoriales observables [3]. El número de momentos bipolares depende en segundo lugar, de la configuración experimental empleada y, en concreto, de la transición elegida para la detección, así como de la polarización de los pulsos láser y de la geometría de irradiación. Cada combinación posible de estos parámetros proporciona una distribución angular que contiene información codificada en un subconjunto de momentos bipolares. La elección adecuada de un conjunto de diferentes combinaciones proporciona un sistema de ecuaciones linealmente independientes con los momentos bipolares deseados como soluciones. En la práctica, las posibles combinaciones vienen limitadas por el dispositivo experimental.

En experimentos de haces moleculares, la cámara de reacción está normalmente diseñada para una configuración espacial fija de los pulsos láser; por otro lado, para la mayoría de los fragmentos poliatómicos, la posibilidad de elección del esquema de detección (que implica tanto la transición como la técnica empleada) es escasa. Las posibles configuraciones experimentales a menudo se reducen al uso de diferentes polarizaciones de los pulsos de bombeo y sonda, las cuales pueden estar restringidas a su vez por la técnica empleada en la detección.

En experimentos de cartografía de velocidades con imágenes de iones (VMI), la necesidad de emplear métodos de reconstrucción de imágenes [18] implica que las polarizaciones de los láseres sean paralelas entre sí y al plano de detección, lo que reduce significativamente el número de momentos bipolares y, por tanto, de correlaciones vectoriales medibles. El algoritmo de convolución directa [93] (en inglés, *forward convolution*), empleado para analizar las imágenes medidas por VMI, constituye una alternativa, pues permite el uso de cualquier polarización de los láseres, aunque no proporciona información directa y es de difícil implementación.

Debido a la posibilidad de realizar experimentos utilizando diferentes configuraciones de polarización de los láseres de bombeo y sonda y, por tanto, de abrir el abanico de posibilidades en cuanto a la determinación de correlaciones vectoriales se refiere, sin necesidad de emplear métodos de reconstrucción ni algoritmos de ajuste, la técnica de tomografía de velocidades con imágenes de iones (*Slice Imaging*) ha significado un considerable paso hacia adelante en el campo de la estereodinámica [11].

En el yoduro de metilo (CH₃I), la excitación electrónica de menor energía corresponde a la transición $n \rightarrow \sigma^*$, donde el electrón no enlazante p del yodo es promocionado al primer orbital molecular antienlazante disponible [94]. El acoplamiento spin-órbita (SO) es grande debido a la presencia del átomo de yodo pesado y, por tanto, la configuración SO puede tomarse como primer estado electrónico excitado [95]. Entre 220 y 350 nm, la llamada banda *A* comprende tres transiciones permitidas por dipolo eléctrico desde el estado electrónico fundamental a los estados 3Q_1 , 1Q_1 y 3Q_0 [96] (en notación de Mulliken [97]). Las transiciones débiles perpendiculares a los estados 3Q_1 y 1Q_1 correlacionan adiabáticamente [98] con los productos CH₃($\tilde{X} {}^2A_2$) y I(${}^2P_{3/2}$), mientras que la fuerte transición paralela al estado 3Q_0 correlaciona con los productos CH₃($\tilde{X} {}^2A_2$) y I*(${}^2P_{1/2}$). El cruce de curvas entre los estados 1Q_1 y 3Q_0 complica el origen de los fragmentos I(${}^2P_{3/2}$), ya que, en principio, se pueden producir tanto adiabáticamente como no adiabáticamente. La banda *A* incluye una transición adicional permitida, entre el estado fundamental y el estado ${}^3A_1(E)$, que se encuentra a energías más altas, como corresponde a una excitación enlazante→antienlazante [99].

La segunda banda de absorción del yoduro de metilo, la banda *B*, resulta de la excitación de un electrón no enlazante $5p\pi$ del átomo de yodo a un orbital molecular enlazante $6s$ de carácter Rydberg. Los restantes tres electrones $5p\pi$ están sujetos a fuertes acoplamientos SO, dando lugar a los estados iónicos ${}^2\Pi_{3/2}({}^2E_{3/2})$ y ${}^2\Pi_{1/2}({}^2E_{1/2})$ en simetría $C_{\infty v}(C_{3v})$. Mediante un acoplamiento ulterior (principalmente $J - j$) con el electrón Rydberg se producen, como resultado, los estados de simetría $\Delta(E)$ y $\Pi(E)$ que convergen al estado iónico ${}^2\Pi_{3/2}({}^2E_{3/2})$ y estados de simetría $(\Sigma^+, \Sigma^-)(A_1, A_2)$ y $\Pi(E)$ que convergen al estado iónico ${}^2\Pi_{1/2}({}^2E_{1/2})$. Las transiciones desde el estado fundamental \tilde{X} de la molécula a los estados que convergen al estado iónico ${}^2\Pi_{3/2}({}^2E)_{3/2}$, constituyen la banda *B* del yoduro de metilo, espectralmente situada en la región comprendida entre 195 y 205 nm.

Teniendo en cuenta las reglas de selección (las transiciones a tripletes o a estados de $\Omega=2$ desde el estado fundamental no están permitidas [94]), el estado ${}^1\Pi_1$ (indicado como estado [2] en las Refs. [100, 101] y como 3R_1 en la Ref. [99]) domina la absorción desde el estado fundamental \tilde{X} , aunque algunos elementos débiles del espectro de absorción han sido asociados al estado ${}^1\Pi_2$ [100, 101] (indicado como estado [1] en las Refs. [100, 101] y como 3R_2 en la Ref. [99]), que se encuentra a energías ligeramente inferiores. Todas las transiciones mencionadas son de carácter E en simetría C_{3v} y son, por tanto, perpendiculares.

El espectro de absorción del CH_3I correspondiente a la banda A es ancho y carece de estructura, como corresponde a un espectro formado por transiciones a estados de valencia disociativos. Por el contrario, la banda B presenta una clara estructura vibrónica y el espectro correspondiente es altamente estructurado [100, 101]. El ensanchamiento espectral observado en los picos del espectro (transiciones resonantes) indican tiempos de vida finitos, que están relacionados con un mecanismo de predisiociación electrónica a través del cruce del estado enlazante 3R_1 de la banda B con el estado repulsivo ${}^3A_1(E)$ de la banda A [102, 103]. Puesto que los estados ${}^3A_1(E)$ y 3Q_0 se superponen a medida que se progresa en la coordenada de reacción C–I, el principal canal de disociación después de la excitación a la banda B conduce a los productos $\text{CH}_3(\tilde{X} \ ^2A_2)$ y $\text{I}^*({}^2P_{1/2})$. La formación del producto $\text{I}({}^2P_{3/2})$ en su estado fundamental ha sido observada como consecuencia de la excitación con un fotón de 199 nm de la transición vibrónica 3_0^1 de la banda B , y se ha asignado a un canal de predisiociación adicional producido por la interacción entre el estado Rydberg enlazante 3R_1 y el estado repulsivo 1Q_1 de la banda A [4].

La Figura 4.1 muestra en detalle las curvas de energía potencial que intervienen en la excitación/desactivación tras la irradiación en esta parte del espectro de absorción, de acuerdo con los cálculos *ab initio* de Alekseyev y colaboradores [102]. La extraordinaria sensibilidad a la excitación vibracional observada está relacionada con la topología de los cruces entre las superficies de energía potencial y con la distribución espacial de las funciones de onda en cada nivel vibracional. En particular, los cálculos *ab initio* muestran que el estado repulsivo ${}^3A_1(E)$ cruza al estado 3R_1 de la banda B muy cerca de la distancia de equilibrio C–I de este último.

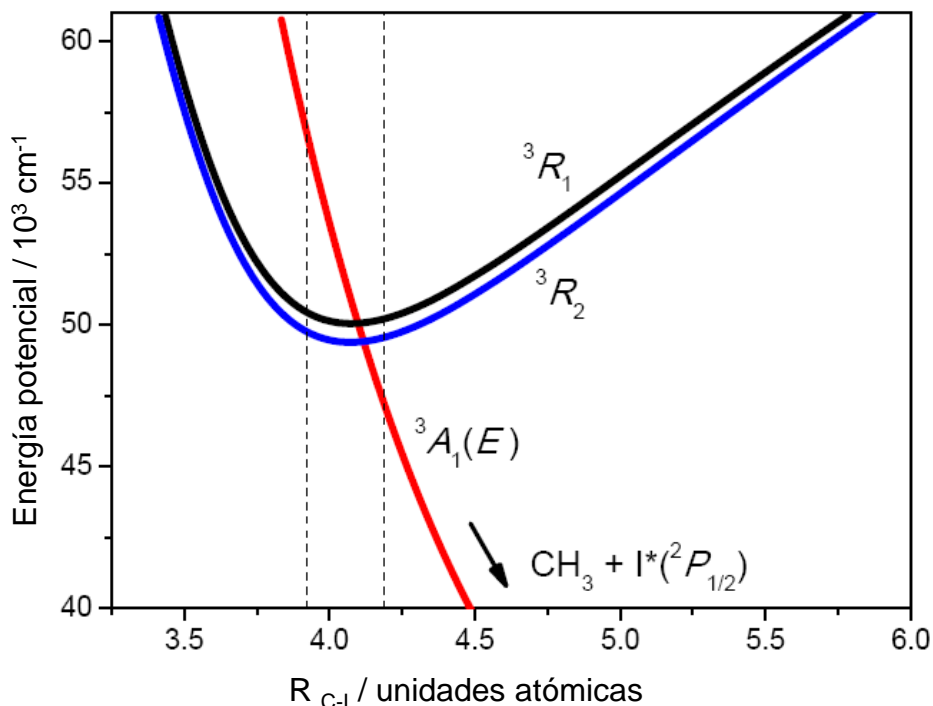


Figura 4.1: Curvas de energía potencial *ab initio* que participan en la fotodisociación del CH_3I en la segunda banda absorción, la banda *B*, las líneas discontinuas verticales indican la zona Franck-Condon. Adaptado de la Ref. [102].

En comparación con el análisis cuantitativo de los diferentes canales y del reparto de energía entre los diferentes grados de libertad de los productos, la estereodinámica de la fotodisociación del yoduro de metilo ha recibido considerablemente menor atención. La anisotropía del proceso ha sido caracterizada con cierto detalle a través del producto $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ [6, 9], cuyo momento angular no puede mostrar alineamiento u orientación. Hasta la fecha, no se ha llevado a cabo una medida directa de la anisotropía de disociación a través del producto metilo, aunque se ha extraído información cualitativa a través de los parámetros de anisotropía β_2 y β_4 . Janssen y colaboradores [104], entre otros [90, 105], demostraron que el fragmento CH_3 resultante de la fotodisociación del CH_3I en la banda *A* tiene tendencia a heredar el número cuántico rotacional K de la molécula padre, lo que produce como resultado una correlación entre el momento angular del metilo y la dirección en la que este fragmento es emitido en el proceso (dirección de eyección); en otras palabras, se observó alineamiento rotacional. Dicho efecto se ha medido para la molécula CD_3I , más pesada, en el fragmento CD_3 , que posee transiciones rotacionales resueltas [104]. La dependencia de la señal REMPI (2+1) del CD_3 con el ángulo formado entre los vectores de polarización de los láseres de fotólisis (bombeo) y sonda, se puede emplear para determinar

los momentos de alineamiento $A_0^{(2)}$ y $A_0^{(4)}$ de la distribución del momento angular del CD_3 con respecto a la dirección de eyección. Ambos momentos toman valores cercanos a los valores límite respectivos para la mayoría de las transiciones rotacionales estudiadas [90, 104, 105]. En lo que concierne a estudios estereodinámicos en la banda B , se ha propuesto únicamente un posible alineamiento rotacional del fragmento CH_3 para explicar la evolución temporal de las distribuciones angulares [106, 107] y los tiempos de aparición del fragmento metilo medidos en experimentos con resolución temporal en la escala de los femtosegundos [107].

En este trabajo se ha empleado una combinación de las técnicas de tomografía de velocidades con imágenes de iones y de detección REMPI (2+1) de los fragmentos $\text{CH}_3(\nu = 0)$ y $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ producidos en la fotodisociación del CH_3I entre 214 y 199 nm. Se han determinado los cuatro momentos bipolares de Dixon, $\beta_0^2(20)$, $\beta_0^0(22)$, $\beta_0^2(02)$ y $\beta_0^2(22)$, que representan, respectivamente, las correlaciones $\mu - v$, $v - J$, $\mu - J$ y $\mu - J - v$, donde μ es el momento dipolar de transición, v es el vector velocidad del fragmento (dirección de eyección) y J es el momento angular total del fragmento detectado. La interpretación conjunta de estos cuatro momentos bipolares proporciona información acerca del acoplamiento entre los estados electrónicos implicados en las bandas de absorción A y B del CH_3I , de la escala de tiempo de la disociación y de las fuerzas y torques producidos sobre los fragmentos a medida que éstos se separan.

4.2. Detalles experimentales

En el Capítulo 2 de esta Tesis Doctoral, se ha descrito en detalle la configuración experimental [6, 7, 108] empleada en el estudio de la fotodisociación del CH_3I en su segunda banda de absorción, por lo que en esta Sección sólo se expondrán los aspectos más relevantes, tales como las condiciones de expansión del gas y los láseres empleados.

Para la realización de este estudio hemos utilizado la técnica de tomografía de velocidades con imágenes de iones (*Slicing*) [11] en la configuración de campo pulsado único [48]. El principio fundamental en el que se basa la técnica de tomografía de velocidades con imágenes de iones es la expansión espacial que alcanza la nube de fragmentos producidos en la disociación a lo largo de la dirección de propagación del haz molecular, lo que permite realizar una detección selectiva no sólo en masas diferentes, sino también de fragmentos de la misma especie producidos con variaciones de velocidad de tan sólo el 5%. En la configuración de campo único, la lente iónica está formada por dos electrodos, siendo la distancia a la que se producen los iones respecto de ambas placas a lo largo del eje del tiempo de vuelo la que determina la

condición de focalización.

El experimento se lleva a cabo a una frecuencia de repetición de 10 Hz. El haz molecular se forma mediante la expansión de una mezcla de gas de CH₃I y He (10 %, con 1 atm de sobrepresión) en vacío, usando una válvula pulsada (General Valve Series 9, 0.5 mm de orificio). El pulso de gas producido en la expansión atraviesa un colimador tronco-cónico (Beam Dynamics modelo estándar 2, con orificio de 0.5 mm de diámetro) y llega a la cámara de ionización, donde el haz molecular es interceptado a cierta distancia de las placas eléctricas de un espectrómetro de masas por tiempo de vuelo (TOFMS, del inglés *Time of Flight Mass Spectrometer*) por los pulsos láser de excitación y de sonda, los cuales se enfocan (distancia focal $f=25$ cm) y propagan en sentidos contrarios.

La radiación láser de excitación empleada, comprendida entre 214 y 199 nm (≈ 1 mJ/pulso), se genera por suma de frecuencias en un cristal no lineal, combinando la radiación fundamental y el segundo armónico de un láser de colorante (Sirah Cobra-Stretch) bombeado por un láser Nd:YAG (Quanta Ray Pro 230). Se utiliza un medidor de longitudes de onda (Wavemaster Coherent) para seleccionar las longitudes de onda empleadas. Los fotoproductos se ionizan resonantemente 10 ns después de su formación mediante un esquema REMPI (2+1), usando un pulso láser (sonda) enfocado en la región de solapamiento (≈ 1.5 mJ/pulso), que se genera por doblado de la frecuencia fundamental de un láser de colorante (Sirah Cobra-Stretch) bombeado, a su vez, por un láser Nd:YAG (Quanta Ray Pro190). Para la detección del fragmento CH₃($\nu=0$), la longitud de onda del láser de sonda se fija en 333.45 nm, centrada en la rama Q de la transición 0_0^0 del estado Rydberg $3p_z$ (${}^2A_2 \leftarrow {}^2A_2$) para una absorción de dos fotones. Para la detección del producto I*(${}^2P_{1/2}$), el láser de sonda se sitúa a 305.57 nm, correspondiente a la transición $6p^4P_{3/2}$ para una absorción de dos fotones [109].

Los iones generados son acelerados por las lentes iónicas y atraviesan la región libre de campo (45 cm) antes de llegar al detector MCP (configuración *Chevron*, 40 mm de diámetro). La ganancia de los MCP se puede regular con un pulso de alta tensión para permitir que sólo los iones de interés sean detectados. La avalancha de electrones resultante golpea una pantalla de fósforo (P47), creando así la imagen de iones que se registra utilizando una cámara (CCD) (SONY 1024 X 768 píxeles), controlada mediante LabVIEW 7.1 National Instruments(NI) y software de IMAQ VISION. Las imágenes fueron analizadas empleando un software comercial (DAVIS). La imagen final que se obtiene es la suma de aproximadamente 40 000 disparos del láser, dependiendo de la calidad de la señal. Las imágenes de los iones de yodo se recogieron usando un retardo de 500 ns en la extracción aplicada sobre la placa repulsora y una puerta de detección de 10 ns en el MCP frontal. El voltaje

de la placa repulsora utilizado fue de 2000 V y los voltajes en los detectores fueron los siguientes: 3.4 kV entre el MCP posterior y la pantalla de fósforo; 1200 V entre la parte posterior y frontal de los MCPs; 500 V en el MCP frontal. Las imágenes de los iones metilo se registran en las mismas condiciones, a excepción del voltaje de la placa repulsora que fue de 5000 V.

Las imágenes de iones se registran utilizando cuatro configuraciones de polarización de los láseres: X (bombeo) X (sonda), XZ, ZX, y ZZ, donde X es perpendicular al eje de propagación del láser (y) y Z es paralelo a la dirección de propagación del haz molecular. Las imágenes de iones registradas de I^+ o de CH_3^+ fueron simetrizadas antes de la extracción de la energía cinética y las distribuciones angulares.

4.3. Resultados

4.3.1. Espectro de acción e imágenes de los fragmentos CH_3 ($\nu=0$) y $I^*(^2P_{1/2})$

En la Figura 4.2 se muestra el espectro de acción de la fotodisociación del CH_3I en la proximidades del origen de la banda B . Este espectro se obtiene al representar la señal correspondiente al ión $CH_3^+(\nu=0)$ registrada en un osciloscopio digital al barrer la longitud de onda del láser de fotólisis entre 199 y 214 nm. En la figura aparecen dos picos bien definidos, correspondientes a la transición 0_0^0 de la banda B (origen de la banda) y a la transición vibrónica $3_1^0 \ ^3R_1(E) \leftarrow \tilde{X}(^1A_1)$ [100, 101], situados sobre una señal débil y sin estructura que se extiende hacia energías bajas (por debajo del umbral de la banda B , longitudes de onda de excitación más largas) y que se asigna a la absorción directa al estado repulsivo $^3A_1(E)$ de la banda A . Dicho estado coincide asintóticamente con el estado 3Q_0 de la banda A y, por tanto, correlaciona con los fragmentos $CH_3(\nu=0)$ y $I^*(^2P_{1/2})$ (véase la Figura 4.1). Al ampliar la base del pico correspondiente a la transición 0_0^0 se observa una característica singular que se discutirá más adelante.

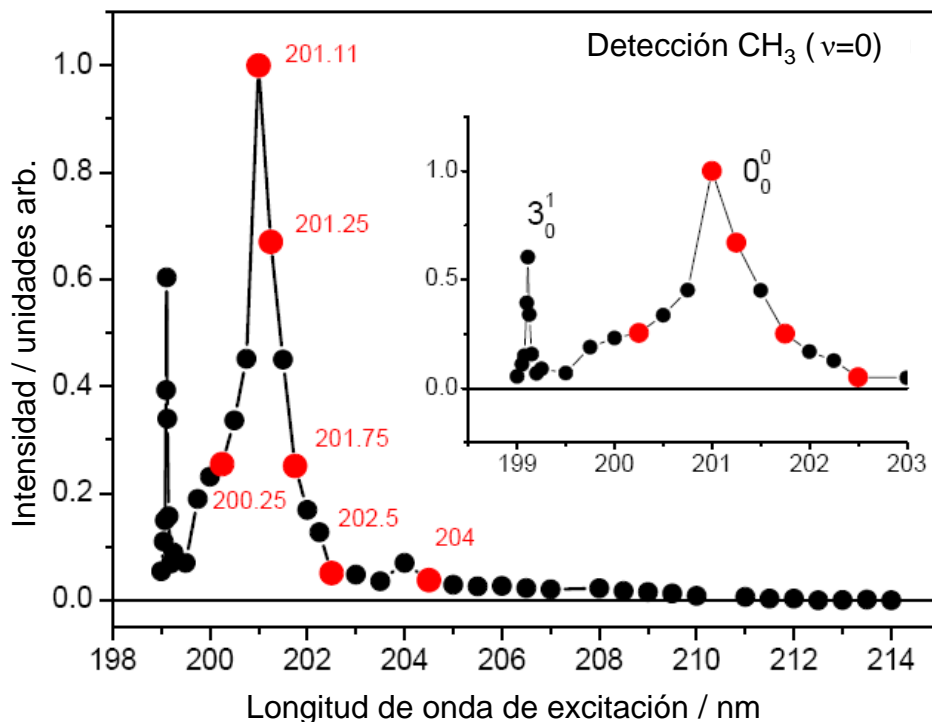


Figura 4.2: Espectro de acción del fragmento $\text{CH}_3(\nu=0)$ producido en la fotodisociación de CH_3I en el inicio de la segunda banda de absorción, la banda B. El espectro cubre el origen de la banda B (la transición vibrónica 0_0^0) y la banda vibrónica 3_1^0 . Las longitudes de onda de excitación a las que se han tomado las imágenes de $\text{CH}_3(\nu=0)$ y $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ se muestran con un círculo rojo.

El cuerpo principal de resultados de este capítulo lo forman las imágenes de los productos $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ y $\text{CH}_3(\nu=0)$ obtenidas para diferentes geometrías de polarización de los láseres de bombeo y sonda a diferentes longitudes de onda de excitación entre 200 y 204 nm (incluyendo el origen de la banda, localizado en 201.11 nm). Las longitudes de onda seleccionadas se indican en rojo en la Figura 4.2. En la Figura 4.3 se muestran las imágenes obtenidas en la configuración de polarización XX para las longitudes de onda de excitación 204, 202.5, 201.75, 201.25, 201.11 y 200.25 nm.

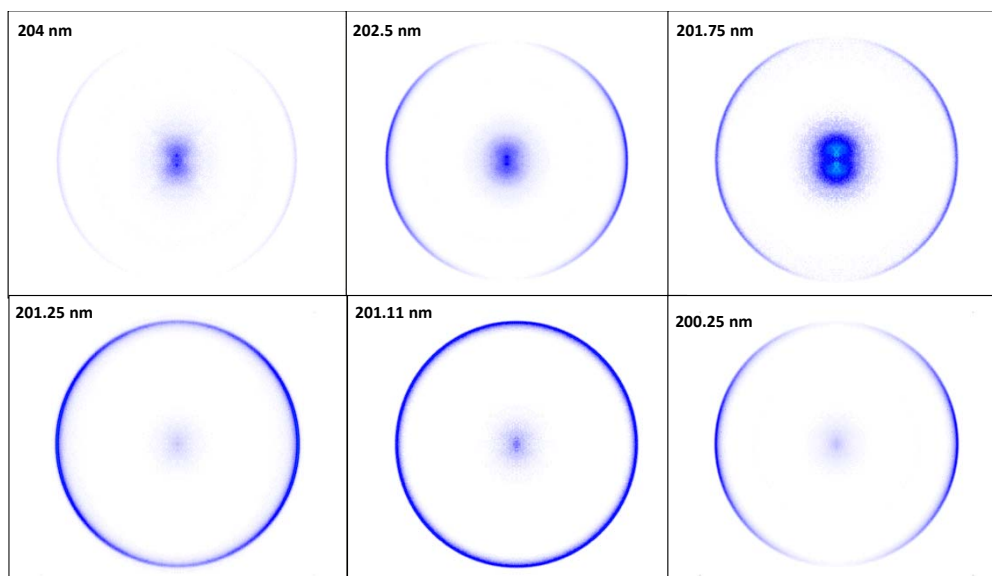


Figura 4.3: Imágenes del fragmento $\text{CH}_3(\nu=0)$ producido en la fotodisociación de CH_3I a diferentes longitudes de onda de excitación en el intervalo comprendido entre 200 y 204 nm, obtenidas en la configuración de polarización XX.

Para todas las longitudes de onda de excitación estudiadas, las imágenes de $\text{CH}_3(\nu=0)$ constan de un anillo, cuya anisotropía depende de la longitud de onda, y de una estructura también anisotrópica a bajas velocidades. La intensidad del anillo sigue estrechamente el perfil del espectro de acción que se muestra en la Figura 4.2. Aumenta a medida que la longitud de onda de excitación disminuye, alcanza el máximo en el pico principal del espectro – correspondiente a la resonancia de la transición $0_0^0 \ ^3R_1(E) \leftarrow \tilde{X}(^1A_1)$ en 201.11 nm – y disminuye de nuevo a medida que nos alejamos hacia longitudes de onda más cortas.

La evolución de la anisotropía del anillo observado en las imágenes parece seguir, a su vez, el patrón definido por el espectro de acción: a longitudes de onda alejadas del valor de la resonancia, el anillo presenta intensidad nula en los polos de la imagen, una situación que concuerda con una transición puramente perpendicular; a ambos lados del pico principal, a medida que la longitud de onda de excitación se aproxima a la resonancia, el anillo se va completando gradualmente, siendo prácticamente isotrópico en el centro de la transición (máximo del pico 0_0^0 en el espectro de acción).

La señal en el centro de las imágenes, que corresponde a bajas velocidades y que no muestra ninguna dependencia clara con la longitud de onda de excitación, puede deberse a la ionización disociativa de CH_3I , dando lugar a un fragmento neutro y otro iónico [6], que no será objeto de análisis en este trabajo.

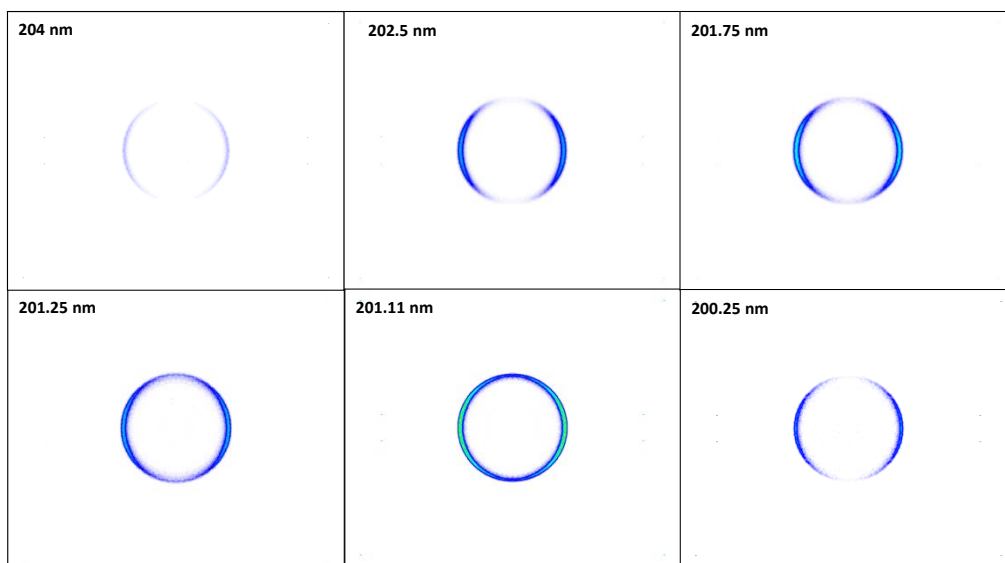


Figura 4.4: Imágenes correspondientes a la configuración de polarización XX del fragmento $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ producido en la fotodisociación de CH_3I a diferentes longitudes de onda de excitación en el intervalo comprendido entre 200 y 204 nm.

Las imágenes de $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ presentadas en la Figura 4.4 muestran un único anillo, cuya intensidad y anisotropía siguen una tendencia similar a la observada en el fragmento $\text{CH}_3(\nu=0)$. Por un lado, la intensidad del anillo aumenta o disminuye en concordancia con el perfil del espectro de acción, mientras que la anisotropía sigue un patrón parecido, pero con una diferencia significativa respecto al metilo: mientras que el anillo de $\text{CH}_3(\nu=0)$ llega a ser prácticamente isotrópico a 201.11 nm (el centro de la transición 0_0^0), el anillo de $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ mantiene una clara distribución perpendicular en esa longitud de onda de excitación.

4.3.2. Distribuciones de energía traslacional

Mediante integración angular de las imágenes mostradas en las Figuras 4.3 y 4.4 se obtienen las distribuciones de energía traslacional (TED, del inglés, *Translational Energy Distributions*) presentadas en la Figura 4.5. El balance energético de la fotodisociación de CH₃I viene dado por:

$$E_T[\text{CH}_3(\nu = 0)] + E_T(\text{I}^*) = h\nu - D_0 + E_i(\text{CH}_3\text{I}) - E_i[\text{CH}_3(\nu = 0)] - E_{SO}[\text{I}(^2P_J)] \quad (4.1)$$

el primer término está constituido por la energía traslacional de los productos CH₃($\nu=0$) y I*($^2P_{1/2}$). En el segundo término, ν representa la frecuencia del láser de excitación, $D_0=2.41\pm 0.03$ eV es la energía de disociación del enlace C-I [10], $E_{SO}[\text{I}(^2P_J)]$ es la energía espín-órbita (SO) del átomo de yodo en el estado 2P_J (para $J=3/2$, $E_{SO}=0$ y para $J=1/2$, $E_{SO}=0.943$ eV [10]), $E_i(\text{CH}_3\text{I})$ es la energía interna de la molécula padre en el haz molecular y $E_i(\text{CH}_3)$ es la energía interna del fragmento CH₃($\nu=0$) en el estado vibracional fundamental ($\nu=0$).

Aunque es posible extraer las TEDs de cualquier imagen (incluida la ZZ), es importante resaltar que las más correctas son las extraídas de las imágenes XX, puesto que éstas contienen toda la información relativa a los procesos que pueden influir en la distribución de energía traslacional, ya que comprende la información tanto del proceso de disociación como del de detección. Las TEDs correspondientes a los fragmentos CH₃($\nu=0$) y I*($^2P_{1/2}$), que se muestran en la Figura 4.5 en las diferentes longitudes de onda de excitación estudiadas, se han normalizado al máximo de intensidad medido en cada caso.

En esta Figura, el eje de abscisas (x) representa la fracción de energía disponible canalizada como energía de traslación. Un valor de $x=1$ (que se muestra en la Figura 4.5 por medio de una línea vertical) proporciona una referencia que permite interpretar las TEDs de acuerdo con los diferentes tipos de energía y su reparto entre los diferentes modos de libertad de los fragmentos. La porción de los perfiles comprendidas en el lado izquierdo de la línea vertical $x=1$, corresponde a señal procedente de la disociación de moléculas padre en el estado vibracional fundamental. La anchura y forma de los perfiles de los picos de las TEDs contienen información, además, de la energía interna con la que se forman los productos de disociación.

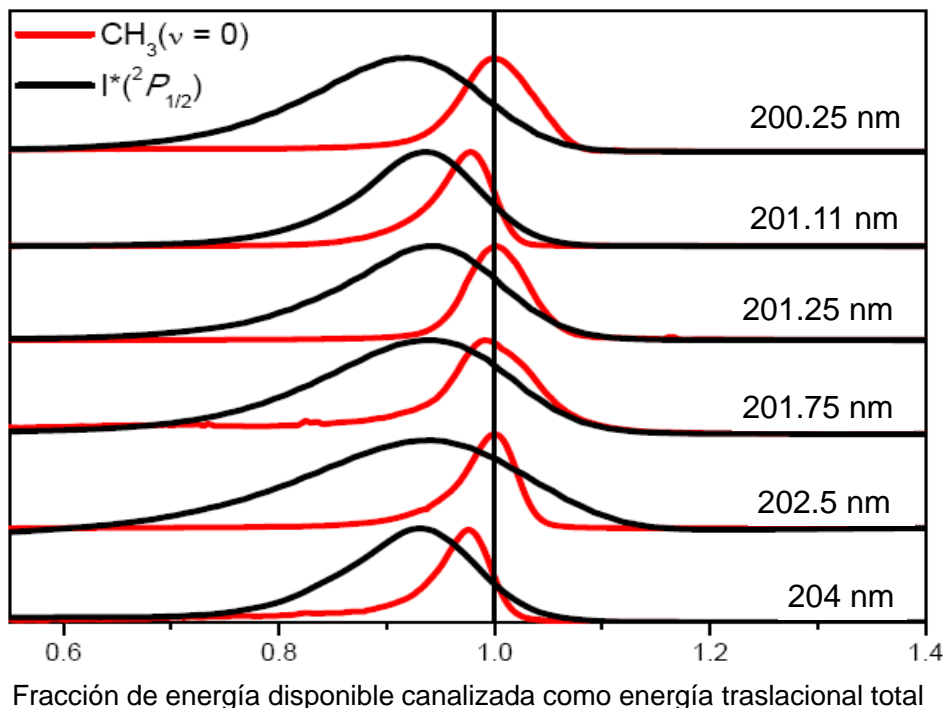


Figura 4.5: Distribuciones de energía traslacional de $\text{CH}_3(\nu=0)$ (rojo) y de $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ (negro), obtenidas por integración angular de las imágenes mostradas en las Figuras 4.3 y 4.4. El eje de abscisas (x) representa la fracción de energía disponible que se transforma en energía traslacional total. Para cada longitud de onda de excitación, las distribuciones han sido normalizadas para facilitar comparaciones cualitativas.

En el caso del $\text{CH}_3(\nu=0)$, la anchura de los perfiles está relacionada con el contenido de energía rotacional del fragmento, mientras que la anchura de las TEDs del $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ proporciona información sobre la distribución vibracional del co-fragmento $\text{CH}_3(\nu)$. Por otro lado, la porción de las TEDs situada a la derecha de la referencia $x=1$ corresponde a la señal procedente de disociación de moléculas de CH_3I vibracionalmente excitadas presentes en pequeñas cantidades en el haz molecular, debido a la ineficiente relajación vibracional de la expansión supersónica en la primera parte del pulso de gas del haz molecular, que es la región en la que se llevan a cabo los experimentos para evitar la formación de agregados de van der Waals [6].

Ciertas características de las TEDs representadas en la Figura 4.5 merecen ser comentadas con más detalle. En el intervalo de longitudes de onda de excitación comprendido entre 204 nm y 201.75 nm, la energía interna (en su mayoría vibracional) del fragmento CH_3 aumenta con la energía de excitación, como se evidencia en las curvas del co-fragmento $\text{I}^*(^2P_{1/2})$; esta tendencia se invierte, sin embargo, para las longitudes de onda de excitación comprendidas entre 201.25 nm y 201.11 nm, donde se observa un estrechamiento de las distribuciones del $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ a medida que la longitud de onda disminuye. A 200.25 nm, la TED del $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ recupera la anchura observada a 201.75 nm. Estas observaciones indican que hay dos grupos claros de distribuciones en virtud de la anchura de las mismas. Por un lado las distribuciones obtenidas a 204 nm y 201.11 nm, es decir, lejos de la resonancia 0_0^0 y en la resonancia 0_0^0 , respectivamente, que son más estrechas; y por otro las correspondientes al resto de longitudes de onda de excitación, situadas en las proximidades (hacia el rojo y el azul) de dicha resonancia, que son más anchas.

La contribución a la señal total de fotodisociación de CH_3I vibracionalmente excitado sigue un patrón similar al de la energía interna del CH_3 . Entre 204 nm y 201.75 nm, los perfiles de las TEDs del $\text{CH}_3(\nu=0)$ se desplazan ligeramente hacia energías mayores, a la vez que evolucionan gradualmente hacia una forma más simétrica respecto de $x=1$, debido a un ensanchamiento de la distribución hacia el lado derecho de la referencia $x=1$. A 201.75 nm se puede ver un hombro que disminuye significativamente entre 201.25 nm y 201.11 nm y que aumenta de nuevo a 200.25 nm. Las distribuciones de $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ presentan una correlación con la fotodisociación de CH_3I vibracionalmente excitado similar a la observada para el metilo. A 204 nm y 201.11 nm, lejos de y en la resonancia 0_0^0 , respectivamente, la práctica totalidad de la curva corresponde a fotodisociación de CH_3I en el estado vibracional fundamental, aumentando la contribución de "bandas calientes" (fotodisociación de CH_3I excitado vibracionalmente) en las proximidades hacia el rojo y hacia el azul de la resonancia 0_0^0 .

El fragmento $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ correlaciona con todo el espectro de estados vibracionales del co-fragmento CH_3 , pero en este trabajo estamos detectando únicamente aquellos fragmentos CH_3 formados sin excitación vibracional ($\nu=0$). En consecuencia, la parte no solapante de las distribuciones de energía cinética de ambos fragmentos corresponde a la formación de radicales metilo vibracionalmente excitados. Es sabido que en la disociación del CH_3I en el origen la banda B (transición 0_0^0), aproximadamente dos tercios de los fragmentos CH_3 se producen vibracionalmente excitados, principalmente en el modo paraguas ν_2 [103]. De la comparación de las TEDs de los dos fragmentos a 201.11 nm (véase la Figura 4.5) se deduce, en nuestro caso, una proporción ligeramente mayor de radicales metilo sin excitación vibracional. Particularmente relevante es el hecho de que la actividad vibracional del CH_3 aumenta

fuera del origen 0_0^0 de la banda B , en correlación con la participación de CH₃I vibracionalmente excitado en el proceso de disociación. Más adelante se analizará la repercusión que tienen estos resultados en el mecanismo de fotodisociación del CH₃I en el inicio de la banda B .

4.3.3. Distribuciones angulares y correlaciones vectoriales

Para un proceso de disociación molecular consecuencia de la absorción de un fotón y detección REMPI ($n+m$) de los fragmentos, la distribución angular de los fotofragmentos puede ser expresada por una expansión en polinomios de Legendre [3, 16, 18, 32]

$$I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_{i=0}^{2n+2} \beta_i P_i(\cos \theta) \quad (4.2)$$

donde θ es el ángulo formado por la dirección en la que los fotofragmentos son eyectados y la dirección de polarización del láser de fotólisis; σ es la sección eficaz de absorción; β_i denota los parámetros de anisotropía que reflejan la dinámica de disociación y la polarización de los fotofragmentos; P_i son los polinomios de Legendre de i -ésimo orden y n es el número de fotones de la etapa resonante del proceso REMPI. El término $i=0$ corresponde a la población de las especies estudiadas y dado que la configuración experimental no ha sido calibrada para intensidades totales, la expresión se normaliza a β_0 y el cociente resultante se trata como un parámetro de ajuste. Cuando se usan pulsos láser linealmente polarizados de bombeo y sonda, el experimento no es sensible a la orientación de los fotofragmentos [18] y, por tanto, el índice i de la suma toma sólo valores pares.

En aquellos casos en que los fotofragmentos no son susceptibles de presentar efectos de polarización, la ecuación (4.2) se puede truncar en $i=2$ y el coeficiente β_2 coincide con el parámetro anisotropía espacial β [16]. Tal es el caso del fotofragmento $I^*(^2P_{1/2})$, el cual, con un momento angular total $J=1/2$, no puede mostrar polarización angular (alineamiento u orientación) [3, 16, 18, 32].

La Figura 4.6 muestra las distribuciones angulares del fotofragmento $I^*(^2P_{1/2})$ obtenidas mediante integración radial de las imágenes presentadas en la Figura 4.4. Las distribuciones angulares han sido ajustadas a la ecuación (4.2) truncada en $i=2$, y los parámetros de anisotropía β obtenidos para cada energía de excitación se indican en cada panel de la figura.

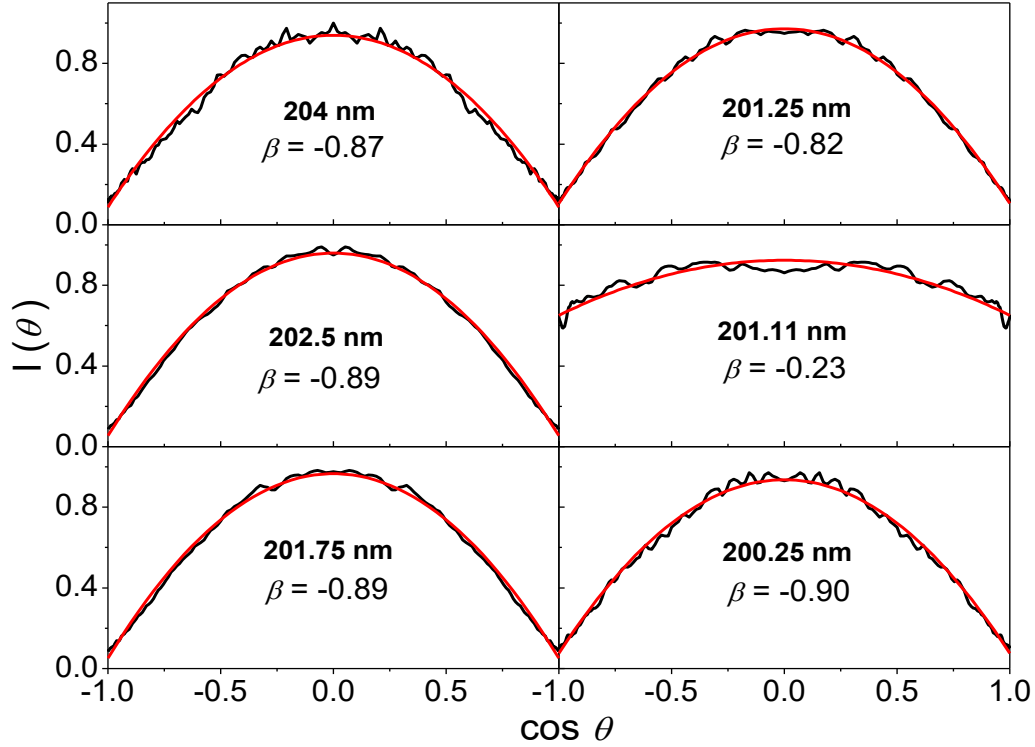


Figura 4.6: Distribuciones angulares de $I^*(^2P_{1/2})$ obtenidas por integración radial de las imágenes mostradas en la Figura 4.4. La curva roja representa el ajuste de los datos experimentales a la ecuación (4.2) truncada a $i=2$. La longitud de onda de excitación y el parámetro de anisotropía β obtenido en el ajuste aparecen indicados en cada panel.

En el caso de los fragmentos CH_3 , el momento angular de rotación no está acotado y puede aparecer orientado o alineado con respecto al momento dipolar de la transición μ y a la dirección de eyección v . Es en casos como éste en los que se pueden obtener las correlaciones vectoriales del proceso de fotodisociación cuantificadas por los momentos bipolares de Dixon $\beta_0^2(20)$, $\beta_0^0(22)$, $\beta_0^2(02)$ y $\beta_0^2(22)$, asociados al fotofragmento estudiado. Los momentos bipolares se pueden extraer, para cada una de las longitudes de onda de excitación estudiadas en este trabajo, del conjunto de imágenes de $\text{CH}_3(\nu=0)$ tomadas en las cuatro configuraciones de polarización de los láseres de bombeo y sonda.

En las Figuras 4.7 y 4.8 se muestran, como ejemplo, las imágenes medidas a 201.11 nm correspondientes al máximo de la transición vibrónica 0_0^0 y a 200.25 nm, situada hacia el azul de la misma, en las cuatro configuraciones de polarización. Aunque no se muestran por brevedad, se han llevado a cabo medidas similares a todas las longitudes de onda de excitación presentadas en el espectro de acción de la Figura 4.2.

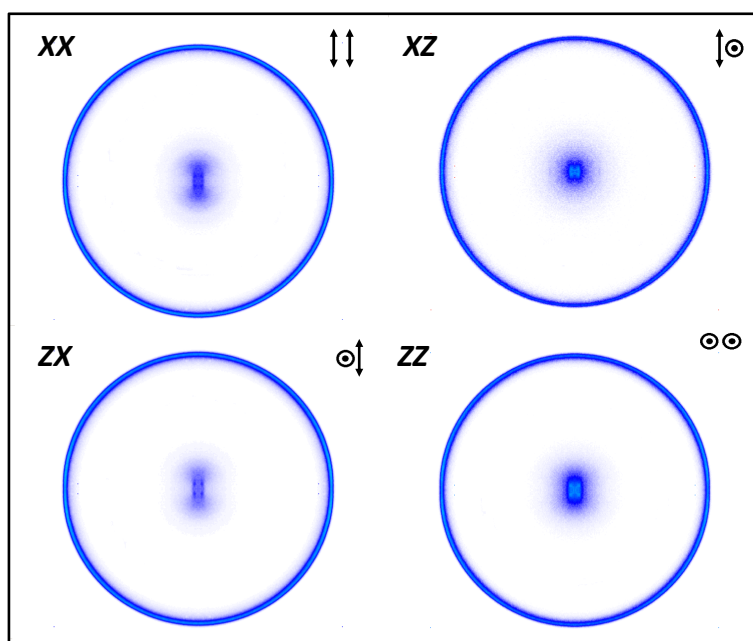


Figura 4.7: Imágenes correspondientes al fragmento $\text{CH}_3(\nu=0)$ producido en la fotodisociación del CH_3I a 201.11 nm medidas en las diferentes configuraciones de polarización de los láseres de bombeo y sonda, XX, XZ, ZX y ZZ. La polarización de los pulsos láser de bombeo y sonda se indica en la parte superior derecha de cada imagen. Una flecha representa polarización perpendicular al eje de propagación del haz molecular, Z, y un círculo con un punto en el centro representa polarización paralela respecto a dicho eje.

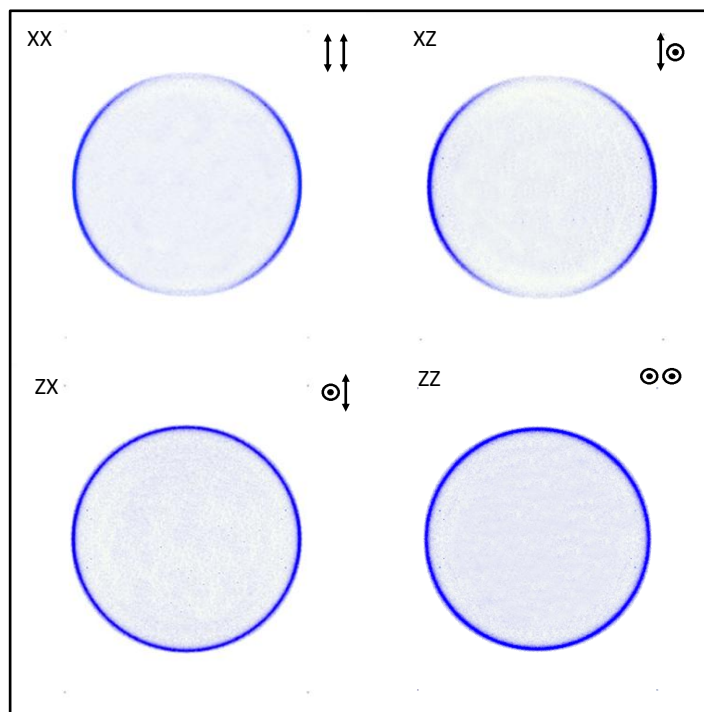


Figura 4.8: Imágenes correspondientes al fragmento $\text{CH}_3(\nu=0)$ producido en la fotodisociación del CH_3I a 200.25 nm medidos a las diferentes configuraciones de polarización de los láseres de bombeo y sonda, XX, XZ, ZX y ZZ. La polarización de los pulsos láser de bombeo y sonda se indica en la parte superior derecha de cada imagen. Una flecha representa polarización perpendicular al eje de propagación del haz molecular, Z, y un círculo con un punto en el centro representa polarización paralela respecto a dicho eje.

Las imágenes XX son las únicas que contienen toda la información relativa a la anisotropía de la disociación y a la orientación y/o alineamiento de los productos. En las imágenes XZ, el vector de polarización del láser de sonda se encuentra perpendicular al plano de detección y, por tanto, se pierde toda información relativa a los momentos angulares de los productos. Del mismo modo, las imágenes ZX han perdido la información relacionada con la anisotropía del proceso de disociación. Las imágenes ZZ no contienen información dinámica alguna y se utilizan como referencia para evitar errores sistemáticos, tales como la falta de homogeneidad del detector. Los parámetros β_i^{ZZ} distintos de cero extraídos de estas imágenes ZZ se toman como función instrumental.

En situaciones particulares, una inspección visual de las imágenes medidas en las diferentes geometrías de polarización proporciona información valiosa acerca de la polarización de los fotofragmentos. En el presente caso, por ejemplo, el hecho de que en la Figura 4.8 las imágenes XZ y ZZ no difieran de manera apreciable de las imágenes XX y ZX, respectivamente, indica que no se espera polarización significativa en el fragmento $\text{CH}_3(\nu = 0)$ a esta longitud de onda de excitación (fuera de resonancia con el máximo de la transición 0_0^0). Por el contrario, las imágenes mostradas en la Figura 4.7, correspondientes al centro de la transición 0_0^0 , indican un fuerte alineamiento rotacional del fragmento metilo a 201.11 nm.

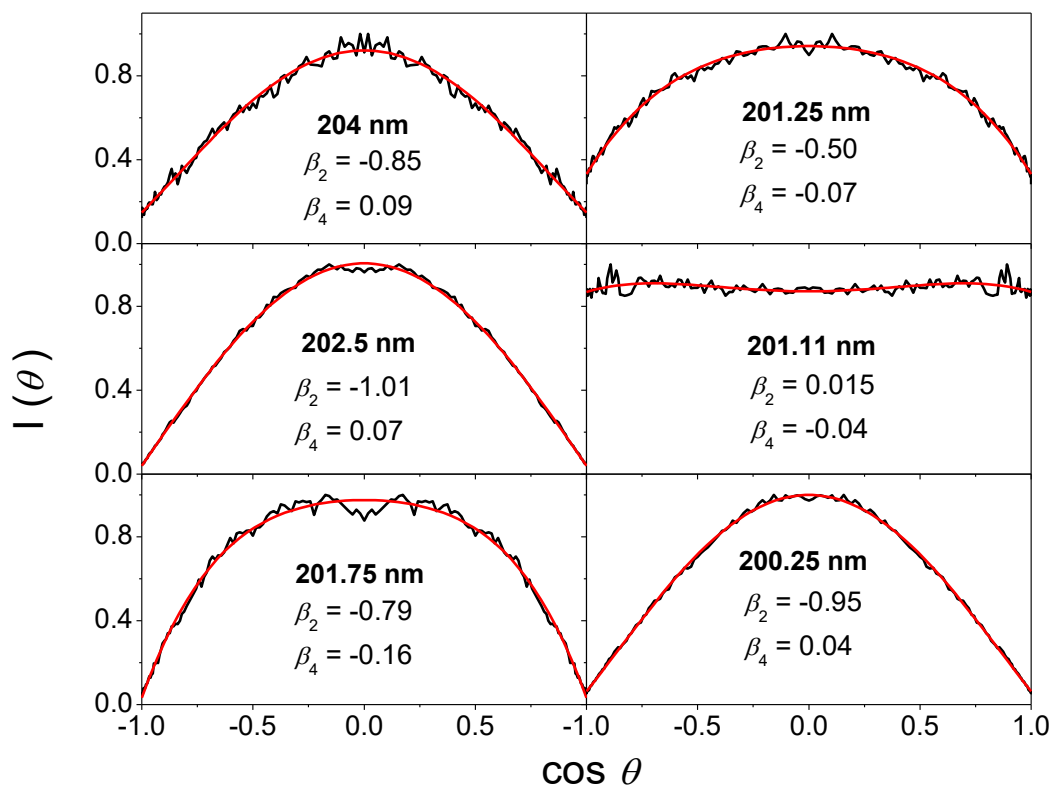


Figura 4.9: Distribuciones angulares del fragmento $\text{CH}_3(\nu=0)$ medidas a las diferentes longitudes de onda de excitación obtenidas por integración radial de las imágenes XX mostradas en la Figura 4.3. Las curvas rojas representan el ajuste de los datos experimentales a la ecuación (4.2). Los parámetros de anisotropía β_2 y β_4 obtenidos del ajuste están indicados en cada panel.

Mediante integración radial de las imágenes se obtienen las correspondientes distribuciones angulares, que ajustadas a la ecuación (4.2) resultan en un conjunto de parámetros de anisotropía β_i para cada una de las imágenes medidas. En la Figura 4.9 se representan las distribuciones angulares del $\text{CH}_3(\nu=0)$ obtenidas a partir de las imágenes XX de la Figura 4.3. Los ajustes a la ecuación (4.2) se muestran mediante trazo rojo. Para un esquema de detección REMPI ($2+m$) de CH_3 , como el utilizado en este trabajo, son necesarios tres coeficientes, β_2, β_4 y β_6 , para ajustar los datos experimentales. En este caso, sin embargo, se obtuvieron buenos ajustes en todos los casos con solo β_2 y β_4 (β_6 fue siempre ≈ 0). Los valores obtenidos se indican en cada panel de la Figura 4.9.

En el presente trabajo hemos seguido el formalismo desarrollado por North y colaboradores, que relaciona los parámetros de anisotropía fenomenológicos β_i con los momentos bipolares de Dixon para procesos de disociación a un fotón en los que la detección de los fragmentos se realiza mediante esquemas REMPI ($1+1'$) [1, 2]. En la ecuación (4.2) el sumatorio se extiende hasta $2n+2$, donde n es el número de fotones de la etapa resonante en la detección. El uso de luz linealmente polarizada implica, por otro lado, que sólo son observables los términos de índice par, por lo que para un esquema REMPI ($1+1'$) se tendrán dos términos ($i=2$ e $i=4$) únicamente. La polarización de los láseres reduce aún más el número de observables. Las imágenes XX son las únicas que recogen toda la información dinámica del proceso; las imágenes correspondientes a las configuraciones XZ y ZX pierden la información relativa a la detección y disociación, respectivamente, lo que implica que la ecuación (4.2) se trunca en $i=2$ en ambos casos. El número total de parámetros β_i se reduce, en consecuencia, a cuatro, como se requiere para determinar los cuatro momentos bipolares de segundo orden de Dixon en el límite semiclásico.

El esquema de detección REMPI ($2+1$) empleado en este trabajo para la detección del fragmento $\text{CH}_3(\nu=0)$ implica que el número de parámetros β_i aumenta a seis, ya que $n=2$. Los coeficientes β_4^{XZ} , β_6^{XZ} y β_6^{ZX} son idénticamente cero para un proceso de absorción a un fotón, independientemente del esquema REMPI empleado, pero β_6^{XX} y β_4^{ZX} toman, en principio, valores no nulos.

Como hemos comentado en el Capítulo 3, el formalismo desarrollado por North y colaboradores para un esquema de detección REMPI ($1+1'$) está limitado solo por el número de parámetros β_i distintos de cero y, por tanto, en algunos casos particulares, se puede aplicar a sistemas REMPI de orden más altos [110], como es el presente caso.

En fragmentos poliatómicos como el CH₃ es razonable esperar que los efectos de polarización de orden $i \geq 6$ sean mínimos. En consecuencia, las distribuciones obtenidas a partir de las imágenes XX se pueden ajustar normalmente con dos parámetros (β_2^{XX} y β_4^{XX}), mientras que las correspondientes a las imágenes ZX necesitan uno sólo (β_2^{ZX}). Si $\beta_6^{XX} \approx 0$ y $\beta_4^{ZX} \approx 0$, el número de parámetros β_i queda virtualmente reducido a cuatro, como se vio en la Sección 3.3.1. del Capítulo 3, lo que valida el uso del formalismo de North y colaboradores [1, 2] para detección REMPI (1+1') en el presente caso de detección REMPI (2+1) [110]. La ecuación (7) de la Refs. [1, 2] puede emplearse, por consiguiente, para calcular los correspondientes momentos bipolares $\beta_0^2(20)$, $\beta_0^2(22)$, $\beta_0^2(02)$ y $\beta_0^2(22)$ a partir de los cuatro parámetros β_i medidos experimentalmente (β_2^{XX} , β_4^{XX} , β_2^{ZX} y β_2^{ZX}).

$\lambda_{\text{exc}}/\text{nm}$	$\beta_0^2(20)$	$\beta_0^2(22)$	$\beta_0^2(02)$	$\beta_0^2(22)$
201.75	-0.39 ± 0.02	0.18 ± 0.03	-0.05 ± 0.07	0.09 ± 0.02
201.5	-0.41 ± 0.04	0.12 ± 0.02	-0.07 ± 0.05	0.04 ± 0.03
201.25	-0.22 ± 0.02	0.17 ± 0.04	-0.13 ± 0.04	-0.01 ± 0.01
201.11	-0.17 ± 0.04	0.11 ± 0.06	-0.08 ± 0.06	-0.07 ± 0.05
201	-0.38 ± 0.02	0.15 ± 0.02	-0.17 ± 0.04	-0.05 ± 0.05
200.9	-0.43 ± 0.01	0.20 ± 0.09	-0.23 ± 0.06	-0.08 ± 0.06
200.75	-0.43 ± 0.01	0.18 ± 0.02	-0.22 ± 0.03	-0.03 ± 0.03
200.25	-0.48 ± 0.05	0.18 ± 0.02	-0.05 ± 0.07	-0.09 ± 0.02

Tabla 4.1: Momentos bipolares de Dixon de segundo orden obtenidos del análisis de las imágenes de CH₃ ($\nu=0$) tomadas a las diferentes longitudes de onda de excitación estudiadas en este trabajo.

En los esquemas REMPI (2+1) empleados habitualmente en la detección del fragmento CH₃, la excitación resonante se produce en la rama Q de la transición 0_0^0 que está rotacionalmente congestionada, por lo que los observables medidos carecen de resolución rotacional. Los momentos bipolares obtenidos, que se recogen en la Tabla 4.1, corresponden, en consecuencia, a valores promediados en los dos números cuánticos rotacionales N y K . El factor de sensibilidad s_2 (denotado $h^{(2)}$ en la

Ref. [1]) para la detección de fragmentos $\text{CH}_3(\nu=0)$ ha sido previamente calculado (Sección 3.3.2 del Capítulo 3).

La Figura 4.10 representa la variación con la longitud de onda de excitación del parámetro de anisotropía β , extraído de las imágenes de $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ y de $\text{CH}_3(\nu=0)$ ($\beta \equiv 2\beta_0^2(20)$). Los momentos bipolares $\beta_0^0(22)$, $\beta_0^2(02)$ y $\beta_0^2(22)$ se representan en la Figura 4.11. En ambas figuras se ha superpuesto el espectro de acción del $\text{CH}_3(\nu=0)$ mostrado en la Figura 4.2 con objeto de facilitar la discusión posterior.

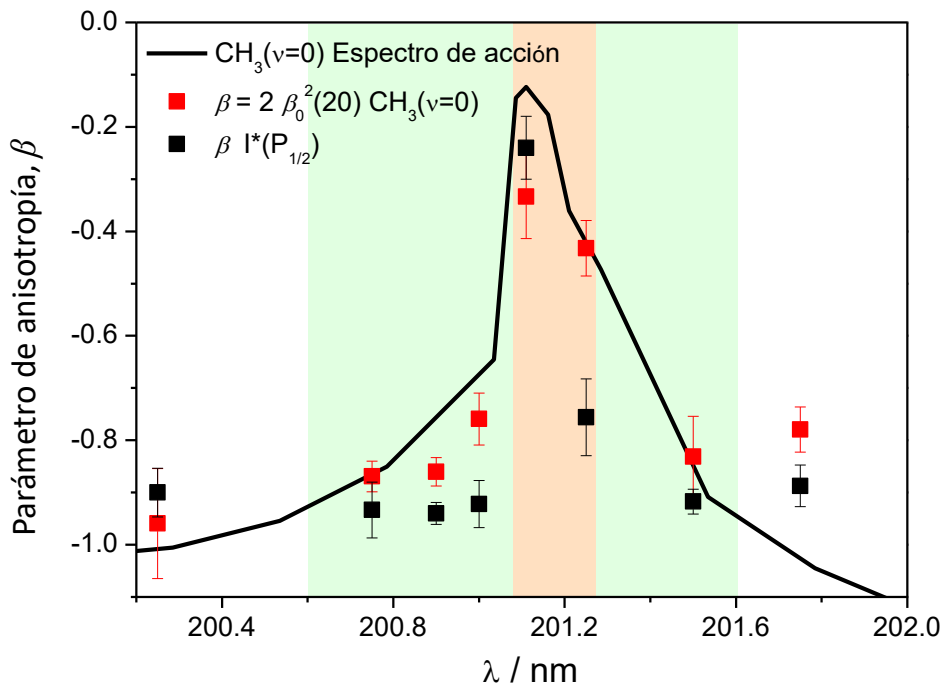


Figura 4.10: Variación del parámetro de anisotropía β con la longitud de onda de excitación. Los cuadrados negros y rojos indican los valores obtenidos a partir de las imágenes de $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ y $\text{CH}_3(\nu=0)$, respectivamente. En trazo negro se representa el espectro de acción del $\text{CH}_3(\nu=0)$ mostrado en la Figura 4.2. La escala vertical corresponde al parámetro de anisotropía, mientras que el espectro de acción ha sido reescalado en unidades arbitrarias. Las franjas de color naranja y verde representan las zonas en la resonancia de la transición vibrónica 0_0^0 a 201.11 nm y ligeramente fuera de la resonancia, respectivamente.

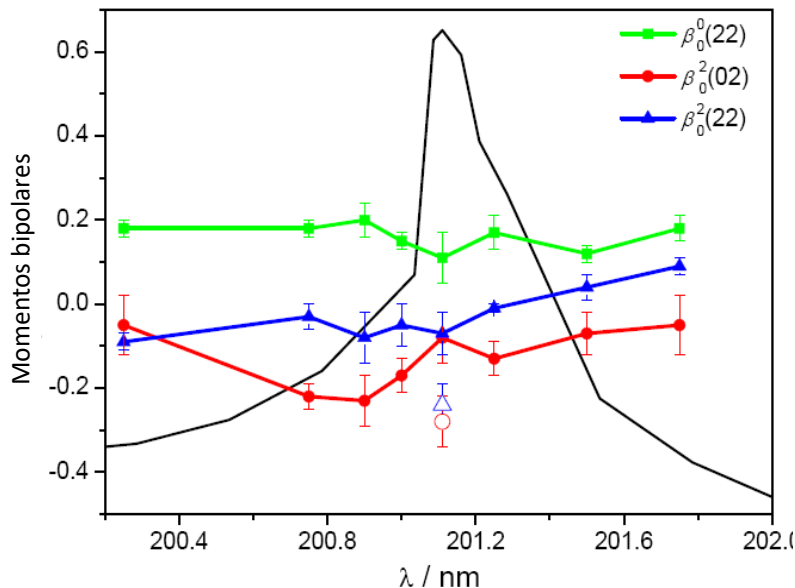


Figura 4.11: Variación de los momentos bipolares de Dixon, $\beta_0^0(22)$, $\beta_0^2(02)$ y $\beta_0^2(22)$, con la longitud de onda de excitación, extraídos de las imágenes del fragmento CH₃($\nu=0$). En trazo negro se representa el espectro de acción del CH₃($\nu=0$) mostrado en la Figura 4.2. Los símbolos sin relleno corresponden a los momentos bipolares una vez aplicado el factor de despolarización (véase el texto para más detalles). La escala del eje vertical corresponde a los momentos bipolares, mientras que el espectro de acción ha sido reescalado en unidades arbitrarias.

4.4. Discusión

Una primera e inesperada característica observada en el espectro de acción del fragmento CH₃($\nu=0$) representado en la Figura 4.2, es la señal débil sin estructura que se extiende aproximadamente desde 214 nm hasta el inicio de la banda B, a 202 nm. En el espectro de absorción del CH₃I en fase gaseosa medido, por ejemplo, por Baronavski y Owruisky [100], aparecen varios picos asociados a transiciones vibrónicas de CH₃I vibracionalmente excitado (en concreto las transiciones 3_1^0 y 2_1^0). Tales contribuciones (denominadas habitualmente "bandas calientes") aparecen a longitudes de onda mayores que la correspondiente al origen de la banda B. La falta de estructura de la señal débil observada indica, sin embargo, que nos encontramos ante un proceso de fotodisociación rápido en un estado electrónico de carácter repulsivo. El anillo altamente anisotrópico observado tanto en las imágenes de CH₃($\nu=0$) como las de I*($^2P_{1/2}$) medidas a 204 nm (véanse las Figuras 4.3 y 4.4), longitud de onda de excitación considerablemente mayor que la correspondiente a la aparición del origen de la banda B, corrobora esta suposición. Dichos anillos, además, no des-

aparecen completamente al aumentar la longitud de onda de excitación por encima de 214 nm (imágenes no mostradas) aunque cada vez son más débiles.

Según los cálculos *ab initio* de Alekseyev y colaboradores [102, 111], entre 225 y 200 nm la excitación al estado ${}^3A_1(E)$ es la única transición desde el estado fundamental dentro de la región Franck-Condon permitida por las reglas de selección de dipolo eléctrico [99]. Pese a que se le atribuye una contribución insignificante al espectro global de absorción de la banda *A*, la transición ${}^3A_1(E) \leftarrow \tilde{X}({}^1A_1)$ cumple, sin embargo, con los requisitos experimentales detallados en este trabajo: posee carácter perpendicular y correlaciona con los fragmentos $I^*({}^2P_{1/2})$ y $\text{CH}_3(\nu=0)$. La participación del estado ${}^3A_1(E)$ en la fotodinámica del CH_3I no es nueva, siendo el principal responsable de la predisiociación electrónica que tiene lugar tras la excitación al estado Rydberg enlazante 3R_1 , al menos en sus tres primeros niveles vibracionales, $\nu=0$, $\nu_2=1$ y $\nu_3=1$ [100, 102, 103, 107]. La única evidencia de disociación repulsiva en la región de la banda *B* del CH_3I , ha sido obtenida por Gitzinger y colaboradores empleando pulsos láser de femtosegundos [107], pero únicamente después de excitar la transición vibrónica débil 3_0^1 .

Las anisotropías de las imágenes mostradas en las Figuras 4.3, 4.4, 4.7 y 4.8 proporcionan información valiosa acerca de los pasos de absorción y disociación. La anisotropía del proceso de disociación se puede extraer de manera directa de las distribuciones angulares del producto $I^*({}^2P_{1/2})$, que no muestra polarización en el momento angular. Se puede observar que existe una diferencia abrupta entre el valor encontrado en el máximo de la transición 0_0^0 ($\beta=-0.23$) y los valores correspondientes a longitudes de onda de excitación a ambos lados del máximo ($\beta \approx -0.85$).

La simetría de los estados fundamental $\tilde{X}({}^1A_1)$ y Rydberg 3R_1 del CH_3I implica que la transición entre ambos debe tener carácter perpendicular. La diferencia entre el valor límite $\beta=-1$ esperado para una transición perpendicular y el observado en el máximo de la transición 0_0^0 a 201.11 nm, $\beta=-0.23$, implica claramente una ruptura del límite de velocidad axial (ARL, del inglés, *Axial Recoil Limit*).

Cuando la disociación ocurre en una escala temporal mucho más rápida que el periodo de rotación de la molécula, el fragmento es eyectado en la dirección del enlace que se fragmenta. Una situación como la descrita, corresponde normalmente a una disociación a través de una superficie de energía potencial repulsiva, donde el exceso de energía es canalizado preferentemente como energía traslacional del fragmento. En consecuencia, los momentos bipolares indicarían una alta correlación, en el sistema molecular, entre el momento dipolar de la transición y la dirección en la que los fragmentos son eyectados. Por el contrario, una correlación vectorial $\mu - v$ baja caracteriza dinámicas de predisiociación electrónica, donde el lapso de tiempo

entre la excitación y la disociación está gobernado por el acoplamiento entre el estado electrónico enlazante y el disociativo [103, 107]. El efecto del movimiento de rotación de la molécula excitada durante el proceso de disociación en la distribución angular del fotofragmento ha sido ampliamente estudiado [29, 38], y puede estar relacionado con los valores correspondientes al ARL a través de un factor de despolarización [29]. En el límite de tiempo de vida largo, en el que la influencia del proceso de disociación sobre los fragmentos se ha completado, los modelos teóricos predicen una reducción del parámetro β a 1/5 del valor original (valor ARL) [29], lo que en principio concuerda con los resultados presentados en este trabajo. La comparación con los modelos teóricos —que han sido desarrollados únicamente para moléculas diatómicas y tromposimétricas— tiene que realizarse, no obstante, con precaución. Como veremos en el Capítulo siguiente, si se aplica el factor de 1/5 al valor de β obtenido a 193 nm se obtiene un valor para el ARL fuera de los valores permitidos.

En la Figura 4.10, se comparan los parámetros de anisotropía β obtenidos directamente de las imágenes de I*(²P_{1/2}) con los extraídos de las imágenes CH₃($\nu=0$) a través del momento bipolar $\beta_0^2(20)$. Los valores presentados para los dos conjuntos de datos concuerdan razonablemente, aunque los parámetros β asociados al CH₃($\nu=0$) son, en general, algo mayores que los parámetros β correspondientes al fragmento I*(²P_{1/2}) en todas las longitudes de onda de excitación estudiadas, con la excepción de 201.11 nm, el máximo de la transición vibrónica 0₀⁰.

Varias posibilidades podrían estar detrás de estas discrepancias. En primer lugar, es importante señalar que el producto I*(²P_{1/2}) correlaciona con todos los cofragmentos CH₃(ν) formados, mientras que en este trabajo sólo se han detectado los fragmentos CH₃($\nu=0$) en el estado vibracional fundamental. Puesto que el CH₃ se produce con excitación vibracional significativa, en particular en los modos vibracionales ν_1 (tensión simétrica C–H) y ν_2 (flexión tipo paraguas) [103], las diferencias entre los valores observados pueden indicar una anisotropía dependiente del estado vibracional. En concreto, los fragmentos CH₃ vibracionalmente excitados (no detectados) se producirían en un proceso más anisotrópico, es decir, con valores de β más cercanos al límite -1, que los fragmentos CH₃($\nu=0$). En el máximo de absorción 0₀⁰ a 201.11 nm es de esperar el efecto contrario, ya que se obtienen valores de -0.23 y -0.34 para I*(²P_{1/2}) y CH₃($\nu=0$), respectivamente. Teniendo en cuenta ambos valores de β , se deduce un factor de despolarización promedio de 0.29±0.06.

La Figura 4.10 permite acotar la región espectral donde se produce excitación pura al origen de la banda B (transición 0₀⁰) y la predisociación electrónica es el mecanismo dominante de la fotodisociación (que se muestra como un área sombreada de color naranja). Fuera de esta zona, el parámetro de anisotropía β toma

valores cercanos al correspondiente a una transición perpendicular pura ($\beta = -1$), siendo consistente con un proceso de fotodisociación rápida, que puede tener lugar únicamente después de un proceso de excitación directa a una superficie de energía potencial puramente repulsiva: el estado ${}^3A_1(E)$ de la banda *A*. Este resultado es particularmente singular, ya que implica que sólo en un rango estrecho de longitudes de onda de excitación, la excitación dominante en las proximidades de 201.11 nm se produce al nivel vibracional $\nu=0$ del estado Rydberg 3R_1 de la banda *B* y que únicamente un análisis estereodinámico ha permitido llegar a esta conclusión.

En una serie de trabajos publicados en la literatura [103, 107] llevados a cabo con pulsos láser de femtosegundos, se determinaron las escalas temporales de la fotodisociación en los primeros niveles vibracionales de la banda *B*, habiéndose encontrado un tiempo de vida de 1.52 ± 0.05 ps para el nivel vibracional predisociativo $\nu=0$ del estado Rydberg 3R_1 , estudiado en este trabajo [103, 107]. De particular relevancia para el presente trabajo resulta la Figura 2a de la Ref. [103], donde se representa la evolución del parámetro de anisotropía β extraído de las imágenes VMI del fragmento $I^*({}^2P_{1/2})$ en función del retraso temporal entre los pulsos láser de bombeo y sonda. El valor de $\beta \approx -1$ obtenido para tiempos cortos evoluciona hacia un valor asintótico de $\beta = -0.5$, proporcionando un factor de despolarización de 0.5.

Un aspecto crucial del presente trabajo es el descubrimiento de que la absorción al estado vibracional $\nu=0$ del estado Rydberg 3R_1 enlazante y al estado repulsivo ${}^3A_1(E)$ compiten en la región de longitudes de onda de excitación en torno al máximo a 201.11 nm. Se podría argumentar que la absorción al estado Rydberg enlazante es abrumadoramente más significativa que la absorción débil al estado ${}^3A_1(E)$. Por el contrario, el sustancial ensanchamiento del espectro de acción del $\text{CH}_3(\nu=0)$ en torno a la transición 0_0^0 y el salto en los parámetros de anisotropía desde -0.23 , correspondiente al máximo, a ≈ -0.85 en las proximidades del máximo, indica que la absorción a ambos estados electrónicos se produce a escalas comparables, al menos en lo que a la producción de radicales metilo en el estado vibracional fundamental se refiere. El peso exacto de cada contribución en función de la longitud de onda de excitación no se puede determinar fácilmente, pero el valor de β dado en este trabajo a 201.11 nm, puede ser considerado el valor real de la anisotropía de la predisociación del origen de la banda *B*.

Los valores del parámetro de anisotropía obtenidos en los presentes experimentos con láseres de nanosegundos pueden compararse con los valores asintóticos de β de los experimentos con láseres de femtosegundos, si se tiene en cuenta la diferencia de anchura de banda espectral de los pulsos láser empleados en ambos experimentos. El gran ancho de banda inherente a los pulsos láser de femtosegundos (reflejada con un área sombreada de color verde de 1 nm de anchura en la Figura 4.10, valor tomado

de la Ref. [103]), implica que, con una anisotropía β cercana al valor límite -1 , la contribución del estado ${}^3A_1(E)$ debe ser suficiente como para reducir el valor promedio de la anisotropía asintótica en los experimentos de femtosegundos. Teniendo en cuenta estas consideraciones, llegamos a la conclusión de que el factor de despolarización de 0.29 ± 0.06 estimado en este trabajo constituye una mejor aproximación al valor real que el publicado con anterioridad en la literatura basado en experimentos con láseres de femtosegundos [103].

En la Figura 4.11 se representan los momentos bipolares $\beta_0^0(22)$, $\beta_0^2(02)$ y $\beta_0^2(22)$ en función de la longitud de onda de excitación. Desde una perspectiva semiclásica, los momentos bipolares $\beta_0^2(20)$, $\beta_0^0(22)$ y $\beta_0^2(02)$ se pueden interpretar como los valores esperados del segundo polinomio de Legendre, $\langle P_2(\cos \theta) \rangle$, cuyo argumento θ es el ángulo formado por los dos vectores pertinentes en cada caso. Cada uno de ellos puede tomar cualquier valor acotado entre -0.5 (vectores ortogonales) y $+1$ (vectores paralelos). Los valores presentados en la Figura 4.11 indican que en la fotodisociación del CH₃I producida por excitación directa al estado ${}^3A_1(E)$, los efectos de polarización son moderados, en concordancia con el análisis visual discutido en la sección anterior. Los valores pequeños positivos de $\beta_0^0(22)$ y negativos de $\beta_0^2(02)$ indican que el momento angular de rotación del CH₃ muestra una ligera tendencia a situarse paralelamente a la dirección con la que los fragmentos son eyectados, y perpendicularmente al momento dipolar de la transición. La triple correlación vectorial $\beta_0^2(22)$ confirma las dos primeras correlaciones. En la región espectral correspondiente al máximo de la transición 0_0^0 de la banda *B* (zona sombreada de color naranja en la Figura 4.10), las correlaciones vectoriales son similares, en principio, a las obtenidas para el estado ${}^3A_1(E)$, aunque habría que aplicar el factor de despolarización a dichos valores.

El hecho de obtener correlaciones vectoriales débiles, que se reflejan en momentos bipolares lejos de los valores límite, se asocia generalmente a una actividad vibracional y rotacional de la molécula original significativa, tanto en coordenadas fuera del plano como en el plano. La disociación a través de un estado puramente repulsivo es más rápida que el período de rotación de la molécula padre y, en consecuencia, cualquier efecto de polarización de los fotofragmentos que aparezca en procesos de este tipo debe estar originado por la geometría inicial de la molécula padre.

Por otro lado, el movimiento térmico en el estado electrónico fundamental de la molécula padre podría conducir a una ruptura de la aproximación de dirección única de velocidades (URD, del inglés *Unique Recoil Direction*), que es una extensión de la aproximación ARL [23, 28]. Según la URD, la velocidad del fotofragmento v surge de una geometría determinada de la molécula padre. Este sería el caso de las moléculas diatómicas, donde el movimiento de vibración se produce a lo largo del eje

molecular y, por tanto, de la dirección de eyección de los fragmentos. Sin embargo, en moléculas poliatómicas, el movimiento de vibración no es, en general, paralelo a la dirección de eyección de los fragmentos, haciendo que el momento dipolar de transición μ no tenga una distribución unívoca en el sistema de referencia molecular. La ruptura de la URD implica, en consecuencia, que un cierto μ correlacione con diferentes configuraciones $d-v$, donde d es el momento dipolar de la molécula. Dado que la probabilidad de transición depende del producto escalar entre la dirección de polarización del láser de fotólisis y el momento dipolar de transición, para una μ dada, todas las posibles configuraciones se excitarán con la misma probabilidad.

De acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 4.10, la fotodisociación del CH_3I en el estado ${}^3A_1(E)$ se caracteriza por una fuerte correlación $\mu-v$, lo que indica que el momento dipolar de transición permanece perpendicular al plano de la disociación. Las débiles correlaciones $v-J$ y $\mu-J$ indican, además, una distribución aleatoria del momento angular rotacional del CH_3 . La combinación de ambos efectos sugiere una contribución preferencial al proceso de absorción en el plano, en detrimento de los modos de vibración fuera del plano.

La actividad vibracional en el punto cero de la molécula padre podría ser suficiente para romper la aproximación URD y, en este caso particular que estamos estudiando, la actividad vibracional de la molécula padre queda confirmada por la contribución no despreciable de bandas calientes al proceso de absorción, como se muestra en la Figura 4.5. Según el análisis de la energía interna del CH_3 llevado a cabo en la Sección anterior, la contribución de la molécula padre vibracionalmente excitada aumenta en las proximidades de la transición 0_0^0 , pero disminuye a la longitud de onda de resonancia de transición exacta. Este resultado sugiere que las vibraciones en el plano de la molécula padre actúan como modos promotores, incrementando la probabilidad de transición (factores Franck-Condon) a través del acoplamiento vibracional entre los estados 3A_1 y 3R_1 en la intersección cónica.

El hecho de que las intersecciones cónicas condicionen las dinámicas de disociación más allá de la región de acoplamiento es bien conocido. En el caso de la banda A , la actividad vibracional de la molécula padre CH_3I aumenta la probabilidad de transición entre 305 y 333.5 nm [6]. En concreto, actúan de modos promotores el modo ν_3 de tensión del enlace C-I (véase la Figura 3 en la Ref. [6]), además del modo ν_6 y otras vibraciones de simetría e que permiten el cambio de geometría C_{3v} a C_s y, por tanto, la intersección cónica 1Q_1 - 3Q_0 [4, 6].

En el máximo de absorción de la transición 0_0^0 de la banda B la situación es diferente. El gran momento dipolar de transición hace innecesaria cualquier promoción de modos vibracionales por parte de la molécula padre, por lo que la contribución

del CH₃I vibracionalmente excitado y, en consecuencia, la actividad vibracional del fragmento CH₃, disminuye. Los correspondientes momentos bipolares difieren también de los obtenidos a partir de la excitación directa al estado repulsivo ${}^3A_1(E)$. En la Figura 4.11 se incluyen los momentos bipolares $\beta_0^2(02)$ y $\beta_0^2(22)$ corregidos, eliminando el efecto de despolarización, aplicando las ecuaciones dadas en la Ref. [29] (el parámetro $\beta_0^0(22)$ no se ve afectado por la despolarización rotacional acorde con la Ref. [29]). Como puede verse, los momentos bipolares en ausencia de rotación están más cerca de los valores límite, lo que indica correlaciones $\mu - J$ significativas, producidas por torsiones a lo largo de la coordenada C-I. El estado repulsivo ${}^3A_1(E)$ cruza el nivel vibracional fundamental $\nu=0$ del estado Rydberg 3R_1 cerca de la geometría de equilibrio, donde la función de onda 0_0^0 muestra el máximo de densidad de probabilidad. Puesto que la transición desde el estado fundamental al estado Rydberg 3R_1 no implica un cambio substancial en la geometría del CH₃I [102], no hay energía disponible que se transfiera a los grados de libertad internos de los fotofragmentos. De hecho, como se describió anteriormente, el CH₃ posee menos energía interna a 201.11 nm que a las otras longitudes de onda de excitación estudiadas.

4.5. Conclusiones

La técnica de tomografía de velocidades con imágenes de iones se ha aplicado para obtener información estereodinámica de la fotodisociación del yoduro de metilo a diferentes longitudes de onda de excitación en el inicio de la segunda banda de absorción, la banda *B*. El análisis estereodinámico de las imágenes de los fotofragmentos CH₃($\nu=0$) y I*(${}^2P_{1/2}$), en términos de los momentos bipolares semiclásicos de Dixon, revela una fuerte competencia entre la fotodisociación directa desde el estado repulsivo ${}^3A_1(E)$ de la banda *A* y la predisiociación electrónica desde el nivel vibracional fundamental del estado Rydberg 3R_1 de la banda *B*.

Los datos estereodinámicos proporcionan un valor preciso para el origen de la transición 0_0^0 de la banda *B* a 201.11 ± 0.12 nm y un factor de despolarización debido a la rotación de la molécula padre de 0.29 ± 0.06 .

El análisis de los momentos bipolares de Dixon $\beta_0^0(22)$, $\beta_0^2(02)$ y $\beta_0^2(22)$, proporciona información detallada sobre el proceso de absorción y la etapa de disociación. El acoplamiento vibracional con el estado Rydberg enlazante 3R_1 produce un incremento de la probabilidad de transición al estado ${}^3A_1(E)$ de la banda *A*.

Capítulo 5

Estereodinámica de la fotodisociación de yoduro de metilo (CH_3I) a 193 nm

En este Capítulo se presentan los resultados más relevantes obtenidos en este trabajo de Tesis Doctoral sobre la fotodisociación de yoduro de metilo (CH_3I) a la longitud de onda de 193 nm. Para llevar a cabo el estudio se han medido imágenes de los fragmentos $\text{I}(^2P_{3/2})$, $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ y $\text{CH}_3(\nu=0)$ producidos en el proceso de fotodisociación. Como se ha visto en los Capítulos anteriores, la fortaleza de la combinación de las técnicas de tomografía de velocidades con imágenes de iones y REMPI aplicadas a la detección de los fotofragmentos, radica en su capacidad de proporcionar de manera simultánea información específica y detallada sobre la energética y la estereodinámica del proceso de fotodisociación.

En este capítulo se han determinado los momentos bipolares de segundo orden de Dixon para el fragmento $\text{CH}_3(\nu)$ en varios estados vibracionales, que, junto con los resultados presentados en el Capítulo 4 para la fotodisociación en el origen banda *B* y los publicados sobre la fotodisociación en la banda *A*, nos han permitido obtener un panorama general sobre la estereodinámica de la fotodisociación del CH_3I en función de diferentes aspectos, tales como la ruptura de la aproximación URD (del inglés, *Unique Recoil Direction*) – aproximación que considera la existencia de una correspondencia biunívoca entre la dirección con la que los fragmentos salen despedidos del proceso y la configuración de la molécula excitada – los cruces no adiabáticos y la pérdida de polarización inducida por la rotación de la molécula padre.

El conjunto de resultados para la disociación del yoduro de metilo a 193 nm se complementa con medidas del *ratio* de intensidades asociadas a los fragmentos I(²P_{3/2}) y I*(²P_{1/2}), que confirman el cruce no-adiabático entre el estado Rydberg ³R₁ de la banda *B* con el estado repulsivo ¹Q₁ de la banda *A*, que fue observado y caracterizado inicialmente para la transición vibrónica 3₀¹ [4]. La detección directa de yodo atómico en su estado fundamental, I(²P_{3/2}), por otro lado, indica que éste se produce principalmente en correlación con radicales metilo altamente excitados, confirmando los resultados más recientes publicados por Xu y Pratt [5].

5.1. Introducción

Las distribuciones angulares extraídas de las imágenes de tomografía de velocidades con imágenes de iones se ajustan de manera natural a una expansión de polinomios de Legendre [3, 16, 18, 32]:

$$I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_{i=0}^{2n+2} \beta_i P_i(\cos \theta) \quad (5.1)$$

donde θ es el ángulo formado por la dirección en la que los fotofragmentos son eyectados y la dirección de polarización del láser de fotólisis; σ es la sección eficaz de absorción; β_i denota los parámetros de anisotropía que reflejan la dinámica de disociación y la polarización de los fotofragmentos; P_i son los polinomios de Legendre de i -ésimo orden y n es el número de fotones de la etapa resonante del proceso REMPI. El término $i=0$ corresponde a la población de las especies estudiadas y dado que la configuración experimental no ha sido calibrada para intensidades totales, la expresión se normaliza a β_0 y el cociente resultante se trata como un parámetro de ajuste.

Como resultado de las fuerzas y pares de torsión que se ejercen sobre la molécula padre durante el proceso de disociación, los fragmentos pueden presentar un momento angular total, J , alineado u orientado según una dirección espacial preferente, efecto conocido como polarización de los fotofragmentos. La dirección en la que los fragmentos son eyectados en el proceso de disociación, v , y la dirección del momento dipolar de transición, μ , constituyen las referencias naturales para la polarización de los fotofragmentos en el sistema de referencia del laboratorio. En aquellos casos en los que el momento angular de los fotofragmentos está dominado por la rotación de los mismos y, en consecuencia, J toma valores altos, los momentos bipolares de Dixon $\beta_Q^K(k_1 k_2)$ [3] cuantifican de forma natural tales correlaciones vectoriales, en lo que se conoce como descripción semiclásica.

El uso de radiación linealmente polarizada limita la sensibilidad del experimento a la detección de efectos de alineamiento, que son los procesos predominantes en fragmentos poliatómicos [18]. Para detectar efectos de orientación es necesario el uso de radiación circularmente polarizada. En el caso general – orientación y alineamiento – el índice K en los momentos bipolares y el índice i en la ecuación (5.1) puede tomar valores pares o impares, mientras que los efectos de alineamiento están comprendidos únicamente en los términos pares. Los momentos bipolares $\beta_0^2(20)$, $\beta_0^0(22)$ y $\beta_0^2(02)$ representan, respectivamente, las correlaciones de alineamiento de primer orden $\mu - v$, $v - J$ y $\mu - J$, mientras que el momento $\beta_0^2(22)$ representa la triple correlación $\mu - J - v$. Los términos de orden superior se obtienen para valores de $K \geq 2$ [3].

Con la excepción de la anisotropía del proceso en sí, las correlaciones vectoriales en la fotodisociación del CH_3I aparecen escasamente mencionadas en la literatura. Una de las principales razones de esta ausencia es la baja sensibilidad de la técnica REMPI a los efectos de polarización en el radical metilo. Los fragmentos CH_3 neutros se detectan de manera eficiente mediante un proceso de absorción de dos fotones a través de la rama Q de las transiciones a los estados Rydberg $3p_z$ y $4p_z$, en la que no es posible resolver los estados rotacionales individualmente debido a su congestión espectral. Y más limitante aún, las expresiones analíticas de los factores de fuerza de línea P_k publicados en la literatura no son válidas para transiciones con $\Delta J=0$ detectadas con luz linealmente polarizada [28, 82, 110].

Los espectros resueltos en rotación de los radicales CH_3 y CD_3 producidos en la fotodisociación del CH_3I y del CD_3I a 266 nm, respectivamente, han sido medidos a través de diferentes transiciones REMPI (2+1) por Loo y colaboradores utilizando técnicas de espectrometría de masas por tiempo de vuelo (TOFMS, del inglés, *Time-Of-Flight Mass Spectrometry*) [112]. Las distribuciones de población rotacional indicaron que el momento angular total de los fragmentos CH_3 y CD_3 , N , se alinea perpendicularmente al eje C_3 ($K=0$).

El primer análisis cuantitativo del alineamiento rotacional del fragmento metilo fue llevado a cabo por Janssen y colaboradores, aunque restringido a la molécula CD_3I [104]. Usando la técnica de imágenes de iones, los autores describieron el alineamiento rotacional del CD_3 en términos de un modelo de disociación axial impulsivo, donde el producto CD_3 presenta una tendencia a heredar el número cuántico K de la molécula padre [104]. Kim y colaboradores determinaron una correlación de segundo orden con $\Delta K=\pm 3$, además de la tendencia principal $\Delta K=0$ [105]. En cuanto al CH_3I , existe hasta la fecha un único trabajo sobre las correlaciones vectoriales en la banda A [90] en el que, a semejanza de las publicaciones anteriores, el análisis se limita a la excitación en el centro de la banda de absorción. En dicho

trabajo, a partir de los perfiles de tiempo de vuelo obtenidos por TOFMS medidos a diferentes geometrías de polarización de los láseres para el CH₃I y el CD₃I, se determinaron los parámetros de polarización A_0^k y los momentos bipolares de Dixon.

En el Capítulo 4 del presente trabajo de Tesis Doctoral, la estereodinámica de la fotodisociación del CH₃I, tanto en el origen de la banda *B* (transición vibrónica 0_0^0), como en la excitación directa al estado repulsivo $^3A_1(E)$ de la banda *A*, en la misma región energética, se ha descrito mediante los cuatro momentos bipolares de Dixon de orden $K=2$, y los valores de éstos se interpretaron en términos de los acoplamientos vibracionales que tienen lugar en el proceso de absorción [113].

A diferencia del resto de correlaciones vectoriales, el estudio del parámetro de anisotropía de la disociación, β , ha recibido un tratamiento adecuado en la literatura, en particular para la fotodisociación del CH₃I en la banda *A*, debido a la necesidad de determinar la contribución relativa de las transiciones involucradas. La primera banda de absorción del CH₃I consiste en un continuo uniforme que se extiende desde 210 hasta 350 nm, con un máximo de absorción situado alrededor de 260 nm [96]. Existen tres estados accesibles a través de transiciones dipolares permitidas desde el estado fundamental: los estados 3Q_1 y 1Q_1 (en notación de Mulliken) [98], a través de transiciones perpendiculares débiles, y el estado 3Q_0 a través de una transición paralela intensa [97]. El estado 3Q_0 correlaciona adiabáticamente con los productos CH₃(\tilde{X}^2A_2)+I*($^2P_{1/2}$), mientras que los estados 3Q_1 y 1Q_1 correlacionan con CH₃(\tilde{X}^2A_2)+I($^2P_{3/2}$). En el resto del Capítulo se empleará la notación I* e I para denotar I*($^2P_{1/2}$) y I($^2P_{3/2}$), respectivamente, y CH₃ para denotar CH₃(\tilde{X}^2A_2).

Debido al alineamiento rotacional inherente al fragmento CH₃, los valores de β publicados en la literatura, han sido medidos tradicionalmente a partir de los datos de I* [10]. El único análisis de la anisotropía de la disociación del CH₃I en la banda *A* realizado a partir de las distribuciones angulares del CH₃ ha sido llevado a cabo en nuestro grupo de investigación [4, 6]. Los valores de los parámetros β_2 , β_4 y β_6 obtenidos a partir de la ecuación (5.1) muestran una dependencia de la anisotropía que varía con la longitud de onda, aunque no se pudieron proporcionar valores exactos de β [4, 6]. A pesar de las limitaciones mencionadas, tal enfoque ha sido ampliamente empleado en la literatura para haluros de metilo [114, 115].

El parámetro de anisotropía asociado a la fotodisociación del CH₃I en la banda *B* ha recibido mucha menos atención, ya que implica, en principio, una transición a un único estado electrónico. Sin embargo, el rendimiento cuántico para la formación de átomos de yodo, Φ , definido como $\Phi=[I]/([I^*]+[I])$, sí ha recibido una atención considerable, especialmente a 193 nm. La banda *B* cubre el intervalo espectral que

abarca desde 190 hasta 205 nm y, en contraposición con la banda *A*, que está compuesta por estados de valencia puramente disociativos, la banda *B* exhibe una clara estructura vibracional debido a la naturaleza enlazante del estado de Rydberg que la compone [100]. La fotodisociación del CH₃I desde las tres primeras transiciones vibrónicas desde el estado fundamental, 0_0^0 , 2_0^1 y 3_0^1 , han sido estudiadas por medio de las técnicas de cartografía y tomografía de velocidades con imágenes de iones empleando pulsos láser de femtosegundos [103, 107] y nanosegundos [4]. En estos trabajos, se comprobó que para los dos primeros tránsitos vibrónicos, 0_0^0 y 2_0^1 , se produce predisociación a través del estado $^3A_1(E)$ de la banda *A*, que correlaciona asintóticamente con los productos CH₃ y I*, lo que implica un rendimiento cuántico $\Phi=0$. A la longitud de onda de excitación de 199.11 nm, que corresponde a la transición vibrónica 3_0^1 , se observó, sin embargo, la formación de átomos de yodo en su estado fundamental. La aparición del canal CH₃+I fue asignada al acoplamiento entre el estado Rydberg 3R_1 que da lugar a la banda *B* y el estado repulsivo 1Q_1 de la banda *A* [4, 102].

Debido a la ubicuidad y el temprano desarrollo de los láseres de excímero, en particular de ArF, existe una relativa abundancia de datos sobre la fotodisociación del CH₃I a 193 nm, que han sido revisados recientemente por Xu y Pratt [5]. Estos autores han estudiado la fotodisociación del CH₃I empleando la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones (VMI) e ionización a un fotón (en el ultravioleta de vacío, VUV) de los productos I, I* y CH₃; una cuidadosa caracterización de las secciones eficaces de fotoionización del I y I* les condujo a determinar un rendimiento cuántico Φ a esta longitud de onda de excitación diferente de 0, resultando ser $\Phi=0.07\pm 0.01$. Además, determinaron que los átomos de I observados correlacionaban necesariamente con fragmentos CH₃(ν) altamente excitados vibracionalmente. En un trabajo posterior, Xu y Pratt [116] realizaron un experimento similar que tuvo como objetivo barrer todas las transiciones vibrónicas en la banda *B*, empleando para ello radiación UV de banda estrecha sintonizable entre 201.2 y 192.7 nm. Encontraron que para la mayoría de los niveles vibrónicos excitados, el rendimiento cuántico Φ era próximo pero no exactamente cero ($\Phi \leq 0.07$), y que el canal I se asocia consistentemente con la formación de radicales CH₃ internamente excitados. Curiosamente, el caso del nivel vibrónico 3_0^1 constituye una clara excepción, mostrando un rendimiento cuántico considerablemente mayor, $\Phi=0.13\pm 0.02$, y fragmentos CH₃ con una moderada excitación interna.

El objetivo principal de este Capítulo de la Tesis Doctoral es el de emplear la información estereodinámica proporcionada por los momentos bipolares de Dixon, $\beta_0^2(20)$, $\beta_0^0(22)$, $\beta_0^2(02)$ y $\beta_0^2(22)$, para presentar una imagen unificada de la dinámica de fotodisociación del CH₃I a 193 nm, incluyendo el rendimiento cuántico Φ , la distribución de energía entre los diferentes grados de libertad de los fragmentos y la anisotropía de disociación.

Considerando el ancho de banda del láser de ArF, son varios los estados vibracionales del estado Rydberg 3R_1 (banda *B*) que pueden ser excitados a 193 nm. El examen del espectro de absorción en fase gaseosa en esta región indica que la excitación se produciría a la banda vibrónica $2_0^1 6_0^1$, lo que implica la excitación de un cuanto vibracional en los modos ν_2 y ν_6 . Sin embargo, también se puede producir absorción a la banda 2_0^2 , con dos cuantos de excitación vibracional en el modo de flexión de enlace tipo paraguas, que aunque está más alejada del centro de la excitación a 193, es más intensa.

5.2. Detalles experimentales

Las principales características de la configuración experimental se han descrito en detalle en el Capítulo 2 y, en particular en la Sección 2.3. por lo que en esta Sección solo se expondrán los detalles específicos relacionados con los experimentos de fotodisociación de CH₃I a 193 nm.

Para la realización de este estudio hemos utilizado la técnica de tomografía de velocidades con imágenes de iones (*Slicing*) [11] en la configuración de campo pulsado único [48]. El principio fundamental en el que se basa la técnica de tomografía de velocidades con imágenes de iones es la obtención de una nube de fragmentos lo más extensa posible en la dirección de propagación del haz sin que se produzca deformación de la misma, con el uso de una puerta de detección adecuada; tal distribución permite realizar una detección selectiva no solo de masas diferentes, sino de fragmentos de la misma especie producidos con variaciones de velocidades de hasta el 5%. En la configuración del campo pulsado único la lente iónica está formada por dos electrodos, siendo la distancia a la que se producen los iones respecto de ambas placas la que determina la condición de focalización.

El experimento se llevó a cabo a una frecuencia de repetición de 10 Hz. El haz molecular se forma mediante la expansión de una mezcla de gas de CH₃I y He (10%, con 1 atm de sobrepresión) en vacío usando una válvula pulsada (General Valve Series 9, 0.5 mm de orificio). El pulso de gas producido en la expansión atraviesa un colimador tronco-cónico (Beam Dynamics modelo estándar 2, con orificio de 0.5 mm

de diámetro) y llega a la cámara de ionización, donde el haz molecular es interceptado a cierta distancia de las placas eléctricas de un espectrómetro de masas por tiempo de vuelo (TOFMS) por los pulsos láser de excitación y de sonda, los cuales se enfocan ($f=25$ cm) y propagan en sentidos contrarios. Para la excitación de CH_3I a 193 nm se empleó un láser de excímero (Lambda Physik EMG 202, operando con ArF). En la detección de los productos $\text{CH}_3(\nu=0)$, $\text{CH}_3(\nu_1=1)$ y $\text{CH}_3(\nu_2=1)$ a 333.45 nm, 333.9 nm y 329.4 nm, respectivamente (transición al estado Rydberg $3p_z$ para procesos de dos fotones), se utilizó un láser MOPO (Spectra-Physics 730D10) bombeado por un láser de Nd:YAG (Spectra-Physics Pro Series 450), retrasado 10 ns respecto al pulso de bombeo. Para la detección de los productos $\text{I}(^2P_{3/2})$ y $\text{I}^*(^2P_{1/2})$, el láser de sonda se situó a 304.64 y 305.57 nm, respectivamente, para excitar con dos fotones las transiciones $6p^4D_{1/2}$ y $6p^4D_{3/2}$. Los iones CH_3^+ y I^+ generados inciden sobre un sistema de detección sensible a la posición (dos MCP acoplados a una pantalla de fósforo). Las imágenes de tomografía de velocidades de los iones I^+ y CH_3^+ se registran utilizando extracción pulsada con un retraso de 500 ns aplicado en la placa repulsora y una puerta de detección efectiva de 10 ns en el MCP frontal. Se registraron imágenes en cuatro configuraciones de polarización de los láseres: X (bombeo) X (sonda), XZ, ZX, y ZZ, donde X es la dirección perpendicular al eje de propagación del láser (Y) y Z es la dirección paralela al haz molecular.

Las imágenes XX contienen toda la información sobre la anisotropía de la disociación y los efectos de orientación y/o alineamiento de los productos. En las imágenes XZ, el vector de polarización del láser de sonda se encuentra perpendicular al plano de detección y, por tanto, toda la información relativa a los momentos angulares de los productos se pierde. Del mismo modo, las imágenes ZX no contienen información alguna relacionada con la anisotropía del proceso de disociación. Las imágenes ZZ no contienen ninguna información dinámica y se utilizan como una referencia para evitar errores sistemáticos, tales como la falta de homogeneidad del detector. De este modo, los parámetros β_i^{ZZ} no nulos extraídos del ajuste de las imágenes ZZ a la ecuación (5.1), se toman como función instrumental.

5.3. Resultados y discusión

5.3.1. Imágenes de CH_3

Estado vibracional fundamental $\text{CH}_3(\nu=0)$

La Figura 5.1 muestra la serie de imágenes correspondientes al fragmento $\text{CH}_3(\nu=0)$ registradas para las cuatro configuraciones de polarización, XX, XZ, ZX y ZZ, empleadas en este trabajo. Las imágenes consisten en un solo anillo anisotrópico y estrecho, característico de un proceso de fotodisociación rápido (disociación directa o predisociación rápida a través de una superficie repulsiva), cuya anisotropía depende de la polarización de los pulsos láser de excitación y detección.

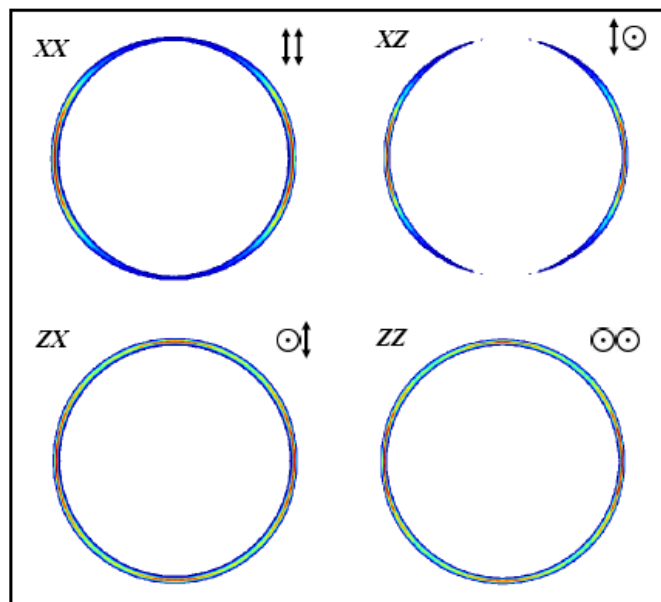


Figura 5.1: Imágenes del fragmento $\text{CH}_3(\nu=0)$ producido en la fotodisociación de CH_3I a 193 nm, tomadas a diferentes configuraciones de las polarizaciones de los láseres de bombeo y láser sonda, XX, XZ, ZX y ZZ. La contribución procedente del láser de sonda (experimento a un solo color) ha sido sustraída cuidadosamente. En la parte superior derecha de cada imagen está indicada la polarización del láser de bombeo (izquierda) y la del láser de sonda (derecha). Una flecha representa polarización perpendicular al eje de propagación del haz molecular, Z, y un círculo con un punto en el centro representa polarización paralela respecto a dicho eje.

El patrón de intensidades de la imagen XX – la cual recoge todos los posibles efectos dinámicos involucrados en el proceso – muestra claramente una mayor acumulación de señal en la zona ecuatorial, lo que sugiere que la etapa de absorción previa a la disociación es de carácter perpendicular. La distribución de intensidades de la imagen XZ, que por ser insensible a la polarización de los fotofragmentos refleja principalmente la anisotropía de la fotodisociación, confirma dicha conclusión. En la imagen XZ el pulso del láser de sonda se alinea perpendicularmente al detector, por lo que los fragmentos son detectados con la misma probabilidad, independientemente de la orientación relativa y valor de su momento angular. La diferencia de intensidades en los polos entre las imágenes XX y XZ sugiere que los efectos de polarización de los fotofragmentos no son irrelevantes. La imagen ZX es insensible a la anisotropía de la fotodisociación y refleja principalmente la polarización de los fotofragmentos. Debido a la variedad de correlaciones vectoriales esta no proporciona, no obstante, dicha información de manera directa por inspección visual, siendo necesario un análisis cuantitativo detallado. La imagen ZZ es insensible a la distribución de intensidades generada en los procesos de fotodisociación y detección y, por tanto, cualquier desviación de una distribución isotrópica perfecta se utiliza para calibrar las distribuciones de intensidades de las imágenes XX, XZ y ZX.

En la Figura 5.2 se representa la distribución de energía traslacional (TED, del inglés, *Translational Energy Distribution*) obtenida a partir de la integración angular de la imagen XX mostrada en la Figura 5.1. Las líneas verticales en la distribución indican la máxima energía traslacional disponible (E_{av}) para los canales $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}(^2P_{3/2})$ (azul) y $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}^*(^2P_{1/2})$ (rojo), dada por:

$$E_{av}(\text{CH}_3) = \frac{m_{\text{I}}}{m_{\text{CH}_3\text{I}}} [h\nu - D_0 + E_{\text{SO}}(\text{I}) + E_i(\text{CH}_3\text{I})] \quad (5.2)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón de excitación, D_0 es la energía de disociación del CH_3I , 2.41 ± 0.03 eV [10], E_{SO} es la energía espín-órbita del $\text{I}(^2P)$, 0.943 eV [10], E_i la energía interna de la molécula padre (que se toma como cero para calcular la máxima energía traslacional disponible) y m_{I} y $m_{\text{CH}_3\text{I}}$ son las masas del I y del CH_3I , respectivamente.

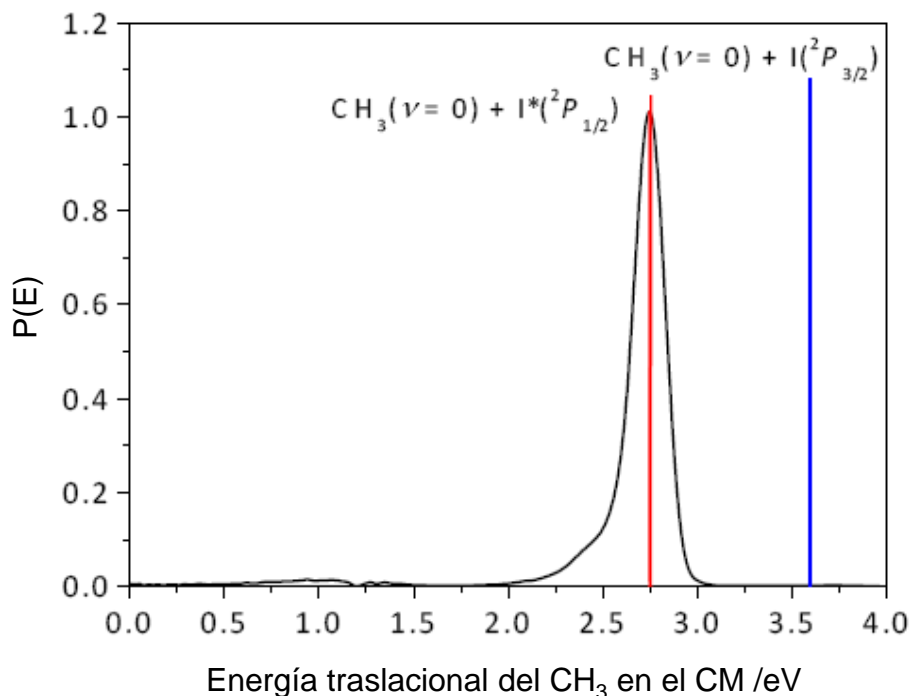


Figura 5.2: Distribución de energía traslacional del $\text{CH}_3(\nu=0)$ en el sistema de referencia del centro de masas, obtenida por integración angular de la imagen XX mostrada en la Fig.5.1. Las líneas verticales en la distribución indican la máxima energía disponible para los canales $\text{CH}_3(\nu=0) + \text{I}(^2P_{3/2})$ (azul) y $\text{CH}_3(\nu=0) + \text{I}^*(^2P_{1/2})$ (rojo). No se observan fragmentos metilo en correlación con átomos de yodo en su estado fundamental, lo que implica $(\Phi=0)$.

La región de la distribución situada a la izquierda del valor que denota la máxima energía disponible para un canal de fotodisociación dado, corresponde a fragmentos que han adquirido energía interna en el proceso disociativo; la porción situada a la derecha de la referencia indica la formación de fragmentos a partir de moléculas de CH₃I vibracionalmente excitadas ("bandas calientes") [6, 113]. Como se puede apreciar en la figura, en el presente caso se puede considerar que las moléculas de CH₃I en el haz molecular se encuentran vibracionalmente frías. Puesto que estamos detectando fragmentos CH₃ en su estado vibracional fundamental y dado que el término espín-órbita del $\text{I}(^2P)$ está incluido en la ecuación (5.2), la anchura de la TED sólo refleja la excitación rotacional del fragmento $\text{CH}_3(\nu=0)$.

Un aspecto relevante de la TED mostrada en la Figura 5.2 es la ausencia de radicales metilo producidos en correlación con átomos de yodo en su estado fundamental, lo que sugiere que el canal $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}(^2P_{3/2})$ está cerrado a 193 nm. Este resultado es compatible con el valor de $\Phi=0.07\pm 0.02$ encontrado por Xu y Pratt [5] para la fotodisociación del CH_3I a 193 nm, ya que dicho valor se determinó a partir de la ionización a un fotón de los fragmentos $\text{CH}_3(\nu)$, sin selectividad en el estado vibracional, que se forman con un alto contenido de energía interna [5].

Mediante integración radial de las imágenes mostradas en la Figura 5.1 se obtienen las correspondientes distribuciones angulares que, ajustadas a la ecuación (5.1), resultan en un conjunto de parámetros de anisotropía β_i para cada una de las imágenes medidas. Cuando se usan pulsos láser linealmente polarizados de bombeo y sonda, como en el presente caso, el experimento no es sensible a la orientación de los fotofragmentos [18] y, por tanto, el índice i de la suma en la ecuación (5.1) toma sólo valores pares. Además, para un esquema de detección REMPI ($2+m$) del fragmento CH_3 , como el utilizado en este trabajo, sólo son necesarios tres coeficientes, β_2, β_4 y β_6 , para ajustar los datos experimentales. En este caso, se obtuvieron buenos ajustes en todos los casos con sólo β_2 y β_4 (β_6 fue siempre ≈ 0). Se aplica aquí, por tanto, todo lo descrito anteriormente en la Sección 4.3.1. del Capítulo 4 sobre la aplicabilidad del tratamiento de North y colaboradores [1, 2], que relaciona los parámetros de anisotropía fenomenológicos β_i con los momentos bipolares de Dixon, al caso de detección REMPI ($2+1$) del fragmento CH_3 .

En la Figura 5.3 se representa la distribución angular del $\text{CH}_3(\nu=0)$ por integración radial de la imagen XX de la Figura 5.1. La línea roja representa el ajuste de los resultados experimentales a la ecuación (5.1) truncada:

$$I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta_2 P_2(\cos \theta) + \beta_4 P_4(\cos \theta) + \beta_6 P_6(\cos \theta)] \quad (5.3)$$

Los valores de los parámetros de anisotropía obtenidos del ajuste para todas las imágenes del fragmento $\text{CH}_3(\nu=0)$ tomadas a diferentes configuraciones de las polarizaciones de los láseres de bombeo y láser sonda, XX, XZ y ZX, se presentan en la Tabla 5.1.

	β_2^{XX}	β_4^{XX}	β_2^{XZ}	β_2^{ZX}
CH ₃ ($\nu=0$) + I*	-0.552 ± 0.003	-0.038 ± 0.004	-0.66 ± 0.03	0.05 ± 0.02

Tabla 5.1: Valores de β_i , obtenidos del ajuste de la distribución angular correspondiente a las imágenes medidas para el fragmento CH₃($\nu=0$) detectado resonantemente a 333.45 nm, tomadas a diferentes configuraciones de las polarizaciones de los láseres de bombeo y láser sonda.

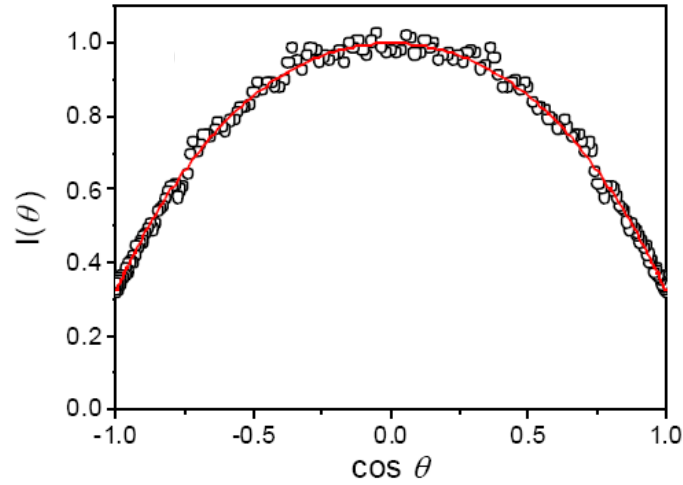


Figura 5.3: Distribución angular del fragmento CH₃($\nu=0$) obtenida por integración radial de la imagen XX mostrada en la Figura 5.1. La línea roja superpuesta a la distribución angular es el mejor ajuste de los datos experimentales a la ecuación (5.3) con $\beta_2 = -0.552 \pm 0.003$, $\beta_4 = -0.038 \pm 0.004$ y $\beta_6 = 0$.

Como se ha indicado anteriormente, en este trabajo se ha empleado un esquema de detección REMPI (2+1) para la detección del fragmento CH₃($\nu=0$), lo que implica que el número de parámetros β_i aumenta a seis. Para un proceso de absorción a un fotón, independientemente del esquema REMPI empleado, los coeficientes β_4^{XZ} , β_6^{XZ} y β_6^{ZX} son cero, pero β_6^{XX} y β_4^{ZX} , en principio toman valores no nulos. En este caso, se obtuvieron buenos ajustes, sin embargo en todos los casos β_6^{XX} y $\beta_4^{ZX} \approx 0$, por lo que en el ajuste de la distribución obtenida a partir de la imagen XX sólo fueron necesarios dos parámetros β_2^{XX} y β_4^{XX} , mientras que para la correspondiente a la imagen ZX, sólo fue necesario β_2^{ZX} , lo que valida el uso del formalismo de North y colaboradores [1, 2] para detección REMPI (1+1') en este caso de detección REMPI (2+1).

Los momentos bipolares obtenidos a partir de los parámetros de anisotropía β_i (Tabla 5.1) al aplicar el tratamiento de North y colaboradores [1, 2] se presentan en la Tabla 5.2, junto con los valores reportados en la literatura para la esterodinámica de la fotodisociación del CH_3I en diferentes regiones de absorción.

	$\beta_o^2(20)$	$\beta_o^0(22)$	$\beta_o^2(02)$	$\beta_o^2(22)$
266 nm - Banda A (3Q_0) ^a	-	-0.3	-0.4	0.29
200.25 nm - Banda A (3A_1) ^b	-0.48	0.18	-0.05	-0.09
201.11 nm - Banda B (Origen de la banda) ^b	-0.17	0.11	-0.08	-0.07
193 nm - Banda B [$\text{CH}_3(\nu=0) + \text{I}^*$] ^c	-0.31	0.02	0.02	0.01
193 nm - Banda B [$\text{CH}_3(\nu_1=1) + \text{I}^*$] ^c	-0.26	0.05	-0.03	-0.01
193 nm - Banda B [$\text{CH}_3(\nu_1=1) + \text{I}$] ^c	-0.14	-0.05	-0.01	-0.02

Tabla 5.2: Momentos bipolares de Dixon de segundo orden $\beta_Q^K(k_1k_2)$ para la fotodisociación de CH_3I en diferentes regiones dinámicas: a) Ref. [90]; b) Ref. [113]; c) Presente trabajo. Los valores límite para los momentos bipolares son $[-1/2, +1]$ para $\beta_o^2(20)$, $\beta_o^0(22)$ y $\beta_o^2(02)$ y $[-1, +1/2]$ para $\beta_o^2(22)$.

Estados vibracionales excitados $\text{CH}_3(\nu_1=1)$ y $\text{CH}_3(\nu_2=1)$

La Figura 5.4 muestra las imágenes XX, XZ, ZX y ZZ obtenidas para el fragmento $\text{CH}_3(\nu_1=1)$ detectado resonantemente a 333.9 nm. Las imágenes presentan tres contribuciones diferentes: una contribución anisotrópica a bajas velocidades asociada probablemente con ionización disociativa del CH_3I ; un anillo anisotrópico intenso correspondiente a $\text{CH}_3(\nu_1=1)$ en correlación con I^* ; y un anillo externo extremadamente débil, sólo visible cuando se emplea una escala saturada de color, que se asigna al canal $\text{CH}_3(\nu_1=1)+\text{I}$. En este caso, la contribución del proceso de bombeo y sonda a un solo color (333.9 nm), que aparece como un anillo interior débil, no se ha substraído de las imágenes.

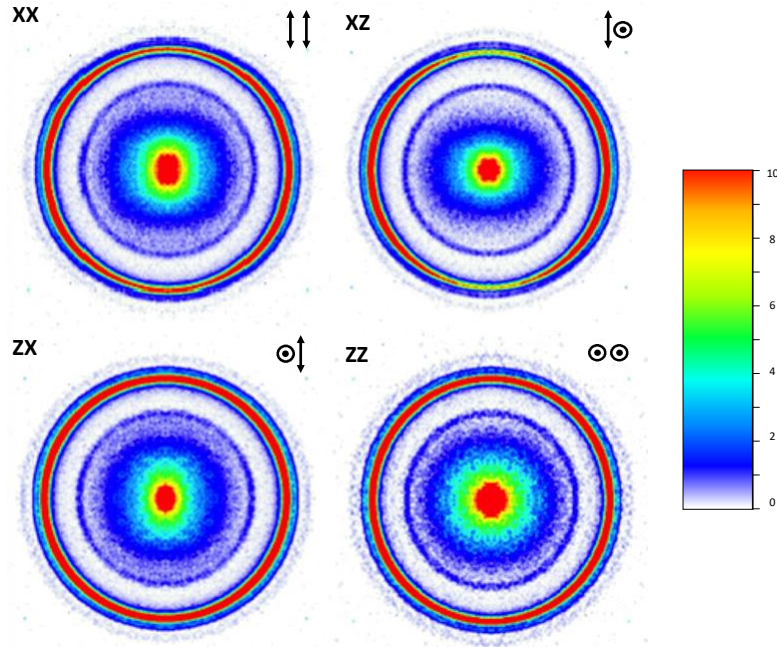


Figura 5.4: Imágenes correspondientes al fragmento $\text{CH}_3(\nu_1=1)$ producido en la fotodisociación de CH_3I a 193 nm tomadas en las diferentes configuraciones de polarización de bombeo y sonda, XX, XZ, ZX y ZZ. La contribución del proceso a un solo color (333.9 nm, anillo interior) no se ha restado. En la parte superior derecha de cada imagen se indican las polarizaciones del láser de bombeo (izquierda) y del láser de sonda (derecha), con el eje Z paralelo al haz molecular. Una flecha representa polarización perpendicular al eje de propagación del haz molecular, Z, y un círculo con un punto en el centro representa polarización paralela respecto a dicho eje. La escala de colores se muestra a la derecha de la imagen.

En la Figura 5.5 se muestra la TED obtenida por integración angular de la imagen XX de la Figura 5.4. El pico correspondiente al canal $\text{CH}_3(\nu_1=1)+\text{I}^*$ aparece en la distribución con un hombro a 3.1 eV, asociado a la detección no resonante de los productos $\text{CH}_3(\nu=0)$ [4]. El recuadro en la Fig. 5.5 representa una ampliación de la TED que muestra claramente un pico muy débil a 3.7 eV asignado al canal $\text{CH}_3(\nu_1=1)+\text{I}$. A partir de esta TED, se ha obtenido un rendimiento cuántico de $\Phi=0.01$ para la producción de $\text{CH}_3(\nu_1=1)$ a 193 nm.

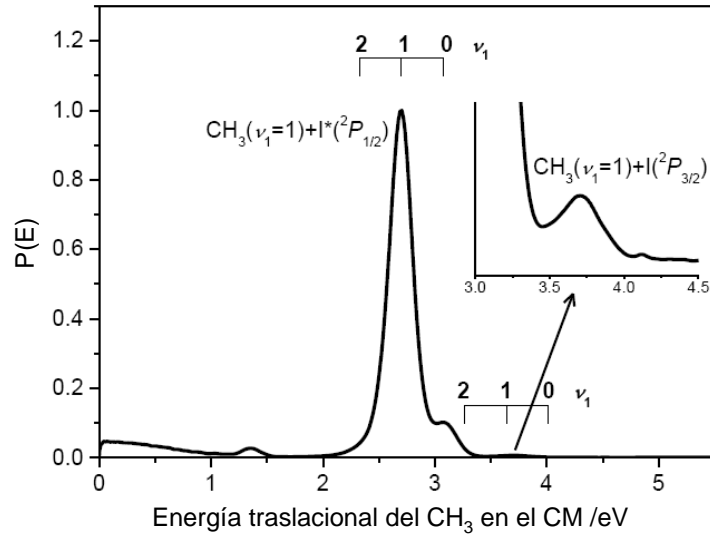


Figura 5.5: Distribución de energía traslacional del $\text{CH}_3(\nu_1=1)$ en el centro de masas obtenida por integración angular de la imagen XX mostrada en la Figura 5.4. El pico que aparece a ≈ 1.35 eV corresponde al proceso a un solo color (333.9 nm). Los peines en la distribución indican la energía disponible para la formación de $\text{CH}_3(\nu_1=0,1,2)$ en correlación con $I^*(^2P_{1/2})$ y $I(^2P_{3/2})$. En el recuadro se amplía la región centrada a 3.7 eV en la que se ve la contribución de los fragmentos $\text{CH}_3(\nu_1=1)$ formados en correlación con $I(^2P_{3/2})$.

Las distribuciones angulares tanto de los picos principales como de los picos débiles secundarios asociados a los canales $\text{CH}_3(\nu_1=1)+\text{I}^*$ y $\text{CH}_3(\nu_1=1)+\text{I}$, respectivamente, se muestran en la Figura 5.6. La anisotropía de los anillos correspondientes se ha analizado utilizando la ecuación (5.3).

Al igual que en el análisis de las imágenes obtenidas para el fragmento $\text{CH}_3(\nu=0)$, para el ajuste de la distribución obtenida a partir de la imagen XX del fragmento $\text{CH}_3(\nu_1=1)$ solo fueron necesarios dos parámetros, β_2^{XX} y β_4^{XX} , mientras que para la correspondiente a la imagen ZX solo fue necesario β_2^{ZX} . Los valores de los parámetros de anisotropía, obtenidos del ajuste para cada una de las imágenes del fragmento $\text{CH}_3(\nu_1=1)$ tomadas a diferentes configuraciones de las polarizaciones de los láseres de bombeo y láser sonda, XX, XZ y ZX, se presentan en la Tabla 5.3 y los momentos bipolares resultantes al aplicar el tratamiento de North y colaboradores [1, 2] se recogen en la Tabla 5.2.

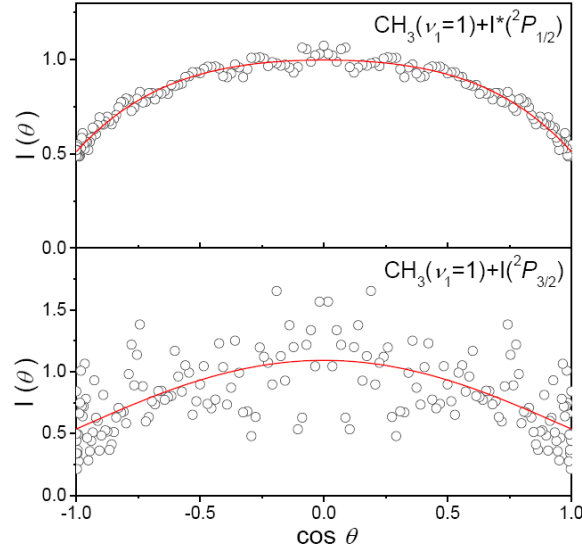


Figura 5.6: Distribuciones angulares del fragmento CH₃($\nu_1=1$) en correlación con $I^*(^2P_{1/2})$ (panel superior) y con $I(^2P_{3/2})$ (panel inferior) obtenidas por integración radial de los anillos correspondientes de la imagen XX mostrada en la Figura 5.4. Las curvas rojas superpuestas sobre las distribuciones angulares representan los mejores ajustes obtenidos utilizando la ecuación (5.3) con $\beta_2=-0.347\pm 0.006$ y $\beta_4=-0.064\pm 0.007$ para el canal CH₃($\nu_1=1$)+ $I^*(^2P_{1/2})$ y $\beta_2=-0.43\pm 0.05$ y $\beta_4=-0.03\pm 0.06$ para el canal CH₃($\nu_1=1$)+ $I(^2P_{3/2})$.

	β_2^{xx}	β_4^{xx}	β_2^{xz}	β_2^{zx}
CH ₃ ($\nu_1=1$) + I^*	-0.347 ± 0.006	-0.064 ± 0.007	-0.544 ± 0.004	0.147 ± 0.005
CH ₃ ($\nu_1=1$) + I	-0.43 ± 0.05	-0.03 ± 0.06	-0.31 ± 0.03	-0.22 ± 0.04

Tabla 5.3: Valores de β_i , obtenidos del ajuste de las distribuciones angulares de las imágenes obtenidas para el fragmento CH₃($\nu_1=1$) detectado resonantemente a 333.9 nm, tomadas a diferentes configuraciones de las polarizaciones de los láseres de bombeo y láser sonda.

La imagen XX obtenida cuando el láser de sonda se sintoniza con la resonancia del fragmento CH₃($\nu_2=1$) a 329.4 nm se muestra en el panel superior de la Figura 5.7. Se puede apreciar en la imagen un anillo anisotrópico de carácter perpendicular en la región de altas velocidades, una contribución ancha en la zona central de la imagen y un anillo interno de carácter paralelo que corresponde al proceso a un solo

láser a 329.4 nm, el cual no ha sido substraído de la imagen.

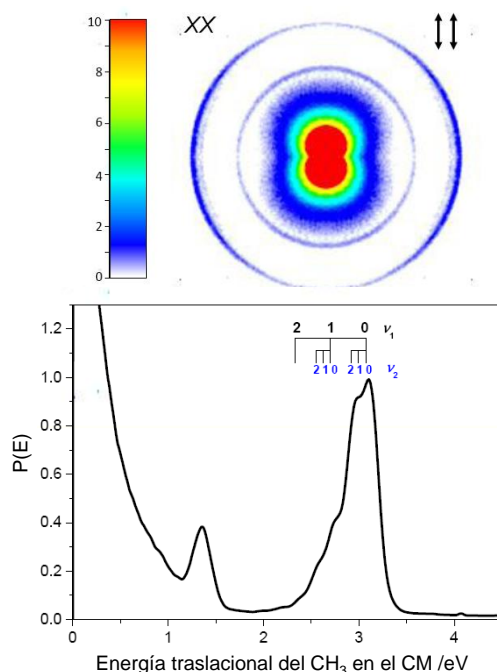


Figura 5.7: Panel superior: Imagen XX del fragmento $\text{CH}_3(\nu_2=1)$ producido en la fotodisociación de CH_3I a 193 nm. Panel inferior: Distribución de energía traslacional del fragmento $\text{CH}_3(\nu_2=1)$ en el sistema de centro de masas obtenida por integración angular de la imagen del panel superior. La contribución debida al proceso a un solo color producida por el pulso de sonda (anillo interior en la imagen, que aparece como un pico a ≈ 1.2 eV en la distribución) no se ha eliminado. Los peines representan la progresión vibracional en los modos ν_1 y ν_2 del fragmento CH_3 .

La correspondiente TED del fragmento $\text{CH}_3(\nu_2=1)$ se representa en el panel inferior de la Figura 5.7. Como puede observarse, el pico principal centrado a 3 eV muestra una clara estructura vibracional. Sorprendentemente, el análisis de la energía interna que se indica mediante los peines en la figura, indica que la señal a 3 eV procede, en primer lugar, de la ionización multifotónica (MPI) no resonante del fragmento $\text{CH}_3(\nu=0)$, y en segundo lugar, de la detección REMPI (2+1) de $\text{CH}_3(\nu_2=1)$. Se observan claramente, además, las contribuciones MPI de $\text{CH}_3(\nu_1=1, \nu_2=0,1)$ a menor energía traslacional. En trabajos anteriores se han observado contribuciones similares procedentes de ionización multifotónica no resonante de estados vibracionales del CH_3 , diferentes al detectado resonantemente [4]; incluso en el presente trabajo, se observa la detección MPI de $\text{CH}_3(\nu=0)$ en la Figura 5.5, y el hombro observado en la Figura 5.2 a la izquierda del pico principal, corresponde a

la detección MPI de CH₃($\nu_1=1$). Lo que es distintivo en este caso es que la eficiencia de los procesos de ionización resonante y no resonante sea similar, hasta el punto de que las intensidades de los picos en la TED atribuidos a estados vibracionales del CH₃ detectados resonantemente y no resonantemente son similares. En todo caso, la eficiencia de tales contribuciones no resonantes es un reflejo de la distribución de población no estadística de los estados vibracionales del CH₃ producido en la fotodisociación de CH₃I a 193 nm. Por otra parte, no se observa en este caso, ningún elemento atribuible a la producción de I(²P_{3/2}) en su estado fundamental.

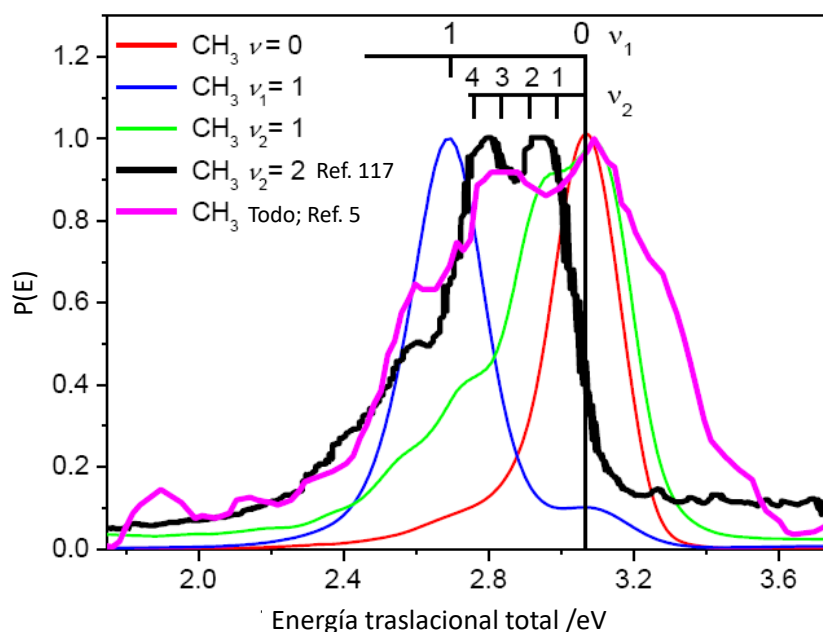


Figura 5.8: Comparación entre las distribuciones de energía traslacional del fragmento CH₃(ν) obtenidas en este trabajo con las obtenidas en la Ref. [5] para ionización del CH₃ a un fotón VUV y en la Ref. [117] para el fragmento CH₃($\nu_2=2$). El eje horizontal representa la energía traslacional total. Para facilitar la comparación visual, las distribuciones se han normalizado a la unidad en el máximo.

En la Figura 5.8 se comparan los resultados obtenidos en este trabajo para los productos CH₃($\nu=0$), CH₃($\nu_1=1$) y CH₃($\nu_2=1$) con las distribuciones medidas por Xu y Pratt [5] y por Kitsopoulos y colaboradores [117]. Xu y Pratt midieron la distribución de CH₃(ν) mediante ionización VUV a un solo fotón. Kitsopoulos y colaboradores realizaron experimentos similares a los presentados en este trabajo, de los que se presenta la distribución correspondiente a CH₃($\nu_2=2$). La figura muestra claramente cómo las distribuciones obtenidas para estados específicos del fragmento

metilo (con sus componentes resonantes y no resonantes) reproducen la distribución obtenida mediante ionización a un fotón VUV. La única excepción la constituye el hombro localizado a altas energías, que es atribuible a la fotodisociación de CH_3I vibracionalmente excitado, presente en la expansión del haz molecular.

La relación entre las poblaciones de los diferentes modos vibracionales no se puede extraer de forma directa de las imágenes del fragmento CH_3 , en parte debido al hecho de que los factores Franck-Condon para los radicales metilo vibracionalmente excitados dependen en gran medida, tanto del modo excitado, como del grado de excitación [5]. Los experimentos de imágenes de iones son normalmente difíciles de calibrar para la medida de intensidades absolutas y, por tanto, la comparación entre diferentes conjuntos de datos experimentales se limita a los perfiles de las distribuciones normalizadas. Nótese que, en general, las distribuciones de energía traslacional se representan en unidades arbitrarias en el eje de ordenadas. Las limitaciones en un experimento puramente no resonante se deben, por otro lado, a la falta de datos espectroscópicos.

Sin embargo, sí es posible obtener cierta información sobre la distribución vibracional del CH_3 . Xu y Pratt asignan la distribución obtenida a una doble progresión no invertida del modo de tensión simétrica de enlace C–H, ν_1 , y del modo de flexión tipo paraguas, ν_2 [5]. Tal selectividad de la actividad vibracional del fragmento metilo ya se había observado en experimentos anteriores en la fotodisociación del CH_3I en regiones espectroscópicas muy diferentes, tales como las transiciones vibrónicas 0_0^0 , 2_0^1 y 3_0^1 de la banda *B* [4, 103, 113], y en el extremo azul de la banda *A* [118]. Para entender la aparente falta de correlación entre la etapa de absorción y la distribución del estado vibracional del CH_3 , es necesario analizar la dinámica de formación del fragmento $\text{CH}_3(\nu)$ en ambas bandas de absorción.

En experimentos de espectrometría de masas por tiempo de vuelo (TOFMS) de alta resolución, Hu y colaboradores [118] estudiaron la fotodisociación de CH_3I a 225 nm (extremo azul de la banda *A*) por medio de detección REMPI (2+1) de los productos I y I^* , y encontraron que a esa longitud de onda de excitación se produce CH_3 vibracionalmente excitado hasta $\nu_1=2$ y $\nu_2=3$. Los espectros TOF que se midieron en diferentes configuraciones de polarización de los láseres de bombeo y sonda mostraron, además, que los fragmentos CH_3 producidos en correlación con átomos de I en su estado fundamental se generan significativamente más calientes que los producidos en el canal $\text{CH}_3(\nu)+\text{I}^*$. Los autores concluyeron que el cruce directo entre las curvas ${}^1Q_1 \leftarrow {}^3Q_0$ induce mayor actividad vibracional en el fragmento CH_3 que el cruce reverso ${}^1Q_1 \rightarrow {}^3Q_0$.

El efecto de la excitación vibracional inicial en la molécula padre, CH₃I, ha sido estudiada por los mismos autores [119]. En un experimento de fotodisociación vibracionalmente inducida a 277.5 nm, se compararon las distribuciones vibracionales del CH₃ producido en la fotodisociación del yoduro de metilo frío, CH₃I($\nu=0$), y yoduro de metilo con un cuanto de excitación en el modo C–H, CH₃I($\nu_1=1$). Los resultados mostraron que más del 90 % de la vibración de tensión simétrica de enlace C–H de la molécula padre CH₃I se retiene en el fragmento CH₃.

En la banda *B*, el mecanismo de predisociación se produce a través de sendos cruces entre el estado de Rydberg 3R_1 de la banda *B* y los estados $^3A_1(E)$ (proceso mayoritario) y 1Q_1 (proceso minoritario) de la banda *A* [4, 102, 103]. Adiabáticamente, dichos estados correlacionan con los canales CH₃(ν)+I* y CH₃(ν)+I, respectivamente. La distribución de población vibracional del CH₃ producido en la disociación de CH₃I en los niveles vibracionales $\nu=0$, $\nu_2=1$ y $\nu_3=1$ del estado 3R_1 de la banda *B* (transiciones 0_0^0 , 2_0^1 y 3_0^1 desde el estado fundamental) ha sido estudiada empleando pulsos láser de femtosegundos [4, 103, 106, 113, 120]. En el origen de banda (transición 0_0^0), se encontró que el 11 % de los fragmentos metilo se forman con un cuanto en el modo ν_1 ; el porcentaje aumenta hasta el 36 % y el 44 % para las transiciones 2_0^1 y 3_0^1 , respectivamente. Puesto que no se observa yodo en el estado fundamental para las dos primeras transiciones vibrónicas, estos resultados se asocian al cruce $^3A_1(E) \leftarrow ^3R_1$. La formación de átomos I($^2P_{3/2}$) se ha observado únicamente en la banda 3_0^1 , principalmente en correlación con CH₃($\nu_1=1$), estimándose un rendimiento cuántico $\Phi=0.07$.

Hasta la fecha, no existen cálculos dinámicos sobre la fotodisociación de CH₃I en la banda *B*, pero hay suficiente literatura relativa a la banda *A* como para poder establecer una discusión sobre el tema. El exhaustivo cálculo dinámico de paquetes de ondas de la fotodisociación del CH₃I en el máximo de la banda *A* a 266 nm realizado por García-Vela y colaboradores [121, 122], proporciona un acuerdo cuantitativo razonable entre los resultados experimentales y teóricos. Empleando un modelo de dimensionalidad reducida que incluye tres grados de libertad (3D) [121], se obtuvo una relación entre la proporción de yodo fundamental y yodo excitado, $[I(^2P_{3/2})]/[I(^2P_{1/2})]$, de acuerdo con los datos experimentales para CH₃($\nu=0$), mientras que existía una divergencia creciente para el metilo vibracionalmente excitado, $\nu_2 \geq 1$. Se propuso como posible explicación para estas discrepancias la pérdida de ciertos acoplamientos entre el modo de flexión tipo paraguas del CH₃ y alguno de los modos ignorados en el modelo de dimensionalidad reducida (principalmente el modo de tensión simétrica de enlace del CH₃). Por otro lado, el modelo erraba en la predicción de los tiempos de reacción para los fragmentos de metilo excitados en el modo de flexión tipo paraguas ν_2 producidos en correlación con átomos de yodo en su estado fundamental [121]. El modelo se actualizó a una versión 4D, que

incluyó específicamente el modo de tensión simétrica de enlace C–H [122]. Se encontraron diferencias muy pequeñas entre los resultados de los modelos 3D y 4D, tanto en los tiempos de reacción como en las distribuciones de los estados del fragmento producto. La cuestión de la dimensionalidad reducida se abordó de manera más amplia en un estudio dinámico de dimensionalidad completa (9D), donde no se encontró ninguna mejora significativa [123]. Si las limitaciones de los enfoques dinámicos no causan las discrepancias con los datos experimentales, el fallo en las predicciones teóricas debe buscarse en las deficiencias de las superficies de energía potencial (SEP) *ab initio* empleadas y, en particular, en la SEP del estado 1Q_1 .

La relación entre las poblaciones vibracionales – tanto las calculadas teóricamente como las experimentales – de metilo vibracionalmente excitado en el centro de la banda *A* (≈ 270 nm) no difieren significativamente de las obtenidas en el origen de la banda *B*. En el centro de la banda *A*, la absorción se produce principalmente al estado 3Q_0 , que preserva adiabáticamente el contenido vibracional de la molécula padre debido a la semejanza que presentan las geometrías de equilibrio del CH_3I de dicho estado y del estado fundamental [118, 119]. La actividad en el modo ν_2 observada para el canal CH_3+I ha sido asignada tradicionalmente al cambio producido en la geometría de equilibrio del ángulo de flexión del modo de flexión tipo paraguas, que se produce en el cruce de curvas $^1Q_1 \leftarrow ^3Q_0$. Un argumento similar se postula para la disociación en el origen de la banda *B*: el estado Rydberg 3R_1 y el estado fundamental \tilde{X}^1A_1 , presentan geometrías de equilibrio similares en la región Franck-Condon y, puesto que el cruce con el estado $^3A_1(E)$ de la banda *A* se produce cerca de la distancia de equilibrio, la excitación vibracional inicial se conserva en el proceso de disociación. Sin embargo, en experimentos de haces moleculares tales como los discutidos en este trabajo, el contenido de excitación vibracional en la molécula padre es moderado. Tal y como se observa en las Figuras 5.2, 5.5, 5.7 y 5.8, la contribución de $\text{CH}_3\text{I}(\nu_1)$ es despreciable [6, 124].

Si el origen de la excitación del $\text{CH}_3(\nu_1)$ no se puede asignar a la selectividad vibracional en la excitación, debe buscarse en los cambios de la geometría producidos en los procesos de absorción y disociación. La geometría del CH_3 en los estados \tilde{X}^1A_1 , 3Q_0 y 3R_1 del CH_3I es piramidal, mientras que en el estado 1Q_1 es cuasiplana [125], por lo que, tanto el proceso de absorción, como los diferentes cruces entre estados implican cambios geométricos. Incluso en el centro de la banda, a 277 nm, se espera una contribución no despreciable de la absorción al estado 1Q_1 [6], el cual debe dar cuenta de la pequeña proporción de productos $\text{CH}_3(\nu_1)$, ya sea a través de la disociación adiabática en el canal $\text{CH}_3(\nu)+\text{I}$, o a través del cruce inverso de estados $^1Q_1 \rightarrow ^3Q_0$ en el canal $\text{CH}_3(\nu)+\text{I}^*$. La influencia de la superficie 1Q_1 se amplifica cuando la longitud de onda de disociación disminuye en la banda *A*, debido a un aumento de la probabilidad de absorción directa al estado 1Q_1 [4, 118],

y en la banda *B*, debido al posible cruce ${}^1Q_1 \leftarrow {}^3R_1$, el cual no se produce para las transiciones vibrónicas 0_0^0 y 2_0^1 , al menos de forma apreciable [4, 102].

Momentos bipolares de Dixon

Las correlaciones vectoriales determinadas por los momentos bipolares de Dixon, surgen como resultado de las fuerzas y pares de torsión experimentados por la molécula padre durante el proceso de disociación. Tales interacciones son generadas por las diferencias en las geometrías de equilibrio y la actividad vibracional entre el estado fundamental y los estados excitados implicados. La etapa de absorción juega en este sentido, un papel similar al de los cruces entre las curvas y, por tanto, los MBs deben permitir extraer la información relevante relacionada con las diferentes dinámicas que intervienen: absorción, disociación adiabática, predisociación y cruces no-adiabáticos.

Los momentos bipolares recogidos en la Tabla 5.2 se representan gráficamente frente a la longitud de onda de excitación en la Figura 5.9 (por mayor claridad, para la longitud de onda de excitación de 193 nm, sólo se incluyen en la Figura los valores obtenidos para el canal CH₃($\nu=0$)+I*).

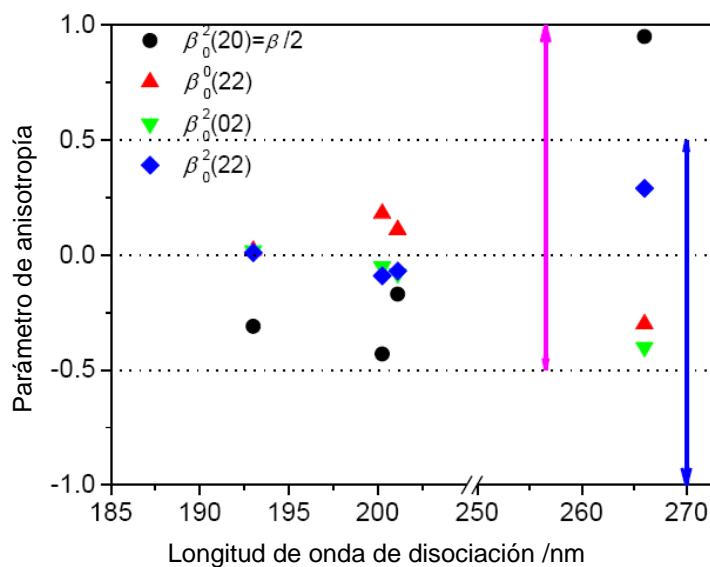


Figura 5.9: Momentos bipolares de Dixon de segundo orden (que se muestran en la Tabla 5.2) para el canal de disociación CH₃+I* representados en función de la longitud de onda de disociación. Las dobles flechas verticales de colores muestran el rango de valores permitidos (magenta: $\beta_0^2(20)$, $\beta_0^0(22)$ y $\beta_0^2(02)$; azul: $\beta_0^2(22)$).

En este caso, no se ha aplicado la corrección de la despolarización de la predisiociación. Los tiempos de vida de los niveles vibrónicos 0_0^0 y 3_0^1 de la banda B son 1.52 ps y 4.34 ps, respectivamente [107], lo que implica que los momentos bipolares medidos en este trabajo sufren un efecto de despolarización debido a la rotación de la molécula padre durante el proceso de disociación [29–31]. El límite de tiempos de vida largos (límite asintótico del proceso de despolarización, independiente del tiempo de vida del estado excitado) predice un factor de despolarización de 1/5 para los momentos $\beta_0^2(20)$, $\beta_0^2(02)$ y $\beta_0^2(22)$, mientras que $\beta_0^0(22)$ no se ve afectado.

Los factores de despolarización para los parámetros de polarización A_Q^K de moléculas poliatómicas con los tres momentos de inercia próximos entre sí se encuentran en la Ref. [29]. Los correspondientes factores para los momentos bipolares se calculan a partir de la ecuación (4) de la Ref. [18] y de la ecuación (6) de la Ref. [32].

En todo caso, el factor de despolarización debe ser aplicado con precaución cuando los momentos bipolares toman valores cercanos a cero. A 201.11 y 193 nm la incertidumbre asociada a $\beta_0^2(02)$ y $\beta_0^2(22)$ sugiere que incluso una predicción cualitativa de la orientación espacial (paralela o perpendicular) de las magnitudes involucradas es incierta. Además, si se aplicara el factor de 1/5 al momento $\beta_0^2(20)$ obtenido a 193 nm, se obtendría un valor de $\beta = -3$ (triplicando el límite para una transición perpendicular de una disociación rápida), lo que sugiere que las aproximaciones hechas para obtener los factores de despolarización en el límite de tiempos de vida largos [29], no son adecuadas para el caso del CH_3I .

Teniendo presentes estas consideraciones, el hecho más sorprendente relativo al cálculo de los momentos bipolares del CH_3I es que éstos toman valores extremos únicamente en el centro de la banda A [90]. A 266 nm, el proceso se inicia por absorción al estado 3Q_0 , seguido bien de disociación adiabática (CH_3+I^*), o bien de disociación a través de un cruce no adiabático (CH_3+I). El modelo de conservación del número cuántico K propuesto para la banda A predice estos resultados, tanto los valores de los momentos bipolares cercanos a los valores límite, como la poca actividad vibracional del CH_3 discutida anteriormente. Con la excepción de $\beta_0^2(20)$ (relacionado con la anisotropía del proceso de disociación en sí), los momentos bipolares toman valores ligeramente mayores en el origen de la banda B y a 200.25 nm (absorción directa al estado $^3A_1(E)$ de la banda A) que a 193 nm, donde son prácticamente cero (véase la Figura 5.9).

En el Capítulo anterior dedicado al estudio de la estereodinámica de la fotodisociación del CH₃I en el origen de la banda *B*, los pequeños valores obtenidos para los MBs asociados al proceso de disociación directa en el estado $^3A_1(E)$, fueron asignados a una ruptura de la aproximación de dirección única de velocidades (URD, del inglés *Unique Recoil Direction*), generada por una contribución preferente al proceso de absorción de los modos vibracionales del CH₃I situados en el plano H₃-C-I [113]. En el origen de la banda *B* no se observan contribuciones significativas de moléculas padre vibracionalmente excitadas, lo que junto con los pequeños cambios producidos en la geometría del CH₃I* en el cruce no adiabático, sugiere que deberían esperarse momentos bipolares relativamente altos. Los pequeños valores de los momentos bipolares medidos deben estar, por tanto, relacionados con efectos de despolarización causados por la rotación de la molécula padre, como se mencionó anteriormente. A 193 nm, podríamos estar en una situación mixta. En la geometría de equilibrio del estado fundamental del CH₃I, la superposición con la función de onda del 3_0^1 es discreta y, por tanto, cierta actividad vibracional en la molécula padre CH₃I podría favorecer el proceso de absorción. Por otra parte, el posible cruce entre los estados 3R_1 y 1Q_1 debe implicar cambios geométricos significativos. Si se añade el efecto de despolarización, la explicación de los valores cercanos a cero de los momentos bipolares es plausible.

5.3.2. Imágenes de I($^2P_{3/2}$) y I*($^2P_{1/2}$)

La Figura 5.10 muestra las imágenes de yodo para ambos estados electrónicos espín-órbita y las correspondientes distribuciones de energía traslacional (TED). La imagen del fragmento I*($^2P_{1/2}$) consta de dos contribuciones claras: un anillo exterior, anisotrópico, correspondiente a la señal producida en un proceso de bombeo y sonda, en el que los pulsos de 193 nm excitan la molécula de CH₃I y el fragmento yodo se detecta mediante REMPI (2+1) con un pulso de sonda centrado a 305.57 nm; y un anillo interior, correspondiente a un proceso de bombeo y sonda, donde el pulso de 305.57 nm lleva a cabo la disociación y la detección del fragmento (lo que se denomina experimento de un solo láser). La imagen de I($^2P_{3/2}$) se adquiere de manera similar, pero con un pulso láser de sonda centrado a 304.64 nm para un proceso REMPI (2+1). En ambos casos, la contribución de un solo láser no se ha eliminado de las imágenes con el fin de establecer una referencia para la identificación de la esquiiva señal de I($^2P_{3/2}$) producida por los láseres de bombeo y sonda [5].

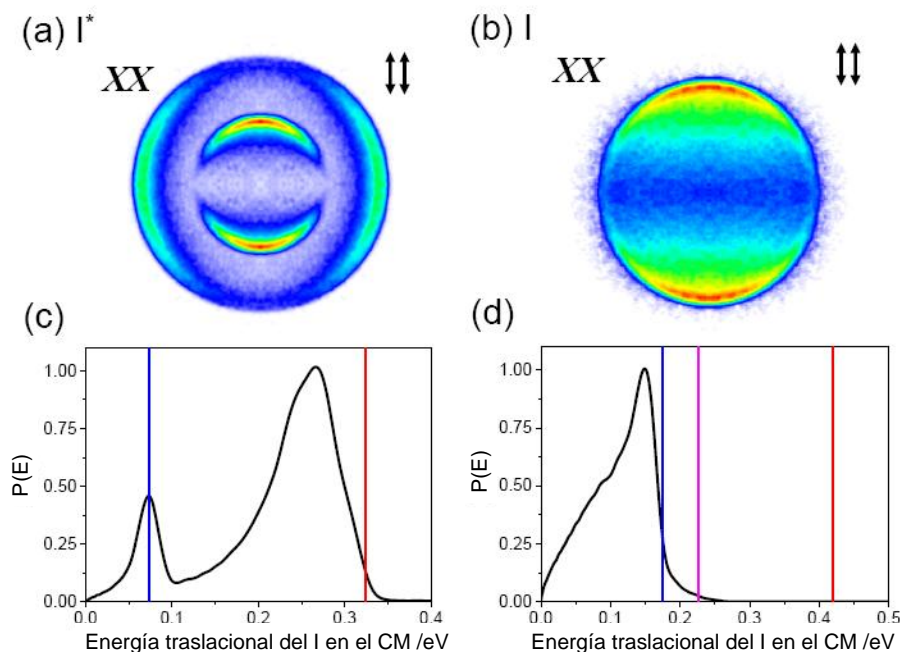


Figura 5.10: Imágenes tomadas en la configuración XX de los fragmentos I^* ($^2P_{1/2}$) (a) y I ($^2P_{3/2}$) (b), obtenidas en la fotodisociación de CH_3I a 193 nm, y las correspondientes distribuciones de energía traslacional medidas en el sistema de referencia del centro de masas del yodo, (c) y (d). En la parte superior derecha de cada imagen se indican las polarizaciones de los láseres de bombeo (izquierda) y sonda (derecha). Las barras verticales en las TEDs denotan las energías disponibles máximas para las contribuciones del proceso a dos láseres (rojo) y a un solo láser (azul). La barra vertical magenta corresponde al canal $CH_3(\nu)+I$ suponiendo el contenido de energía interna del fragmento CH_3 estimado por Xu y Pratt (1.86 eV) [5].

Las líneas verticales en la Figura 5.10 representan la energía disponible máxima (E_{av}) para los procesos a un láser (azul) y a dos láseres (rojo), de acuerdo con:

$$E_{av}(I) = \frac{m_{CH_3}}{m_{CH_3I}} [h\nu - D_0 - E_i(CH_3) + E_i(CH_3I)] \quad (5.4)$$

tomando para la referencia valores nulos de energía interna de CH_3 y CH_3I .

Como puede verse en las Figuras 5.10c y 5.10d, las contribuciones correspondientes al experimento de un solo láser (sonda) se identifican fácilmente para ambas

especies I y I*, así como el proceso de formación de I* en el experimento bombeo-sonda, mientras que el canal CH₃+I parece estar cerrado a 193 nm.

Como se comentó en la introducción del presente Capítulo, Xu y Pratt [5] determinaron un pequeño pero medible rendimiento cuántico $\Phi=0.07\pm 0.01$, donde el fragmento I(²P_{3/2}) se produce en correlación con CH₃(ν) internamente muy excitado (≈ 1.86 eV). La línea vertical de color magenta en la Figura 5.10d muestra la energía disponible para el canal CH₃($\nu=0$)+I corregida con la estimación de Xu y Pratt. Como se ve en la figura, de estar presente la señal del canal que produce I(²P_{3/2}), coincidiría energéticamente con la contribución correspondiente al experimento de un láser.

Para aclarar este punto se ha llevado a cabo un análisis estereodinámico exhaustivo de la distribución angular de la Figura 5.10b. En particular, la porción de curva situada a la derecha de la cota que indica la energía disponible, que se asigna a la fotodisociación de moléculas CH₃I vibracionalmente excitadas, presentes en el haz molecular. La contribución del CH₃I vibracionalmente excitado en todo el proceso de fotodisociación, tanto en la banda A como en la banda B, ha sido analizado en detalle en trabajos anteriores [6, 113]. En el trabajo sobre la fotodisociación de CH₃I en el borde rojo de la banda A, se demostró que el contenido vibracional en la molécula padre CH₃I permitía el cruce entre las superficies ³Q₀ y ¹Q₁ [6]; por otro lado, en el Capítulo anterior de esta Tesis Doctoral, se ha determinado el papel de los modos vibracionales promotores del CH₃I en la excitación al estado repulsivo ³A₁, en las proximidades de la transición 0₀⁰ de la banda B [113].

Siendo especies atómicas, las anchuras de los picos de I y I* en la distribución de energía traslacional correlacionan con la energía interna (de rotación y vibracional) de los co-productos de disociación (el fragmento metilo) y de la molécula padre. La distribución de energía traslacional del I* producido en el proceso de dos láseres (Figura 5.10c), indica una contribución insignificante de la energía interna del padre, lo que está en concordancia con las medidas del fragmento metilo discutidas anteriormente. Sin embargo, la línea vertical de energía disponible correspondiente al proceso a un láser, se encuentra en el máximo del pico correspondiente. En la Figura 3 de la Ref. [6] se demostró que a una longitud de onda de fotólisis de 305 nm, los estados vibracionales del CH₃I que más contribuyen al producto observado CH₃($\nu=0$) son $\nu_3=0,1$ y $\nu_3=0$ para los canales CH₃($\nu=0$)+I* y CH₃($\nu=0$)+I, respectivamente. Ese resultado está de acuerdo con las observaciones actuales, donde las distribuciones de un solo láser revelan una contribución significativa de CH₃I vibracionalmente excitado para el canal CH₃($\nu=0$)+I* y, contrariamente, una pequeña contribución para el canal CH₃($\nu=0$)+I. En un trabajo reciente, Li y colaboradores [126], empleando haces moleculares más calientes, descubrieron una contribución

estadística de CH_3I vibracionalmente excitado en el canal $\text{CH}_3(\nu)+\text{I}$; la forma de la distribución del $\text{CH}_3(\nu)$ en correlación con átomos de yodo en su estado fundamental (parte superior de la Figura 3 en la Ref.[126]) no difiere significativamente de la de la Figura 5.10d. Sin embargo, hay una diferencia significativa, la anisotropía de la fotodisociación a un solo láser de CH_3I vibracionalmente excitado sería altamente paralela ($\beta=2$) [6, 126], mientras que cualquier contribución de la fotodisociación a 193 nm sería perpendicular ($\beta=-1$).

Con el fin de comprobar la dependencia con la polarización de la señal de $\text{I}(^2P_{3/2})$ en la Figura 5.10, se midieron las imágenes VMI de $\text{I}(^2P_{3/2})$ en las cuatro configuraciones de polarización bombeo-sonda XX, XZ, ZX y ZZ, enfoque que ha dado buenos resultados en el pasado para discriminar las contribuciones de procesos independientes y que se muestran en la Figura 5.11. Ha tenido que emplearse la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones (VMI), en vez de la técnica de tomografía de velocidades con imágenes de iones (*Slicing*), debido al carácter paralelo del anillo procedente del experimento a un solo láser. Cuando la polarización del láser que genera una señal paralela – el láser de sonda en el presente caso – se configura paralela al eje Z, la rodaja central de la esfera de iones promedia a cero. De hecho, el grado de carácter paralelo de una señal puede comprobarse con una imagen de *slicing* para esa configuración.

Como era de esperar, el anillo anisotrópico se convierte en un círculo cuando la polarización del láser de sonda se rota de X a Z, mientras que no depende de la polarización del láser de bombeo. Como puede verse en las imágenes de cartografía de velocidades sin invertir con la escala de color saturada representadas en la Figura 5.11, aparece un débil *aura*, como una contribución que rodea a la intensa contribución producida por un solo láser. Este *aura* muestra además, una dependencia con la polarización. Para distinguir mejor la dependencia con la polarización de esta señal, se ha dibujado un círculo punteado alrededor de cada imagen como una guía visual (véase la Figura 5.11). El tamaño del círculo ha sido elegido para ajustar la imagen ZZ, que está libre de cualquier efecto de anisotropía. Claramente, el círculo se adapta a la perfección al *aura* de la imagen ZX, pero no lo hace en las imágenes XX y XZ. La divergencia se produce en los polos, donde el *aura* no alcanza el círculo, y en el ecuador, donde el *aura* sobresale del mismo. En resumen, se puede concluir que el *aura* corresponde a una señal perpendicular procedente de la acción combinada de los láseres de bombeo y sonda. Tal conclusión descarta la fotodisociación del CH_3I vibracionalmente excitado como la fuente de esta señal y apoya la propuesta de la formación de $\text{I}(^2P_{3/2})$ a 193 nm de acuerdo con Xu y Pratt [5].

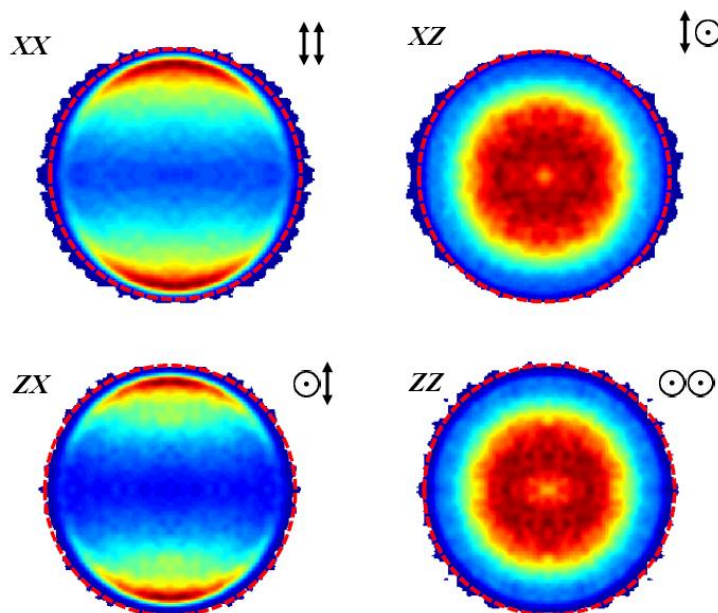


Figura 5.11: Imágenes VMI no invertidas del fragmento $I(^2P_{3/2})$ con la escala de color saturada, medidas para diferentes configuraciones de polarización de los láseres de bombeo y sonda, XX , XZ , ZX y ZZ . En la parte superior derecha de cada imagen, se indican las polarizaciones del láser de bombeo (izquierda) y sonda (derecha). El eje Z es paralelo al haz molecular. Se ha trazado un círculo rojo punteado alrededor de cada imagen como una guía visual, con la condición de que su tamaño ha sido elegido para ajustar la imagen ZZ .

La débil demostración que se acaba de presentar necesita confirmación adicional si nuestro objetivo es presentarlo como evidencia. El análisis visual llevado a cabo en el párrafo anterior, sin embargo, no puede trasladarse a una distribución de energía traslacional más cuantitativa, puesto que las imágenes ZX y XZ no son invertibles. No obstante, se puede llevar a cabo un análisis alternativo.

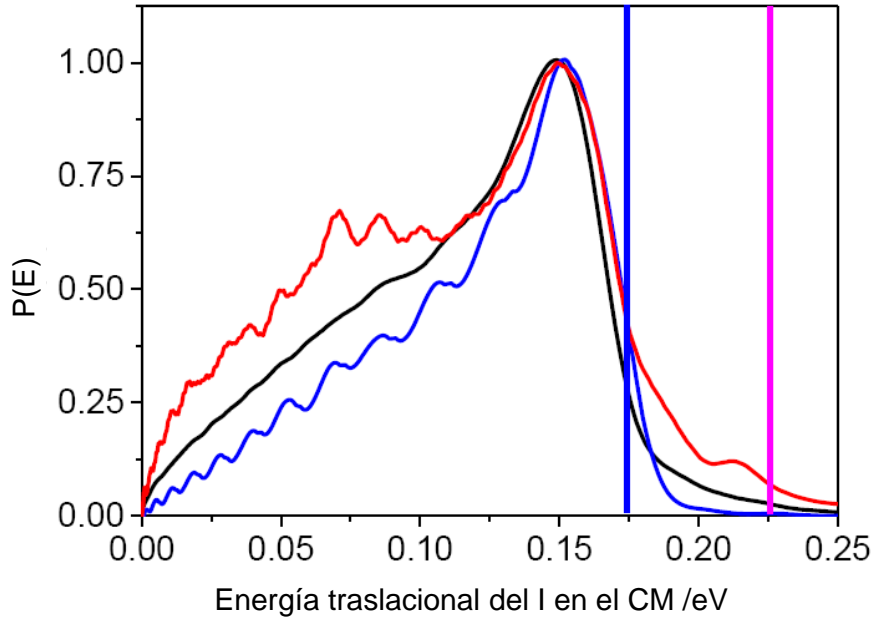


Figura 5.12: Distribuciones de energía traslacional del fragmento $I(^2P_{3/2})$ obtenidas por integración angular parcial y total de la imagen XX invertida de la Figura 5.10. Curva azul: integración de $\pm 15^\circ$ alrededor de los polos. Curva roja: integración de $\pm 15^\circ$ alrededor del ecuador. Curva negra: integración angular completa (360°). Las líneas verticales en la TED denotan la energía disponible tal y como se indica en la Figura 5.10.

En primer lugar, la imagen XX invertida puede ser integrada angularmente en un intervalo determinado. Las TEDs resultantes después de la integración parcial ($\pm 15^\circ$) de la imagen XX invertida alrededor de los polos (curva azul) y en el ecuador (curva roja) se presentan junto con la TED obtenida por integración completa a 360° (curva negra) en la Figura 5.12. La integración parcial confirma la naturaleza perpendicular de la débil contribución en el experimento a dos láseres (bombeo y sonda): la curva azul es claramente más estrecha que las otras dos, en particular en el lado de altas energías, donde la señal situada a la derecha de la referencia de energía disponible para el experimento a un color se reduce significativamente. El caso opuesto es para la curva roja (integración ecuatorial) que recoge las contribuciones perpendiculares, que es la distribución más ancha.

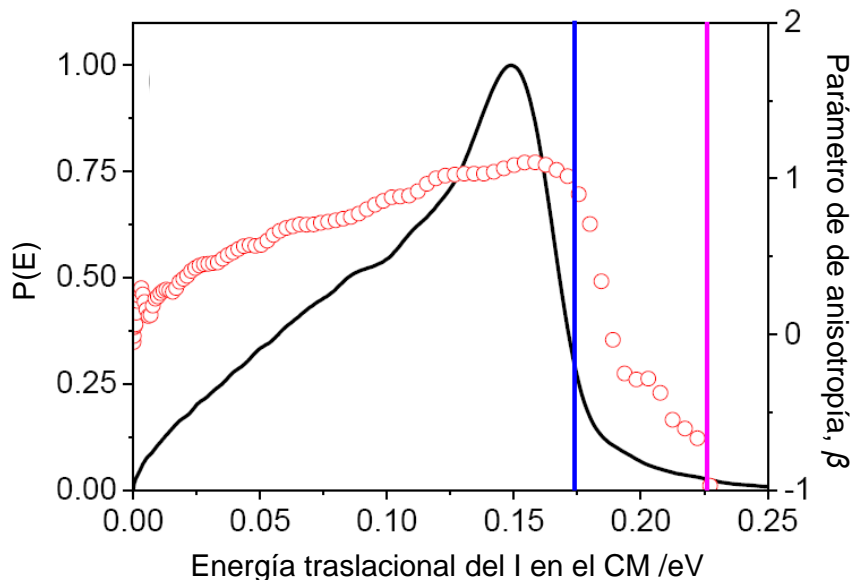


Figura 5.13: Variación del parámetro de anisotropía β obtenido a partir de la ecuación (5.3) (círculos) con la energía traslacional del fragmento yodo. La distribución obtenida por integración angular completa (línea negra) se incluye como referencia. Las barras verticales en la TED denotan la energía disponible tal y como se indica en la Figura 5.10.

Se llevó a cabo una segunda comprobación a través de la dependencia del parámetro de anisotropía β con la velocidad (o con la energía traslacional del fragmento yodo). La imagen XX invertida se integró radialmente, píxel a píxel, utilizando un software propio, y la distribución angular resultante fue ajustada a la ecuación (5.3). Para el ajuste fue necesario un único parámetro β , lo que sugiere que no hay efectos significativos de polarización para el fragmento $\text{I}(^2P_{3/2})$. El parámetro β obtenido se representa en la Figura 5.13 en función de la energía traslacional del $\text{I}(^2P_{3/2})$ en el centro de masas. Claramente, el parámetro β toma valores positivos (lo que indica un proceso paralelo) hasta la cola de altas energías, donde cae rápidamente a valores cercanos a cero. La Figura 5.13 proporciona, por tanto, la confirmación necesaria para asignar la cola a altas energías de la TED del $\text{I}(^2P_{3/2})$ a la producción de átomos de $\text{I}(^2P_{3/2})$ a 193 nm, que, como sugirieron Xu y Pratt [5], correlaciona con fragmentos CH_3 altamente excitados internamente. La pequeña señal registrada no nos permite, sin embargo, determinar un valor fiable para Φ .

En un trabajo anterior sobre la fotodisociación de CH_3I en la transición 3_0^1 de la banda B [4], se determinó un rendimiento cuántico Φ de 0.07 para la formación de átomos de $\text{I}(^2P_{3/2})$ en correlación con fragmentos $\text{CH}_3(\nu_1=1)$. Para los productos en el estado fundamental $\text{CH}_3(\nu=0)$, la técnica de tomografía de velocidades con imágenes de iones proporciona una evidencia visual de la pequeña formación de átomos de yodo en su estado fundamental (véase la Figura 1c de la Ref. [4]), aunque la cuantificación de Φ no fue concluyente. En los experimentos actuales, hemos observado átomos de yodo en su estado fundamental en correlación con fragmentos $\text{CH}_3(\nu_1=1)$ con un $\Phi \approx 0.01$, mientras que la formación de fragmentos $\text{CH}_3(\nu=0)$ y $\text{CH}_3(\nu_2=1)$ ocurre exclusivamente en correlación con átomos de I^* ($\Phi=0$). En los experimentos realizados por Xu y Pratt [5], sólo los radicales metilo en correlación con los átomos de yodo en su estado espín-órbita excitado se observaron por ionización a un fotón de VUV. La alta excitación interna (≈ 1.86 eV), estimada para los fragmentos CH_3 en correlación con átomos de yodo en su estado fundamental, reduciría drásticamente los factores Frank-Condon asociados y, por tanto, la señal correspondiente [5].

5.4. Conclusiones

Los resultados presentados en este trabajo consolidan el relevante papel que juega el cruce de curvas entre el estado Rydberg 3R_1 de la banda B y el estado repulsivo 1Q_1 de la banda A en la predisociación del CH_3I en la banda B .

Las principales conclusiones que se pueden extraer de este trabajo son las siguientes: La alta sensibilidad de la combinación formada por las técnicas de tomografía de velocidades con imágenes de iones y detección REMPI (2+1) de los fragmentos metilo empleada en este trabajo, confirma la producción de átomos de $\text{I}(^2P_{3/2})$ en correlación con fragmentos metilo con un cuanto de excitación en el modo de tensión simétrica de enlace $\text{CH}_3(\nu_1=1)$.

La observación directa de átomos de yodo en su estado fundamental por detección REMPI (2+1) de esta especie confirma que el $\text{I}(^2P_{3/2})$ se produce en correlación con CH_3 muy excitado, en concordancia con el trabajo de Xu y Pratt [5].

La actividad vibracional en el modo de tensión simétrico ν_1 del fragmento metilo está relacionada con cambios geométricos producidos en la etapa de absorción al estado 1Q_1 y a través de cruces de curvas no adiabáticas $^1Q_1 \leftarrow ^3R_1$ y $^1Q_1 \leftarrow ^3Q_0$, lo que sugiere que la geometría del CH_3I en el estado 1Q_1 no está bien descrita por la teoría *ab initio* actual.

Los momentos bipolares de Dixon de segundo orden, $\beta_0^2(02)$, $\beta_0^2(22)$ y $\beta_0^0(22)$, medidos para los fragmentos CH₃($\nu=0$) y CH₃($\nu_1=1$), toman valores cercanos a cero a 193 nm debido a la confluencia de diversos efectos, tales como la ruptura de la aproximación URD, el efecto del cruce de estados $^1Q_1 \leftarrow ^3R_1$ y la despolarización inducida por la rotación de la molécula padre.

Los experimentos llevados a cabo en el presente trabajo introducen algunas nuevas cuestiones. En primer lugar, la actividad vibracional del CH₃(ν_1). Por desgracia, el canal CH₃(ν)+I, cuando se observa, no presenta la señal necesaria para un estudio estereodinámico cuantitativo. En segundo lugar, si es posible rastrear de manera específica el papel de las intersecciones cónicas a través de mediciones estereodinámicas. Y en tercer lugar, si los momentos bipolares reales pueden ser medidos en la banda *B*. Para resolver estas cuestiones deben realizarse nuevos experimentos. La estereodinámica de la fotodisociación del CH₃I en la banda *A* estudiada a diferentes longitudes de onda debe proporcionar información relativa a la primera y segunda cuestiones. La técnica de tomografía de velocidades con imágenes de iones nos ha permitido determinar con gran precisión la contribución general de los procesos adiabáticos y no adiabáticos, incluyendo medidas de la anisotropía y de los rendimientos cuánticos en la banda *A* [4, 6, 108]. Un estudio similar arrojaría luz a las cuestiones no resueltas. Para resolver la tercera pregunta, se necesita un estudio estereodinámico resuelto en tiempo en la escala de los femtosegundos. Hasta la fecha, no hay evidencia disponible sobre la técnica de tomografía de velocidades con imágenes de iones (o equivalente) aplicada a experimentos de fotodisociación resuelta en tiempo.

Capítulo 6

Dinámica de fotodisociación del radical alilo (C_3H_5) por cartografía de velocidades con imágenes de iones

En este Capítulo se presentan los resultados más relevantes obtenidos en la presente Tesis Doctoral sobre la dinámica de fotodisociación del radical alilo (C_3H_5) en un amplio intervalo de longitudes de onda de fotólisis en la región ultravioleta. Los radicales C_3H_5 fueron producidos mediante pirólisis del precursor yoduro de alilo (C_3H_5I). Para ello, se implementó un horno pirolítico en la máquina de haces moleculares de forma que se pudiera operar tanto en configuración de haces moleculares convencionales (horno pirolítico apagado), como de haces de radicales moleculares fríos (horno pirolítico encendido), sin necesidad de llevar a cabo modificaciones en el sistema experimental. La fotodisociación del radical alilo se ha estudiado en la región comprendida entre 216 nm y 243 nm por cartografía de velocidades con imágenes de iones, tanto de canales que dan lugar a átomos de hidrógeno, como de canales que dan lugar a fragmentos metilo, empleando esquemas de detección REMPI (2+1).

La puesta a punto del horno pirolítico y del haz de radicales moleculares libres se ha llevado a cabo por medio de la formación de radicales metilo (CH_3) fríos a partir de distintos precursores y el estudio de la fotodisociación de dichos radicales a 216 nm, empleando tomografía y cartografía de velocidades con imágenes de iones y detección REMPI (2+1) y REMPI (3+1) del átomo de hidrógeno (H) producido en el proceso.

6.1. Introducción

A lo largo de buena parte de la historia de la Química, el estudio de las reacciones químicas se ha limitado a caracterizar empíricamente los reactivos y productos implicados, lo que ha conducido a un análisis indirecto de los mecanismos responsables de dichos procesos. Las especies reactivas intermedias son, sin embargo, las especies más interesantes en muchos aspectos. En la transformación de reactivos a productos, las reacciones químicas pasan a través de uno o más estados transitorios, determinados en la mayoría de los casos por especies reactivas intermedias, que constituyen posiciones clave de los caminos de reacción [39].

En particular, se sabe que los radicales libres neutros son especies reactivas intermedias en muchos procesos químicos relevantes. Difíciles de producir en condiciones bien definidas y difíciles de detectar, la información existente sobre su fotoquímica ha sido, en general, limitada en comparación con la disponible para moléculas estables [127]. El desarrollo de nuevos y eficientes métodos de generación de radicales libres en las últimas décadas, ha permitido emplear el abanico disponible de técnicas de espectroscopía láser para caracterizar la fotoquímica de dichas especies en fase gaseosa y ampliar considerablemente la información relativa sobre las mismas. La comprensión de la dinámica de reacción de especies reactivas intermedias constituye, no obstante, un desafío permanente [39].

Los radicales libres juegan un papel crucial en muchos aspectos de la Química y la Física. Durante los procesos de combustión, los radicales libres son los principales productos intermedios en las reacciones en cadena [128–132]. Son importantes intermedios en el craqueo de los hidrocarburos, posiblemente el proceso químico industrial más extendido [128, 129, 131]. En algunos casos, la química de estos sistemas esta gobernada por la dinámica de unas pocas especies radicales, razón por la cual resulta tan relevante identificar qué especies radicales intervienen así como sus concentraciones. En concreto, durante el proceso de fotodisociación de determinados radicales de hidrocarburos, las especies electrónicamente excitadas sufren conversión interna al estado electrónico fundamental, al que llegan con una energía de excitación interna equivalente a una temperatura de vibración alrededor de varios miles de Kelvin. Conocer la dinámica de fotodisociación de estos radicales es, por tanto, crucial para predecir la energética y los productos de disociación de los hidrocarburos precursores [133]. Como ejemplo se puede citar la formación de hollines que se producen en los motores de combustión que contienen hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), que resultan altamente carcinógenos para el ser humano. La formación de hollín en la combustión es complicada y está constituida por muchas reacciones relacionadas con radicales elementales, por lo que el estudio de la dinámica de fotodisociación de PAHs, a través del análisis de los estados electrónicos

excitados de los radicales libres que participan en la combustión y de su mecanismo de descomposición es altamente relevante y podría proporcionar una comprensión fundamental de los procesos que llevan a la formación de hollines.

En la Química Atmosférica, conocer la dinámica de descomposición de los radicales implicados también es importante, ya que la luz solar genera suficiente energía para disociar las moléculas en la atmósfera, produciendo gran variedad de radicales [134–137]. Podemos citar el caso del dióxido de nitrógeno, un gas de color marrón que juega un papel importante en la formación de niebla tóxica. El óxido nítrico que se produce en la combustión de oxígeno y nitrógeno en los vehículos, se convierte en dióxido de nitrógeno en la atmósfera. Cuando la concentración de dióxido de nitrógeno es alta, la luz del sol en la troposfera fotodisocia el dióxido de nitrógeno y finalmente forma ozono, que es un constituyente de la niebla tóxica y causa enfermedades respiratorias. Otro ejemplo famoso, es la reducción de la capa de ozono en la estratosfera. Los clorofluorocarbonos (CFC) no reactivos liberados de los refrigerantes y propelentes, se fotodisocian por la radiación ultravioleta de la luz solar en la estratosfera, y finalmente forman el monóxido de cloro (ClO), radical que reacciona con el ozono en una serie de reacciones en cadena. Este proceso en la atmósfera superior se cree que es el principal mecanismo para la reducción de la capa de ozono [133].

Otro área importante de los radicales libres es la Química Interestelar. Varios estudios espectroscópicos han demostrado la existencia de radicales en el espacio interestelar [138–141]. El estudio de la espectroscopía de radicales ayuda a identificar la composición de las nubes interestelares y su abundancia.

Como se ha mencionado anteriormente, la dificultad para generar de manera efectiva concentraciones significativas de radicales libres, ha constituido el principal escollo para su estudio. El estudio experimental de la dinámica de reacción de radicales en haces moleculares implica el desarrollo de fuentes de radicales puros y en alta concentración en fase gaseosa. En la literatura existen numerosos ejemplos en los que se emplea fotólisis [40, 41], pirólisis [42], descargas eléctricas [43] y reacciones químicas [44]. Los métodos más empleados para el caso concreto del estudio de la fotodisociación de radicales en haces moleculares son la fotólisis y la ruptura por descarga de moléculas precursoras, en los que los radicales se forman durante la etapa inicial de la expansión, de modo que pueden enfriarse durante la misma. La principal ventaja de usar estos métodos es el enfriamiento efectivo de los radicales en todos sus grados de libertad. La principal desventaja es que los precursores aparecen acompañando a los radicales en el haz molecular, haciendo, en muchos casos, extremadamente difícil el estudio de la fotoquímica de los mismos [142].

En este trabajo de Tesis Doctoral se ha investigado la dinámica de fotodisociación del radical alilo (C_3H_5), producida tras la excitación electrónica en el rango de longitudes de onda 216–243 nm, detectando de forma resonante (REMPI) los fragmentos CH_3 y H. El radical alilo se ha generado mediante pirólisis del yoduro de alilo, que no sólo evita la presencia del precursor del radical de interés en el haz molecular, sino que mantiene la ventaja de generar radicales fríos en todos los grados de libertad al producirse la pirólisis previamente a la expansión supersónica. Con tal fin, se ha acoplado un horno pirolítico a la válvula pulsada existente, siguiendo el diseño de Chen y colaboradores [45, 47], tal y como se explica con detalle en la Sección 2.2.1. de generación de radicales del Capítulo 2.

Este Capítulo se estructura de la siguiente manera. En primer lugar, se presentan los experimentos de puesta a punto del haz molecular de radicales libres fríos por pirólisis, que incluyen la caracterización y puesta a punto del horno pirolítico empleado. Esta puesta a punto se ha realizado con radicales metilo (CH_3) y ello ha dado pie al estudio de la fotodisociación de dicho radical a 216 nm. El Capítulo termina con los resultados más relevantes correspondientes a la dinámica de fotodisociación del radical alilo (C_3H_5).

6.2. Experimentos de puesta a punto del haz molecular de radicales por pirólisis

6.2.1. Detalles experimentales

En el Capítulo 2 de la Tesis Doctoral se ha descrito en detalle la construcción del horno pirolítico empleado para la generación de haces pulsados de radicales libres fríos, incluyendo sus componentes y el acoplamiento a la válvula pulsada. El conjunto constituido por la válvula pulsada y el horno pirolítico se ajustó para poder trabajar tanto en condiciones de formación de radicales (haz molecular de radicales) como de haces moleculares convencionales.

Con el fin de poner a punto el horno pirolítico, se produjo un haz pulsado de radicales metilo (CH_3) fríos utilizando como precursor yoduro de metilo (CH_3I). En primer lugar se genera un haz molecular de yoduro de metilo mediante la expansión supersónica de una mezcla de CH_3I y He (10 %) con 1 atm de sobrepresión en vacío, usando una válvula pulsada (General Valve Series 9, 0.5 mm de orificio). El pulso de gas producido en la expansión atraviesa un colimador tronco-cónico (Beam Dynamics modelo estándar 2, con orificio de 0.5 mm de diámetro) y llega a la cámara de ionización, donde el haz molecular es interceptado, a cierta distancia de las placas

eléctricas de un espectrómetro de masas por tiempo de vuelo (TOFMS, del inglés *Time of Flight Mass Spectrometry*), por los pulsos láser de excitación y de sonda, los cuales se enfocan sobre el mismo (distancia focal $f=25$ cm). En este primer paso de la puesta a punto de la válvula pirolítica, se empleó un único pulso láser para la disociación del CH_3I padre y la detección de los fragmentos metilo. La fotodisociación del precursor CH_3I a 333.45 nm produce radicales metilo en el estado vibracional fundamental, $\text{CH}_3(\nu=0)$, que se detectan por cartografía de velocidades con imágenes de iones de manera muy efectiva a 333.45 nm mediante un esquema REMPI (2+1) a través de la rama Q de la transición a dos fotones al estado Rydberg $3p_z$. La radiación láser a 333.45 nm se genera por doblado de la frecuencia fundamental de un láser de colorante (Sirah Cobra-Stretch) bombeado, a su vez, por un láser Nd:YAG (Quanta Ray Pro190). Los iones generados son acelerados por lentes iónicas y atraviesan la región libre de campo (45 cm) antes de llegar al detector MCP (configuración *Chevron*, 40 mm de diámetro). La avalancha de electrones resultante golpea una pantalla de fósforo (P47), creando así la imagen de iones que se registra utilizando una cámara (CCD) (SONY 1024 X 768 píxeles), como se explicó detalladamente en el Capítulo 2.

Con el horno pirolítico apagado se lleva a cabo el experimento de bombeo y sonda a un solo láser (333.45 nm), siendo necesario ajustar la distancia entre el conjunto válvula-horno y el colimador troncocónico (*skimmer*) hasta obtener la imagen de iones del fragmento $\text{CH}_3(\nu=0)$ deseada, que se muestra en el panel izquierdo de la Figura 6.1.

Al encender el horno pirolítico e ir aumentando paulatinamente la temperatura del mismo, se observa cómo los anillos característicos del fragmento $\text{CH}_3(\nu=0)$ van desapareciendo y, en su lugar, se forma un punto intenso en el centro de la imagen, que ocupa sólo unos pocos píxeles (véase el panel derecho de la Figura 6.1). La desaparición de los anillos característicos del proceso de fotodisociación del CH_3I , y la aparición del punto central intenso en la imagen, indican la descomposición térmica en el horno pirolítico de las moléculas de CH_3I en el haz molecular y la aparición de radicales CH_3 fríos en alta concentración.



Figura 6.1: Imágenes de cartografía de velocidades con imágenes de iones, VMI simetrizadas sin invertir correspondientes al radical CH_3 , procedente de la fotodisociación y de la descomposición térmica del CH_3I . La imagen de la izquierda corresponde al proceso de fotodisociación del CH_3I a 334.45 nm y detección por REMPI (2+1) del fragmento $CH_3(\nu=0)$ con el mismo pulso láser. Al encender el horno pirolítico, manteniendo invariables el resto de condiciones experimentales, se obtiene la imagen de la derecha, consistente en un punto intenso en el centro de la imagen que ocupa unos pocos píxeles, correspondiente al radical $CH_3(\nu=0)$, detectado por REMPI (2+1) a 334.45 nm, generado por pirólisis de CH_3I .

6.2.2. Fotodisociación del radical $CH_3(\nu=0)$ a 216 nm

Una vez que se comprobó el funcionamiento del horno pirolítico para la formación de un haz de radicales metilo fríos, $CH_3(\nu=0)$, se llevó a cabo una caracterización completa del sistema experimental, empleando para ello un proceso de fotodisociación de radicales bien estudiado en la literatura.

Se eligió la fotodisociación del radical $CH_3(\nu=0)$ a 216 nm con cartografía y tomografía de velocidades con imágenes de iones y detección resonante (REMPI) de los átomos de hidrógeno resultantes del proceso, empleando distintos precursores. Se realizaron tres tipos de experimentos:

- Fotodisociación de $\text{CH}_3(\nu=0)$ formado por pirólisis de CH_3I y detección de H por REMPI (3+1).
- Fotodisociación de $\text{CH}_3(\nu=0)$ formado por pirólisis de peróxido de di-terc-butilo (DTBP, del inglés, *Di-Tert-Butyl Peroxide*) y detección de H por REMPI (3+1).
- Fotodisociación de $\text{CH}_3(\nu=0)$ formado por pirólisis de DTBP y detección de H por REMPI (2+1).

Introducción

El radical metilo (CH_3) es un radical de gran importancia debido a su papel relevante en diferentes áreas como la atmosférica [134], la química interestelar [138] o la combustión de hidrocarburos [132]. Debido a que es el alquilo radical más simple, se ha considerado históricamente como sistema de referencia en la teoría de orbitales moleculares para el estudio de la fotoquímica de gran variedad de hidrocarburos.

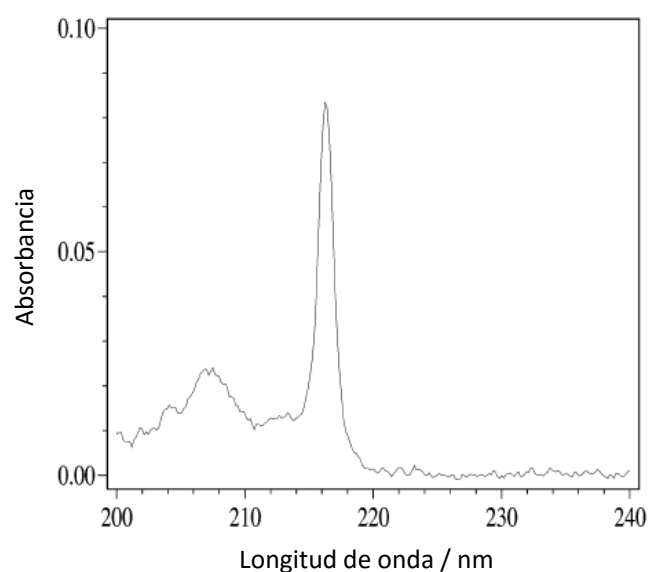


Figura 6.2: Espectro de absorción del radical CH_3 tomado de la Ref. [143].

La espectroscopía ultravioleta (UV) del radical metilo fue estudiada por primera vez por Herzberg y Shoosmith [144]. Estos autores observaron una fuerte transición a 216 nm que fue asignada a la banda 0_0^0 , originada por la excitación del electrón no apareado $2p_z$ al orbital Rydberg $3s$. Posteriormente, Callear y Metcalfe proporcionaron la asignación más completa de las bandas vibrónicas de la transición electrónica

$2p_z \rightarrow 3s$ en el intervalo de longitudes de onda 216–204 nm, a partir del cual el espectro (mostrado en la Figura 6.2) se convierte en un amplio continuo [145]. El ensanchamiento del espectro producido a longitudes de onda superiores a 216 nm fue atribuido a una predisociación rápida del estado excitado por efecto túnel del átomo de H [146].

La dinámica de predisociación del estado Rydberg $3s$ para los radicales CH_3 y CD_3 ha sido estudiada por Westre y colaboradores utilizando espectroscopía Raman [147, 148] y por Settersten y colaboradores [149]. El tiempo de vida de la predisociación del nivel 0_0^0 se determinó en <82 fs a partir de anchuras de línea, indicando que la predisociación del estado $3s$ es extremadamente rápida. Sin embargo, se sabe que los tiempos de vida extraídos de anchuras de línea espectral o métodos indirectos pueden tener grandes errores debido a que compiten efectos de ensanchamiento experimentales que son difíciles de cuantificar.

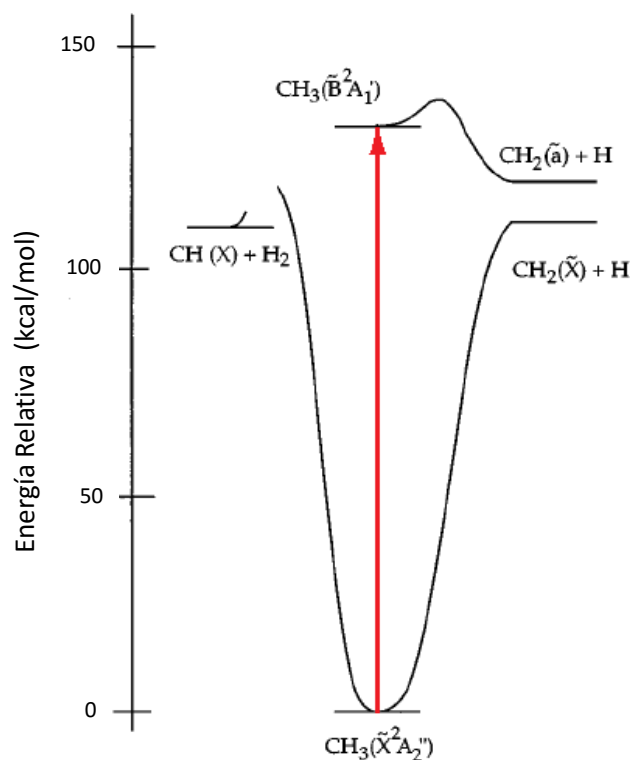
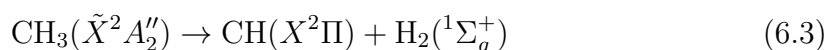
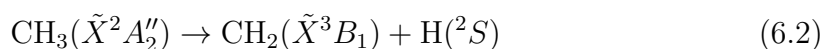
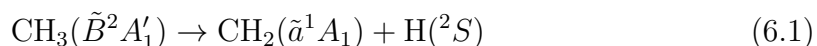


Figura 6.3: Diagrama energético del radical metilo en el que se muestran los canales de disociación accesibles a una excitación de 216 nm. Tomado de la Ref. [150].

A 216 nm hay tres caminos disociativos energéticamente permitidos para el radical CH_3 , como se puede observar en la Figura 6.3. Las correlaciones adiabáticas de

los estados del radical metilo fueron calculadas teóricamente por Yu y colaboradores [151], encontrándose que el estado Rydberg $3s$ ($\tilde{B}^2A'_1$) correlaciona a través de una pequeña barrera (alrededor de 0.27 eV) con la formación de metileno singlete $\text{CH}_2(\tilde{a}^1A_1)$, mientras que el estado fundamental correlaciona con dos canales disociativos asintóticos:



Aunque la eliminación de hidrógeno molecular no correlaciona con el estado $\text{CH}_3(\tilde{B}^2A'_1)$ a lo largo de ninguna de las vías C_{2v} o C_s piramidal, las vías C_s plana o C_1 sí están permitidas para dicho proceso. Los autores concluyeron que el fragmento CH se origina en la disociación secundaria del metileno, lo que implica que la eliminación de H_2 no compite eficazmente con la ruptura simple del enlace C–H. Por tanto, sólo se consideró la eliminación del átomo de H a partir de la fotodisociación del radical metilo.

Las medidas espectroscópicas y los trabajos teóricos se complementaron con estudios experimentales de la fotodisociación del CH_3 en el estado \tilde{B} . En 1988, Chen y colaboradores investigaron la fotoquímica del radical metilo a 216 nm y detectaron el fotofragmento CH_2 por fotoionización a 10.5 eV, aunque el estado de espín del metileno no se pudo asignar [152]. No se observó producto CH^+ , pero puesto que el fotón de 10.5 eV se encuentra por debajo del potencial de ionización adiabático del $\text{CH}_2(\Pi, \nu=0)$, no fue posible establecer relación alguna entre la formación de átomos de H y el proceso de eliminación de H_2 . Más tarde, en 1994, Dixon y colaboradores midieron el tiempo de vuelo del átomo de H procedente de la fotodisociación del radical metilo a 216 nm, utilizando la pirólisis del azometano ($\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$), como precursor limpio de radicales metilo [153]. En dicha investigación, los autores sugieren que a 216 nm sólo se produce $\text{CH}_2(\tilde{a}^1A_1)$, en concordancia con las predicciones teóricas, aunque el porcentaje de energía traslacional en los fragmentos es consistente con la formación de metileno singlete o triplete.

A 193 nm, la dinámica de fotodisociación del radical metilo ha sido estudiada por Lee y colaboradores en 1995, usando espectroscopía traslacional de fotofragmentos

[150]. A 193 nm están permitidos energéticamente los mismos canales de disociación del radical metilo que a 216 nm y, por tanto, es posible establecer una comparación cualitativa de ambos procesos. La distribución de energía traslacional de los productos presenta un máximo a ≈ 0.56 eV y se obtuvo un valor para el parámetro de anisotropía β del proceso a partir de los datos correspondientes al átomo de H de -0.9 ± 0.1 , que corresponde a una transición perpendicular prácticamente pura. Los resultados indican una disociación directa y rápida que fue asignada a la transición electrónica desde el electrón desapareado $2p_z$ a un orbital Rydberg $3s$ por encima de la barrera, aunque la anchura de la distribución de energía interna medida sugería que la disociación se produce a partir de una amplia gama de geometrías disociativas. Los únicos productos observados en el proceso a un fotón fueron CH₂ y H. Aunque no se pudo realizar una asignación inequívoca del estado de espín detectado del producto metileno, se propuso que, a la luz de la distribución de energía de traslación y cálculos teórico, el producto de disociación predominante era el CH₂(\tilde{a}^1A_1). Más recientemente Wu y colaboradores [142, 154] estudiaron el efecto de la excitación interna de la molécula padre en la dinámica de fotodisociación del radical metilo en el estado Rydberg $3s$ a 212.5 nm usando la técnica de Rydberg tagging del átomo de H. Dado que hasta la fecha el estado de espín del metileno no se ha determinado de manera definitiva para ninguna longitud de onda, cualquier medida en este sentido representaría una importante contribución al esclarecimiento de la fotoquímica del radical metilo.

Recientemente, nuestro grupo ha publicado dos estudios sobre la fotodisociación del radical metilo en la escala temporal de femtosegundos [155] y nanosegundos [156]. En un experimento de femtosegundos de tres colores, los radicales metilo fueron producidos en altas densidades a partir de la fotodisociación del yoduro de metilo por un primer pulso a 201.2 nm; un segundo pulso láser sintonizable alrededor de 330 nm se empleó para transferir población desde un estado vibracional determinado del estado fundamental al estado Rydberg $3p_z$ por absorción de dos fotones; finalmente, un pulso centrado a 400 nm ionizaba los fragmentos metilo excitados con tiempos de retraso variable y controlados en la escala de los femtosegundos. En el experimento se midieron los tiempos de vida de los estados vibracionales involucrados en el estado de Rydberg $3p_z$, obteniéndose valores del orden de los picosegundos, con una tendencia decreciente a medida que la población en los modos de tensión simétrica y de flexión tipo paraguas aumentaba. Los experimentos se complementaron con cálculos *ab initio* de alto nivel de los estados electrónicos involucrados, lo que permitió asociar los tiempos de vida medidos al proceso de predisociación electrónica producido por el acoplamiento no-adiabático entre el estado de Rydberg $3p_z$ y un estado de valencia repulsivo [155].

De forma complementaria al trabajo anterior, nuestro grupo ha estudiado la fotodisociación de los estados Rydberg $3s$ y $3p_z$ del radical metilo en la escala de nanosegundos empleando las técnicas de cartografía y tomografía de velocidades con imágenes de iones [156]. Las distribuciones de energía traslacional obtenidas para el fragmento $H(^2S)$ sugieren la existencia de diferentes mecanismos de predisociación para ambos estados. Los cálculos *ab initio* de alto nivel llevados a cabo muestran que, para el estado $3p_z$, después de un primer paso predisociativo, dos intersecciones cónicas permiten al radical excitado relajarse a estados electrónicos inferiores, abriendo caminos de reacción que conllevan la formación del co-fragmento metileno en diferentes estados electrónicos y permitiendo la transferencia de energía entre los diferentes grados de libertad. Por el contrario, los cálculos muestran que para el estado $3s$, se produce un mecanismo de predisociación directo.

Fotodisociación de $CH_3(\nu=0)$ formado por pirólisis de CH_3I y detección de H por REMPI (3+1)

El yoduro de metilo (CH_3I) fue el primer precursor elegido para la generación de un haz de radicales $CH_3(\nu=0)$ por pirólisis, por haberse empleado en la puesta a punto inicial del horno pirolítico (véase la Sección 6.2.1).

En cuanto a la detección de los átomos de hidrógeno procedentes de la fotodisociación de los radicales $CH_3(\nu=0)$ a 216 nm, se empleó en primer lugar un esquema REMPI (3+1) a 364.5 nm correspondiente a la transición a tres fotones $2p(^2P_{1/2}) \leftarrow 1s(^2S_{1/2})$. Este esquema REMPI para la ionización de átomos de hidrógeno es menos eficiente que el esquema REMPI (2+1) a 243.1 nm, (correspondiente a la transición de dos fotones $2s(^2S_{1/2}) \leftarrow 1s(^2S_{1/2})$), dado que implica la absorción de tres fotones en la etapa resonante. Por el contrario, presenta la ventaja de proporcionar una mayor resolución, ya que la anchura de línea asociada es lo suficientemente amplia como para incluir la distribución de velocidades generada por efecto Doppler en la expansión del átomo de H (que se lleva prácticamente todo el momento lineal en el proceso dada su pequeña masa) sin la necesidad de realizar un barrido de longitudes de onda del láser de detección [61, 157].

Para la formación de los radicales $CH_3(\nu=0)$ se empleó una corriente de 8.5 A (potencia de 59.5 W) aplicada al horno pirolítico, dado que en esas condiciones se obtuvo una mejor señal de átomos de hidrógeno procedentes del proceso de bombeo (216 nm) y sonda (364.5 nm). La energía del láser de sonda a 364.5 nm fue de 14 mJ por pulso.

La Figura 6.4 muestra la imagen de cartografía de velocidades invertida, correspondiente al átomo de H procedente de la fotodisociación del radical $CH_3(\nu=0)$ a

216 nm y la correspondiente distribución de energía traslacional del átomo de H en el sistema de referencia del centro de masas, obtenida por integración angular de la imagen.

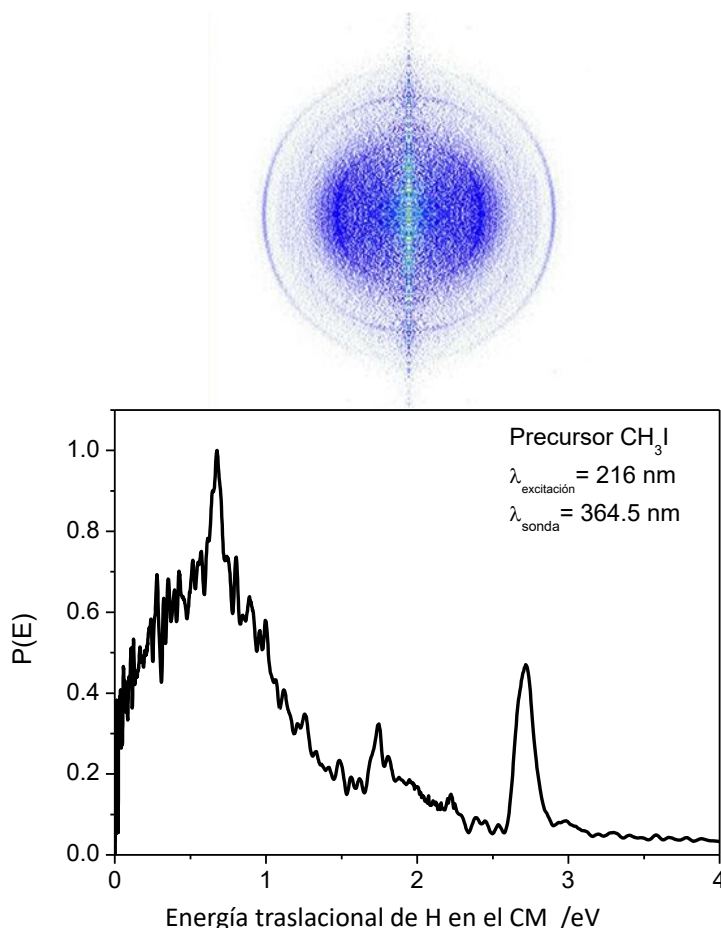


Figura 6.4: Panel superior: Imagen de cartografía de velocidades, VMI, invertida de los átomos de hidrógeno detectados por medio de un esquema REMPI (3+1) a 364.5 nm, procedentes de la fotodisociación del radical $CH_3(\nu=0)$ a 216 nm y utilizando CH_3I como precursor en la pirólisis. Panel inferior: Distribución de energía traslacional de los átomos de hidrógeno en el sistema de referencia del centro de masas, obtenida por integración angular de la imagen del panel superior.

Como puede verse, en la imagen se distinguen tres anillos anisotrópicos. Los dos anillos exteriores tienen menor intensidad que el anillo interior, el cual aparece además enmascarado por una señal carente de estructura que domina el centro de la imagen. Basándonos en la distribución de intensidades de los anillos, se pueden

asignar a procesos de naturaleza perpendicular los anillos exterior e interior, y a un proceso de carácter paralelo el anillo intermedio.

Los tres anillos de la imagen aparecen en la distribución de energía traslacional como tres picos. El pico más intenso, a 0.67 eV, está situado sobre una señal de fondo que abarca desde el origen hasta 1.53 eV. Los picos situados a 1.74 eV y 2.71 eV corresponden a los anillos intermedio y externo de la imagen. El pico estrecho que aparece a 0.67 eV se asocia con el canal de fotodisociación del radical metilo que da lugar a $\text{CH}_2(\tilde{a}^1A_1)+\text{H}(^2S)$, descrito en la literatura.

Los picos a 1.74 eV y 2.71 eV no coinciden energéticamente con ninguno de los posibles procesos de disociación del radical metilo a 216 nm, por lo que se llega a la conclusión de que proceden de un proceso de fotodisociación asociado con otras especies moleculares presentes en el haz molecular como consecuencia de la pirólisis del precursor CH_3I .

Basándonos en evidencias previas, estos dos picos han sido asignados a la fotodisociación de HI, formado en la pirólisis del CH_3I y presente en el haz molecular. Para corroborar dicha asignación se ha calculado la energética de la fotodisociación del HI a 216 nm. El HI presenta un espectro de absorción ancho con un máximo en torno a 220 nm y al disociar a estas longitudes de onda produce yodo en los dos estados espín-órbita $^2P_{3/2}$ y $^2P_{1/2}$ [158].

La energía disponible máxima (E_{av}) para la formación de yodo en sus dos estados espín-órbita viene dada por $E_{av} = h\nu - D_0 - E_{SO}$, donde la energía del fotón $h\nu$ es 5.74 eV (216 nm), D_0 es la energía de disociación del HI (3.054 eV) [158] y E_{SO} es cero para el yodo en su estado espín-órbita fundamental ($^2P_{3/2}$) y 0.943 eV para su estado espín-órbita excitado ($^2P_{1/2}$). Los valores obtenidos, 2.68 y 1.74 eV coinciden con los picos de la Figura 6.4 a 2.71 y 1.74 eV, confirmando la asignación.

Fotodisociación de $\text{CH}_3(\nu=0)$ formado por pirólisis de DTBP y detección de H por REMPI (3+1)

Como se ha visto en el apartado anterior, el uso de CH_3I como precursor de radicales metilo tiene la desventaja de la contaminación procedente de la fotodisociación del HI como subproducto de la pirólisis. Además, el anillo de interés correspondiente a la fotodisociación del radical metilo, aparece enmascarado por una señal intensa sin estructura que domina el centro de la imagen.

Para evitar los problemas anteriores, se decidió utilizar otro precursor, cuya pirólisis produjera una mayor concentración de radicales CH_3 en el haz molecular. El precursor elegido fue el peróxido de di-terc-butilo (DTBP), molécula que ha sido ampliamente utilizada en la bibliografía como precursor pirolítico de radicales metilo, ya que presenta seis grupos metilo, tres por cada grupo terc-butilo [150, 159, 160].

En este caso, la pirólisis se llevó a cabo en primer lugar con una corriente de 7 A (potencia de 49 W) y la energía del láser de sonda a 364.5 nm fue de 14 mJ por pulso.

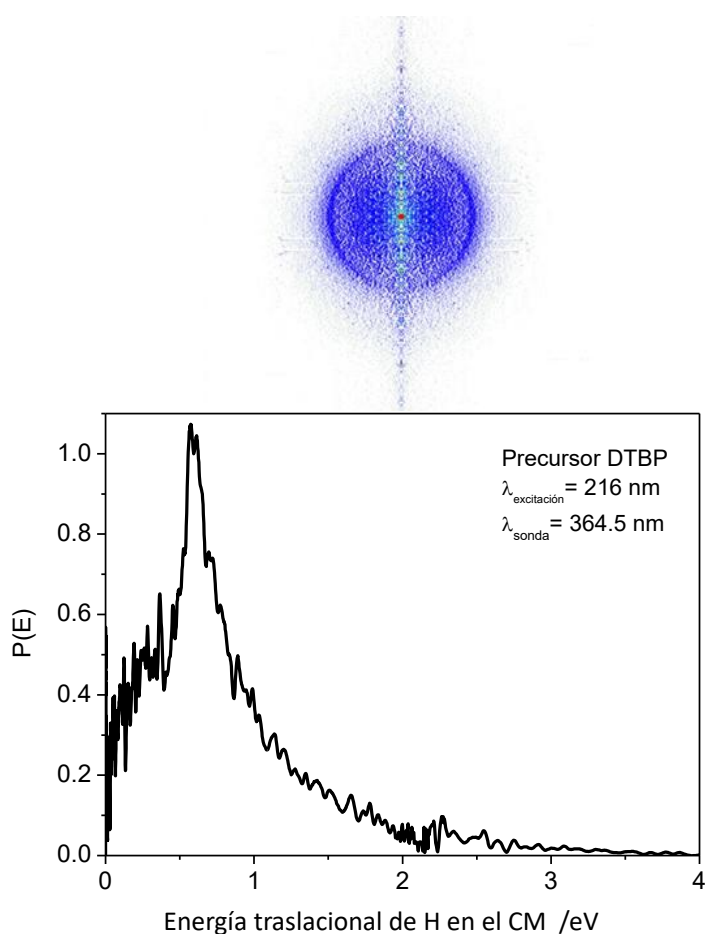


Figura 6.5: Panel superior: Imagen de cartografía de velocidades, VMI, invertida de los átomos de hidrógeno detectados por medio de un esquema REMPI (3+1) a 364.5 nm, procedentes de la fotodisociación del radical $CH_3(\nu=0)$ a 216 nm y utilizando DTBP como precursor en la pirólisis. Panel inferior: Distribución de energía traslacional de los átomos de hidrógeno en el sistema de referencia del centro de masas, obtenida por integración angular de la imagen del panel superior.

Como se puede apreciar en la imagen de iones y en la distribución de energía traslacional de los átomos de hidrógeno que se muestran en la Figura 6.5, el cambio de precursor no sólo produce una imagen y una distribución de energía traslacional libre de la contaminación procedente de la fotodisociación de HI, sino que mejora el contraste del anillo atribuido a átomos de hidrógeno procedentes de la fotodisociación del radical $\text{CH}_3(\nu=0)$ con respecto a la señal de fondo, que además queda confinada en la zona de más bajas energías.

Aún empleando DTBP como precursor se sigue obteniendo demasiada señal de átomos de hidrógeno de fondo sobre el anillo de interés. Se llevó a cabo entonces un estudio sobre cómo afecta la intensidad de corriente aplicada al horno pirolítico a la razón entre la señal del anillo y la señal de fondo. Como se puede apreciar en las distribuciones de energía traslacional de la Figura 6.6, a medida que disminuye la corriente, la contribución de fondo a bajas energías va disminuyendo con respecto al anillo, llegándose a una situación de compromiso entre un buen rendimiento de la pirólisis y generación de la señal de fondo, en torno a 6 A (42 W). La reducción de la componente lenta produce además un pequeño desplazamiento del pico principal.

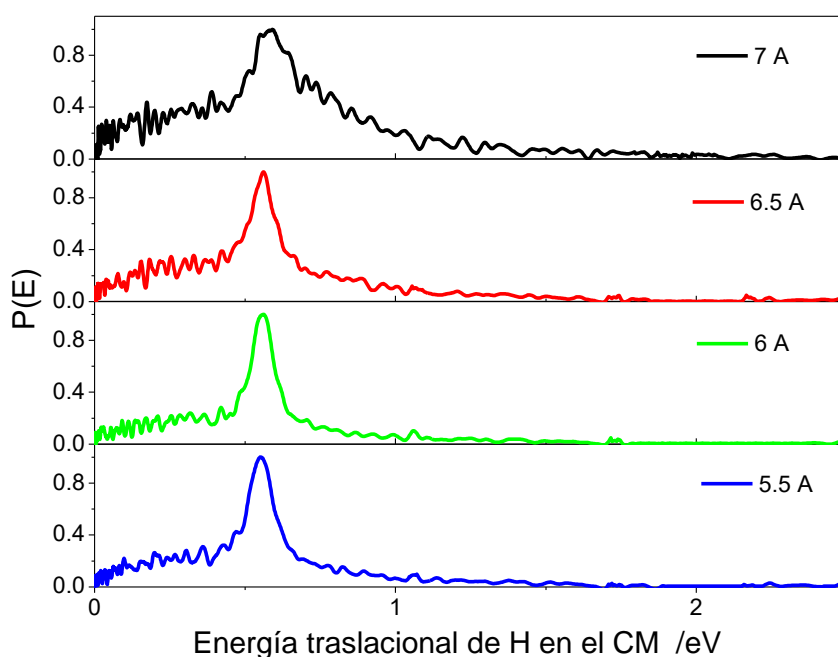


Figura 6.6: Distribuciones de energía traslacional de los átomos de hidrógeno en el sistema de referencia del centro de masas, obtenidas utilizando DTBP como precursor y a distintas intensidades de corriente aplicadas al horno pirolítico.

Fotodisociación de CH₃($\nu=0$) formado por pirólisis de DTBP y detección de H por REMPI (2+1)

Como se ha visto en el apartado anterior, aunque la razón entre la señal del anillo y la señal de fondo mejora sustancialmente al reducir la intensidad de corriente (y, por tanto, la potencia) del horno pirolítico, esta señal de fondo no termina de desaparecer del todo. Una posible fuente de los átomos de hidrógeno causante de la señal de fondo puede ser la ionización de átomos de hidrogeno procedentes de otros procesos y moléculas, como consecuencia de la alta energía necesaria para llevar a cabo la detección por REMPI (3+1) (se utilizan 14 mJ por pulso a 364.5 nm).

Los últimos experimentos realizados para la puesta a punto del sistema de generación de haces de radicales libres para el estudio de su fotodisociación, consistieron en cambiar el esquema de detección REMPI (3+1) para los átomos de hidrógeno procedentes de la fotodisociación de los radicales CH₃($\nu=0$), utilizado en los apartados anteriores, por un esquema REMPI (2+1), trabajando en las mismas condiciones de potencia del horno pirolítico (6 A, 7 V, 42 W), que se habían optimizado en el apartado anterior.

La detección REMPI (2+1) de átomos de hidrógeno requiere un proceso de absorción a dos fotones de 243.12 nm a través de la transición $2s(^2S_{1/2}) \leftarrow 1s(^2S_{1/2})$. Para este experimento se emplearon pulsos de 2 mJ por pulso. Dado que el ancho de línea de la transición es menor que el perfil Doppler de los átomos de hidrógeno, es necesario realizar un barrido en longitudes de onda que cubra el perfil Doppler de las velocidades del H durante la adquisición de señal, siendo éste el principal inconveniente del uso del esquema REMPI (2+1) para detectar átomos de hidrógeno. Sin embargo, la posibilidad de aumentar la señal y, por tanto, poder realizar tomografía de velocidades, compensan claramente este inconveniente.

En la Figura 6.7 se muestra la imagen de cartografía de velocidades invertida de los átomos de hidrógeno procedentes de la fotodisociación de radicales CH₃($\nu=0$) a 216 nm empleando DTBP como precursor, una potencia del horno pirolítico de 42 W y el esquema REMPI (2+1) a 243.12 nm. Puede apreciarse con claridad un anillo anisotrópico con carácter perpendicular, siendo la contribución de fondo muy débil. La correspondiente distribución de energía traslacional obtenida por integración angular de la imagen de cartografía de velocidades invertida se muestra también en la figura. Si comparamos esta distribución con las obtenidas en los apartados anteriores, se ve claramente cómo la contribución de fondo a bajas energías traslacionales ha desaparecido prácticamente del todo.

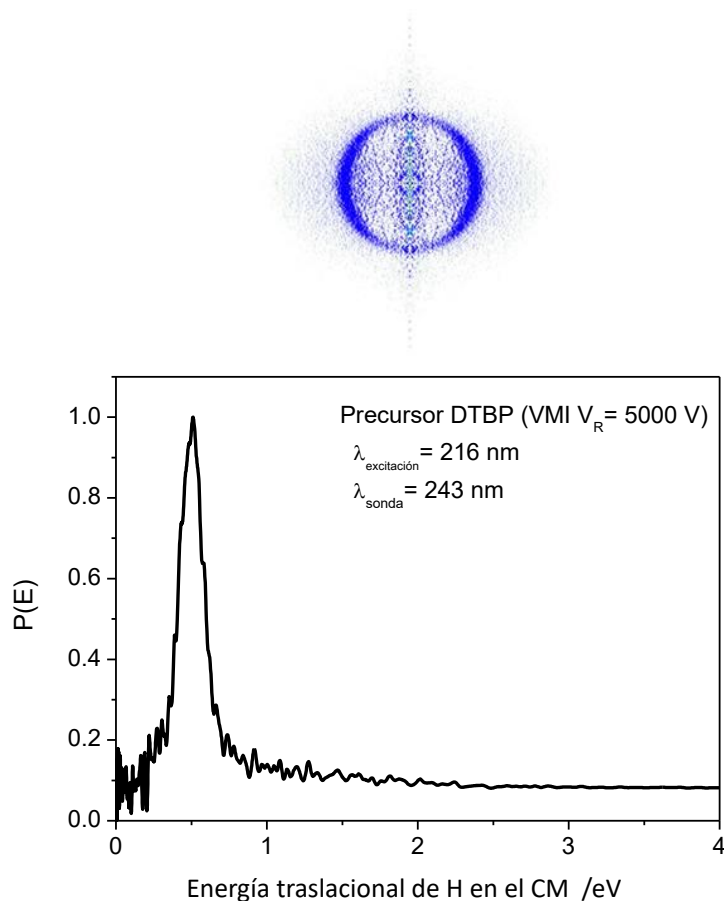


Figura 6.7: Panel superior: Imagen de cartografía de velocidades, VMI, invertida de los átomos de hidrógeno detectados por medio de un esquema REMPI (2+1) a 243.12 nm, procedentes de la fotodisociación del radical $\text{CH}_3(\nu=0)$ a 216 nm y utilizando DTBP como precursor en la pirólisis con una potencia de 42 W. Panel inferior: Distribución de energía traslacional de los átomos de hidrógeno en el sistema de referencia del centro de masas, obtenida por integración angular de la imagen del panel superior.

El hecho de haber aumentado sustancialmente la señal de átomos de hidrógeno procedentes de la fotodisociación del radical metilo al cambiar el esquema REMPI de detección, nos da ahora la posibilidad de realizar el experimento empleando la técnica de tomografía de velocidades, para comprobar si es posible mejorar aún más la imagen y la distribución de energía traslacional.

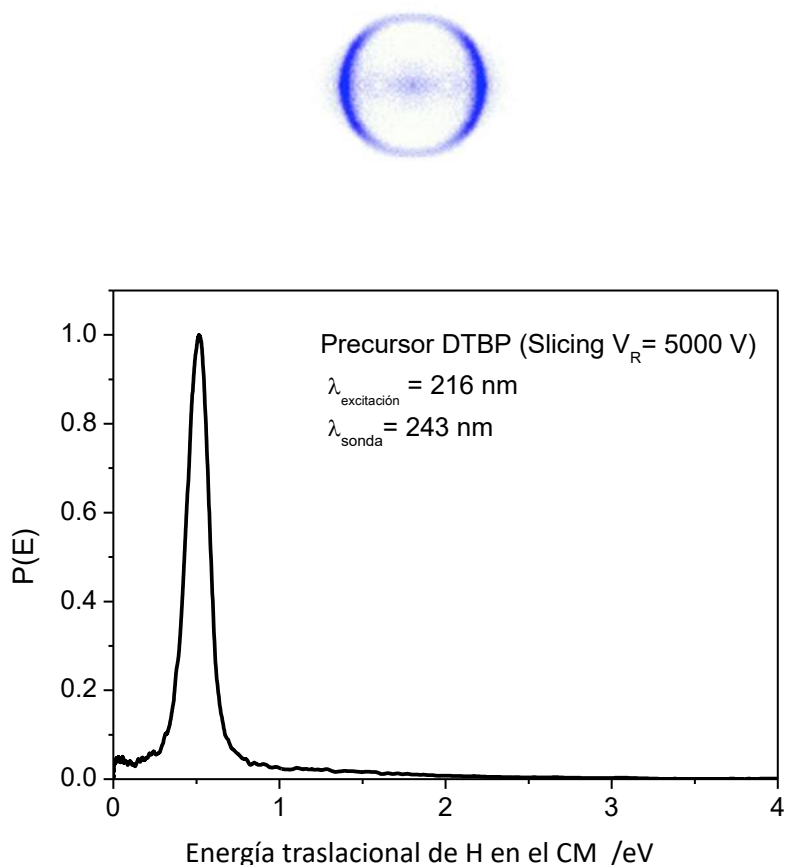


Figura 6.8: Panel superior: Imagen de tomografía de velocidades, *Slicing*, de los átomos de hidrógeno detectados por medio de un esquema REMPI (2+1) a 243.12 nm, procedentes de la fotodisociación del radical $CH_3(\nu=0)$ a 216 nm y utilizando DTBP como precursor en la pirólisis con una potencia de 42 W. Panel inferior: Distribución de energía traslacional de los átomos de hidrógeno en el sistema de referencia del centro de masas, obtenida por integración angular de la imagen del panel superior.

En la Figura 6.8 se muestra la imagen de los átomos de hidrógeno procedentes de la fotodisociación de radicales $CH_3(\nu=0)$ a 216 nm obtenida por tomografía de velocidades (*Slicing*), empleando DTBP como precursor, una potencia del horno pirolítico de 42 W y el esquema REMPI (2+1) a 243.12 nm. Es evidente de la simple inspección visual de la imagen, la gran mejora obtenida, apreciándose el anillo anisotrópico con carácter perpendicular, siendo la contribución de fondo prácticamente

nula. Comparando las imágenes de las Figuras 6.7 y 6.8 se observa que la imagen obtenida por tomografía de velocidades es mucho más limpia y el anillo es más estrecho que aquella obtenida por cartografía de velocidades. Esto queda reflejado en las correspondientes distribuciones de energía traslacional que se muestra en los paneles inferiores de ambas figuras.

El pico estrecho observado en la distribución de energía traslacional se asigna a átomos de hidrógeno en correlación con el radical metileno (CH_2) en el primer estado electrónico excitado ($\tilde{a} \ ^1A_1$), que se produce sin prácticamente excitación vibro-rotacional, lo que está de acuerdo con trabajos previos [153].

La integración radial de la imagen mostrada en la Figura 6.8 proporciona la distribución angular que se ajusta a la expresión para procesos de disociación a un fotón y detección REMPI (2+1) empleando luz linealmente polarizada

$$I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta_2 P_2 \cos \theta + \beta_4 P_4 \cos \theta + \beta_6 P_6 \cos \theta] \quad (6.4)$$

En la Figura 6.9 se muestra la distribución angular obtenida por la integración radial de la imagen mostrada en la Figura 6.8 junto con el ajuste correspondiente, empleando la ecuación (6.5). Si no se esperan efectos de polarización en los fotofragmentos, la ecuación (6.5) se puede truncar en $i=2$. Este es el caso para el fragmento $\text{H}(^2S)$ que con un momento angular total $J=1/2$ no puede mostrar alineamiento del momento angular. Por tanto, el valor de β_2 se identifica directamente con el parámetro de anisotropía espacial β .

El parámetro de anisotropía β obtenido del ajuste de la distribución angular es de -0.85 ± 0.05 . Este valor está muy próximo al valor límite $\beta=-1$ para una transición perpendicular pura.

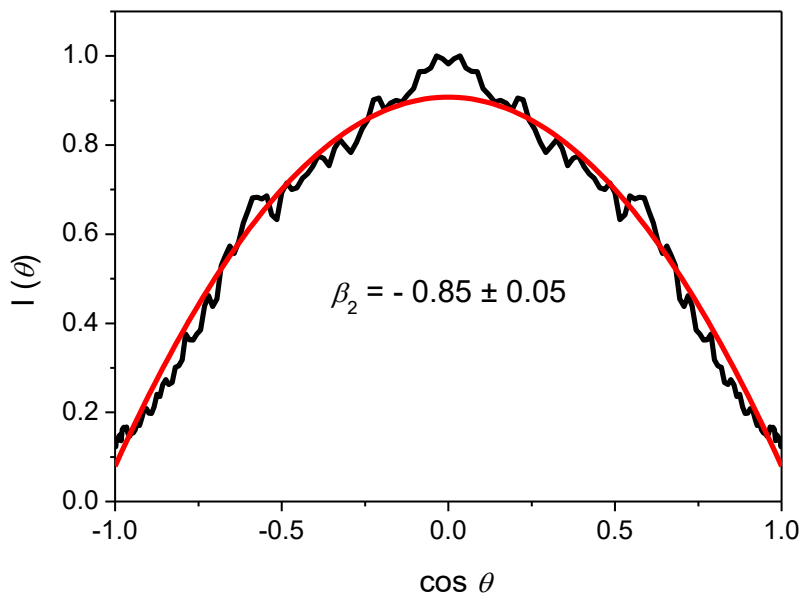


Figura 6.9: Distribución angular de los átomos de hidrógeno obtenida a partir de la integración radial de la imagen mostrada en la Figura 6.8. La curva roja corresponde al ajuste a la ecuación (6.5) con $i=2$ que proporciona un valor del parámetro de anisotropía de $\beta = -0.85 \pm 0.05$.

A partir de los experimentos realizados de puesta a punto del horno pirolítico para la formación de haces moleculares de radicales libres fríos, en particular de radicales metilo, $CH_3(\nu=0)$, y su fotodisociación en la primera banda de absorción, se puede concluir que: (i) para cada radical hay que encontrar el precursor adecuado, así como las condiciones de potencia apropiadas para la pirólisis. (ii) Si los fotoproductos de la fotodisociación del radical hidrocarbonado en estudio son átomos de hidrógeno, como es el caso de la fotodisociación del radical alilo que se va a estudiar en el siguiente Apartado, un esquema REMPI (2+1) a 243.12 nm es más apropiado que un esquema REMPI (3+1).

6.3. Dinámica de fotodisociación del radical alilo (C_3H_5) en la region UV de 216-243 nm

6.3.1. Introducción

El alilo (C_3H_5) es el radical hidrocarbonado más simple con conjugación tipo π (véase la Figura 6.10). Los tres átomos de carbono del radical alilo tienen hibridación sp^2 y se encuentran en el mismo plano [161, 162]. Los electrones π desapareados de los átomos de carbono están deslocalizados resonantemente, haciendo este radical muy estable [137]. El radical alilo es, después del benceno, probablemente el caso más utilizado en los libros de texto como ejemplo de estabilización por resonancia [39]. Sin embargo, el interés por este radical no es sólo de carácter fundamental. El radical alilo es abundante en muchos entornos reactivos que van desde el espacio interestelar [139–141] a los procesos de combustión [128–131]. Además, es uno de los precursores más importantes para la formación de benceno y otros compuestos cíclicos [163–165]. A pesar de los numerosos estudios experimentales y teóricos sobre la espectroscopía y la dinámica de disociación del radical alilo, todavía existen cuestiones sin resolver y resultados incluso contradictorios en la literatura.

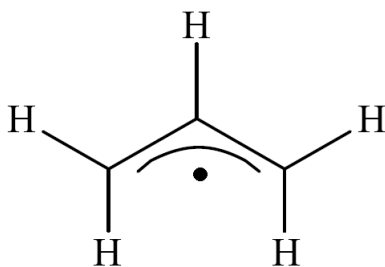


Figura 6.10: Estructura del radical alilo (C_3H_5).

El radical alilo es un trompo asimétrico plano que pertenece al grupo puntual de simetría C_{2v} en el estado electrónico fundamental, de configuración \tilde{X}^2A_2 [39]. La geometría de este estado junto con las tres constantes rotacionales $A_e=1.801769$ cm^{-1} , $B_e=0.3463440$ cm^{-1} y $C_e=0.2902374$ cm^{-1} , se determinaron por espectroscopía IR de alta resolución [161, 162]. El grado de asimetría $k=(2B_e - A_e - C_e)/(A_e - C_e)\approx -0.93$ indica que el alilo se puede tratar como una molécula trompo simétrica cuasi-alargada [161].

El primer espectro de absorción electrónico del radical alilo fue medido por Currie y Ramsay en 1966 por fotólisis de destello de C_3H_5Br y otros precursores en la región comprendida entre 370–410 nm [166]. El origen de la banda situado en 408.3 nm fue asignado a la transición 0_0^0 desde el estado electrónico fundamental \tilde{X}^2A_2 al primer estado electrónico excitado \tilde{A}^2B_1 . Más tarde, esta transición fue confirmada por Tonokura y Koshi utilizando espectroscopía *cavity ring-down* entre 370 y 420 nm (véase el espectro de la Figura 6.11) [167] y por espectroscopía fotoelectrónica resuelta en tiempo [168].

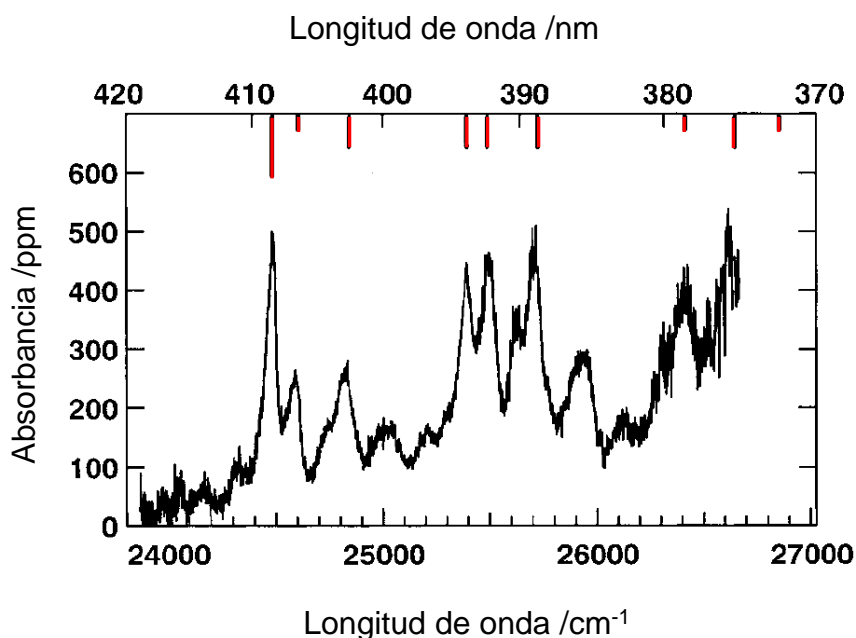


Figura 6.11: Espectro de absorción del radical alilo producido en la fotólisis de 1,5-hexadieno a 193 nm [167]. Las líneas rojas muestran las posiciones e intensidades relativas de los picos de absorción medidas por Currie y Ramsay [166].

En 1967, Callear y Lee midieron un nuevo espectro electrónico del radical alilo entre 210 y 250 nm mediante fotólisis de destello de ocho compuestos alílicos [169], que fue reproducido más tarde por van den Bergh y Callear [170] y Jenkin y colaboradores [171]. La banda observada en esta región era más intensa que la banda observada a 408.3 nm y presentaba una estructura difusa, con un máximo de absorción en la zona comprendida entre 220–222 nm. En 2003, Bayrakceken y colaboradores midieron otro espectro de absorción electrónico en la misma región y calcularon los coeficientes de extinción a varias longitudes de onda basándose en las

constantes de decaimiento del radical alilo [172]. En la Figura 6.12 se muestran los espectros de absorción UV del radical alilo en la zona 210–230 nm de van den Bergh y Callear [170], Jenkin y colaboradores [171] y Bayrakceken y colaboradores [172].

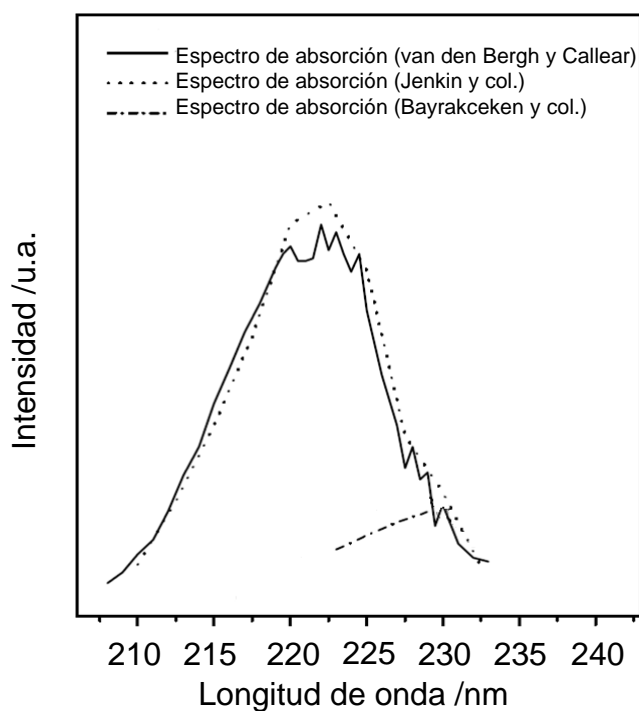


Figura 6.12: Espectros de absorción UV del radical alilo de van den Bergh y Callear [170] (línea continua), Jenkin y colaboradores [171] (línea punteada) y Bayrakceken y colaboradores [172] (línea discontinua). Tomado de la Ref. [133].

A principios de los años 1990, Chen y colaboradores realizaron una serie de experimentos con detección no resonante a dos fotones, (experimentos MPI, del inglés, *Multiphoton Ionization*), con el objetivo de localizar los estados electrónicos involucrados en la fotodinámica del radical alilo en la región espectral comprendida entre $38000 - 42000 \text{ cm}^{-1}$ (238 – 263 nm) [45, 173, 174]. Estos autores identificaron los estados electrónicos \tilde{B}^2A_1 , \tilde{C}^2B_1 y \tilde{D}^1B_2 , tanto del radical alilo como de alguno de sus isótopos deuterados.

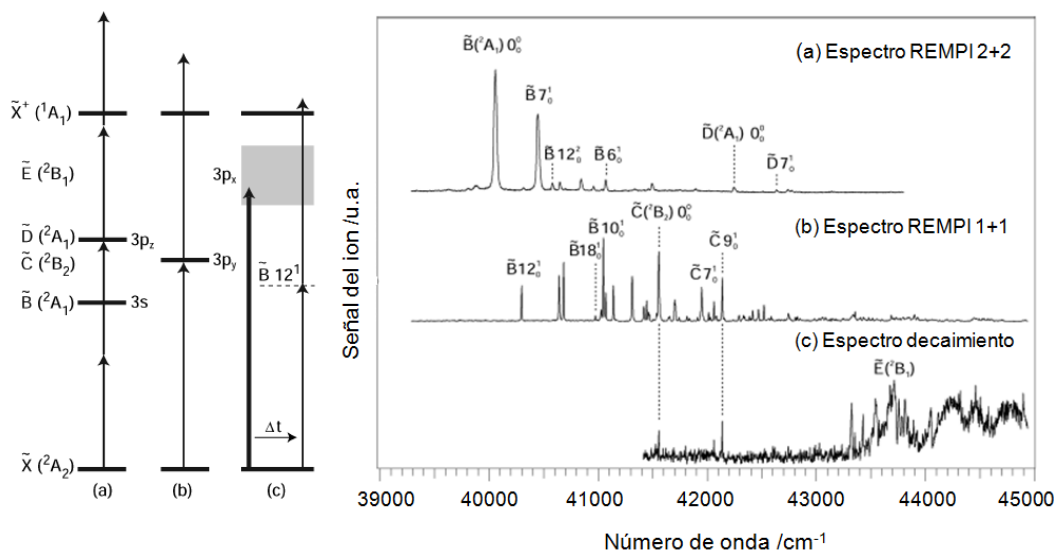


Figura 6.13: Panel izquierdo: Diagrama energético de los estados electrónicos del radical alilo. (a) REMPI (2+2); (b) REMPI (1+1); (c) método de decaimiento, donde la absorción al estado Rydberg $3P_x$, de corta duración, se mide por decaimiento de la población del estado fundamental sondeado por un segundo pulso láser retardado que monitoriza la intensidad de señal de iones usando un REMPI (1+1) a través del estado $\tilde{B}^- 12^1$. Panel derecho: (a) Espectro REMPI (1+1), (b) espectro REMPI (2+2) y (c) espectro de decaimiento del radical alilo en la región comprendida entre $39300-45000\text{ cm}^{-1}$ [175].

En 2010, Chen y colaboradores realizaron una revisión de las asignaciones originales a partir de nuevas medidas usando la técnica REMPI (2+2) y (1+1) en la región comprendida entre $39300 - 45000\text{ cm}^{-1}$ ($222 - 254\text{ nm}$) [175], proporcionando nuevos valores para el origen de banda de cada estado electrónico (véase la Figura 6.13). En este estudio, la generación del radical alilo se realizó por dos métodos: por pirólisis de 1,5-hexadieno y por fotólisis de yoduro de alilo. La diferencia en el enfriamiento en la fuente de radicales pirolíticos y fotolíticos permitió la identificación de bandas calientes y junto con el estudio del umbral de la espectroscopía del fotoelectron (PES, del inglés, *Photoelectron spectroscopy*) [176], el grupo de Chen informó de nuevos picos vibrónicos y dio nuevas asignaciones de los estados electrónicos del radical alilo. El estado $\tilde{B}^- ^2A_1 (3s)$ se sitúa a 40046 cm^{-1} (249.7 nm); el estado $\tilde{C}^- ^2B_1 (3p_y)$ a 41556 cm^{-1} (240.6 nm) y el estado $\tilde{D}^- ^1B_2 (3p_z)$ a 42230 cm^{-1} (236.8 nm). El estado $\tilde{E}^- ^2B_1 (3p_x)$ se asigna a una banda difusa, como se puede ver en el panel derecho de la Figura 6.13, en el espectro REMPI etiquetado como c), que abarca desde 43300 cm^{-1} (230.9 nm) hasta 45000 cm^{-1} (222 nm).

El primer estudio sobre la fotodisociación del radical alilo fue realizado por Stranges y colaboradores, que usaron espectroscopía traslacional de fotofragmentos (PTS, del inglés, *Photofragment Translational Spectroscopy*) para examinar los productos obtenidos tras la excitación a 351 nm (excitación al primer estado electrónico excitado \tilde{A}^2B_1) y a 248 nm (excitación al estado electrónico \tilde{B}^2A_1 ($3s$)) [127, 177]. En estos experimentos el haz molecular de radicales alilo fríos se generó por pirólisis del yoduro de alilo (C_3H_5I). En este estudio, se asignó como canal de disociación principal la pérdida del átomo de H para ambas longitudes de onda de excitación. Sin embargo, a 248 nm, además del canal de eliminación de H (84 %), se observó también la eliminación de CH_3 (el porcentaje inicial de 16 % [127] se corrigió posteriormente a 5 % [177]). Basándose en consideraciones energéticas, los autores propusieron que el CH_3 era eliminado directamente a través de un estado de transición cíclico de cuatro miembros [177].

No hay muchos trabajos que hayan profundizado en el estudio del canal de eliminación de CH_3 , habiéndose centrado desde entonces casi todos los estudios de fotodisociación del alilo en el canal de eliminación de H desde los diferentes estados electrónicos excitados. La mayoría de estos trabajos fueron realizados entorno a 351 nm y 380–420 nm y en la región UV entorno a 248 nm [127, 175, 177–183]. En 2011, Zhang y colaboradores estudiaron la dinámica del canal de disociación del átomo de H del radical alilo en la región de longitudes de onda 249–216 nm [133, 184], empleando la técnica HRTOF (del inglés *High-n Rydberg H atom Time-Off Flight*), para monitorizar los átomos de H que se producen a cada longitud de onda de fotólisis. En este intervalo de longitudes de onda se cubre el máximo de absorción en la región UV, a 222 nm, que se había observado en trabajos previos [170–172], y se extiende a través de los estados electrónicos excitados \tilde{B}^2A_1 ($3s$), \tilde{C}^2B_1 ($3p_y$), \tilde{D}^1B_2 ($3p_z$) y \tilde{E}^2B_1 ($3p_x$) del radical alilo [175].

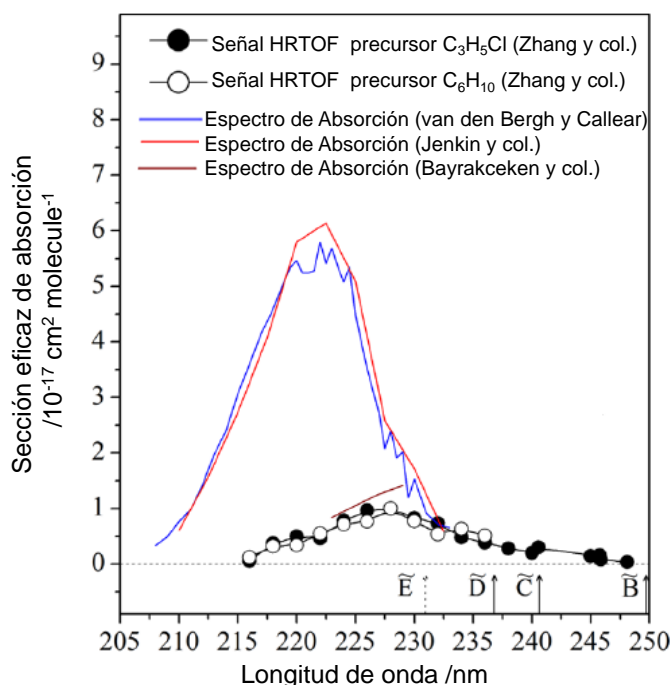


Figura 6.14: Espectros de absorción UV del radical alilo de van den Bergh y Callear [170] (línea continua), Jenkin y colaboradores [171] (línea punteada) y Bayrakceken y colaboradores [172] (línea discontinua) representados anteriormente en la Figura 6.12. Los círculos blancos y negros representan la intensidad de la señal del átomo de H en función de la longitud de onda de excitación (espectro de acción), obtenido mediante la integración de la señal de los espectros HRTOF del átomo de H, obtenidos por Zhang y colaboradores en la región de 216 – 249 nm [184], utilizando distintos precursores para la generación del radical alilo, cloruro de alilo (círculos negros) y 1,5-hexadieno (círculos blancos). Tomado de la Ref [184].

En la Figura 6.14 se muestran los espectros de absorción UV del radical alilo de van den Bergh y Callear [170], Jenkin y colaboradores [171] y Bayrakceken y colaboradores [172], junto con los espectros de acción obtenidos por Zhang y colaboradores [184], mediante la integración de la señal del espectro HRTOF del átomo de H obtenido en la fotodisociación del radical alilo en el rango de longitudes de onda de excitación comprendido entre 216–240 nm, para cubrir el máximo que aparece en los espectros de absorción [170, 171], utilizando como precursor del radical alilo, cloruro de alilo y 1,5-hexadieno. Los espectros obtenidos por Zhang y colaboradores en este estudio, presentan un máximo en torno a 228 nm, a diferencia de los espectros de absorción de radical alilo que tienen el máximo de absorción en 222 nm. Esta diferencia entre los espectros de absorción y los reportados por Zhang y colaboradores, fue atribuida por los autores a la participación creciente de otro canal de disociación

a medida que disminuye la longitud de onda de excitación que no correlaciona con la formación de H [184]. Si revisamos los canales de disociación posibles, cabe esperar que dicho máximo se deba a la formación de CH_3 .

Desde el punto de vista teórico, se han llevado a cabo cálculos para examinar los estados electrónicos excitados superiores [185–188]. Las asignaciones y energías de los estados electrónicos excitados no están en su totalidad en concordancia con el trabajo experimental a excepción del primer estado electrónico excitado \tilde{A}^2B_1 .

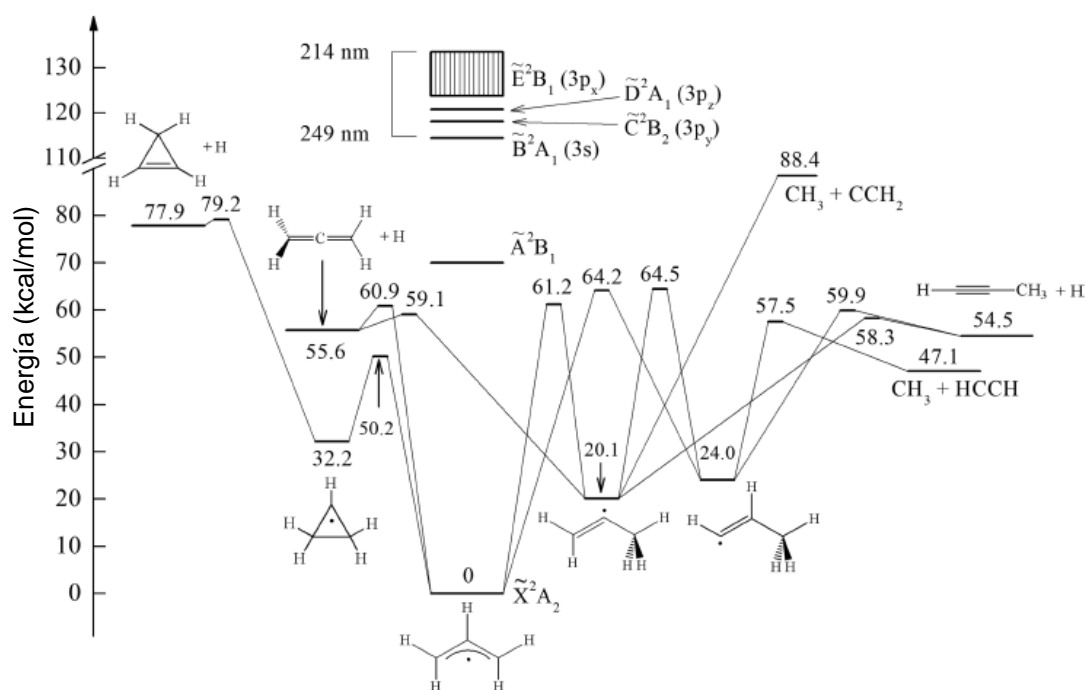


Figura 6.15: Diagrama de energía potencial del radical alilo, C_3H_5 , tomado de la Ref. [184]. En la figura se muestran tres posibles canales de disociación con la pérdida de un átomo de H y dos canales de eliminación de CH_3 . La energética y las vías de disociación se han obtenido a partir de los cálculos teóricos de las Refs. [189, 190]. Las energías de los estados excitados electrónicos del radical alilo se han extraído de las Refs. [166, 175].

El diagrama de energía potencial del estado fundamental y las vías de disociación del radical alilo han sido investigados en varios estudios teóricos (Figura 6.15) [177, 179, 180, 189–192]. Davis y colaboradores calcularon una docena de puntos estacionarios de la superficie de energía potencial del estado fundamental del alilo a nivel B3-PW91/6-311G(d,p) y proporcionaron, a su vez, energías y parámetros cinéticos (RRKM) [191]. Deyerl y colaboradores llevaron a cabo cálculos de estructura electrónica, obteniendo parámetros vibracionales orientados a cálculos cinéticos (RRKM) [179]. La mayoría de las geometrías fueron optimizadas utilizando un conjunto de bases 6-31G* y teoría de perturbaciones de cuarto orden, incluyendo excitaciones simples, dobles y cuádruples [179]. Stranges y colaboradores calcularon puntos estacionarios adicionales en la superficie del estado fundamental, a nivel QCISD(T) [177]. Castiglione, Bach, y Chen hicieron lo mismo a nivel CCSD(T) [180]. En 2011, Stranges y colaboradores reexaminaron la disociación del radical alilo mediante cálculos de trayectorias sobre una superficie de energía potencial *abinitio* de dimensionalidad completa para el estado electrónico fundamental del alilo [189]. Las trayectorias sugieren que la causa de la baja distribución de energía cinética para los productos CH₂D + HCCH en los experimentos de Stranges y colaboradores [177] se debe a un tercer canal que contribuye a estos productos asociado a la producción de CH₂D + CCH₂.

En la Figura 6.15 se representa el diagrama de energía potencial del radical alilo, así como los posibles canales de disociación, obtenidos de las Refs. [177, 179, 180, 189–192]. Existen tres vías de disociación que involucran la pérdida de un átomo de H: (i) aleno (CH₂=C=CH₂)+H, (ii) propino (CH≡C–CH₃)+H, (iii) ciclopropeno(c-C₃H₄)+H, y un canal de eliminación de CH₃: (iv) etino(CH≡CH)+CH₃, además del canal de alta energía (v) vinilideno (C≡CH₂)+CH₃ [189, 192].

De acuerdo con las energías de los diferentes estados de transición, la disociación directa del radical alilo por el canal aleno+H tiene la energía de activación más baja (60.9 kcal/mol; 2.64 eV) y es, por tanto, el canal de disociación más favorable energéticamente. Una vía adicional para el producto aleno es la isomerización del radical alilo a 2-propenilo (CH₂=C·–CH₃), que se disocia en aleno+H (con una energía de activación global de 61.2 kcal/mol; 2.65 eV).

Aunque la formación de aleno y H es la vía más favorable energéticamente, existen otros canales de disociación con barreras asociadas comparables que no se pueden ignorar. El canal propino+H, por ejemplo, puede producirse a través de tres vías distintas de isomerización del radical alilo. El radical alilo puede isomerizar a 2-propenilo o a 1-propenilo y luego disociarse en propino+H (con energías de activación de 61.2 kcal/mol y 64.2 kcal/mol; 2.65 eV y 2.78 eV, respectivamente). Incluso puede producirse una doble isomerización: el radical alilo primero isomeriza

a 2-propenilo, para después isomerizar a 1-propenilo, que se disocia en propino+H (energías de activación de 64.5 kcal/mol; 2.79 eV). El otro canal de pérdida de H que se ha mencionado es el canal ciclopropeno+H, siendo el menos probable de los tres, ya que posee la energía de activación más alta (79.2 kcal/mol; 3.43 eV) [127].

Además del canal de eliminación de H existen dos canales de eliminación de CH₃. El primer canal que se observó fue el etino(CH≡CH)+CH₃, por Stranges y colaboradores [127, 177]. En este caso, como en el caso de los canales de eliminación de H, también se producen efectos de isomerización, existiendo dos vías posibles. Uno de los caminos implica la isomerización del radical alilo a 2-propenilo y posterior disociación de éste en etino+CH₃ (64.2 kcal/mol; 2.78 eV). En una segunda vía, el radical alilo isomeriza a 2-propenilo, que a su vez isomeriza a 1-propenilo para dar etino+CH₃ (64.5 kcal/mol; 2.79 eV). En 2011, Stranges y colaboradores mediante cálculos teóricos, encontraron un segundo canal de eliminación de CH₃ de alta energía, vinilideno (C≡CH₂)+CH₃, el cual implica la isomerización del radical alilo a 2-propenilo y posterior disociación de éste en (C≡CH₂)+CH₃ (64.2 kcal/mol; 2.78 eV) [189, 192].

Considerando los estudios previos sobre la fotodisociación del radical alilo existentes en la bibliografía, en esta Tesis Doctoral se ha estudiado la dinámica de fotodisociación del radical alilo en la región de longitudes de onda comprendida entre 216 y 243 nm (que cubre el máximo de absorción a 222 nm; véase la Figura 6.12). Para ello se han llevado a cabo experimentos de cartografía de velocidades con imágenes de iones, con detección REMPI (2+1) de los fragmentos H y CH₃, siendo el estudio recogido en la presente Tesis Doctoral, el primero en el que se detecta el fragmento metilo de esta manera. El haz molecular de radicales alilo fríos ha sido producido por pirólisis a partir de yoduro de alilo como precursor. El empleo de la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones (VMI), nos ha permitido obtener información sobre la dinámica del proceso de fotodisociación del radical alilo en los canales que dan lugar a los fragmentos H y CH₃, proporcionando distribuciones angulares y de energía traslacional de los fragmentos, de las que existen escasas referencias en la bibliografía.

6.3.2. Detalles experimentales

Las principales características del sistema experimental se han descrito en detalle en el Capítulo 2, por tanto, en esta sección sólo se expondrán detalles específicos, como las condiciones para la formación del haz molecular de radicales alilo y los láseres y sistema de detección empleados para el estudio de su fotodisociación.

Para la realización de este estudio hemos utilizado la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones (VMI). El experimento se lleva a cabo a una frecuencia de repetición de 10 Hz. El haz molecular se forma mediante la expansión de una mezcla de gas de yoduro de alilo (C_3H_5I), molécula utilizada como precursora del radical alilo, y He (10 %, con 1 atm de sobrepresión) en vacío, usando una válvula pulsada (General Valve Series 9, 0.5 mm de orificio), a la que se acopló un horno pirolítico para la formación de radicales, tal y como se ha descrito en el Capítulo 2. En este caso, para la formación de radicales alilo se aplicó al horno pirolítico una corriente de 6 A a 7 V (42 W), que como vimos en la Sección 6.2, son las mejores condiciones para formar un haz molecular de radicales fríos.

El pulso de gas producido en la expansión atraviesa un colimador tronco-cónico (Beam Dynamics modelo estándar 2, con orificio de 0.5 mm de diámetro) y llega a la cámara de ionización, donde el haz molecular es interceptado a cierta distancia de las placas eléctricas de un espectrómetro de masas por tiempo de vuelo (TOFMS, del inglés *Time of Flight Mass Spectrometer*) por los pulsos láser de excitación y de sonda, los cuales se enfocan (distancia focal $f=25$ cm) y propagan en sentidos contrarios.

La radiación láser de excitación empleada, comprendida entre 216 y 243 nm (≈ 1 mJ/pulso), se genera mediante suma de frecuencias en un cristal no lineal, combinando la radiación fundamental del láser de colorante (Sirah Cobra-Stretch) bombeado por un láser de Nd:YAG (Quanta Ray Pro 230) a 532 nm con el tercer armónico (355 nm) del mismo láser. Se utiliza un medidor de longitudes de onda (Wavemaster Coherent) para seleccionar las longitudes de onda empleadas. Los fotoproductos producidos en la fotólisis se ionizan de forma resonante 10 ns después mediante un esquema REMPI (2+1), usando para ello un pulso láser de sonda enfocado (≈ 1.5 mJ/pulso) generado por el doblado de la frecuencia fundamental de un láser de colorante (Sirah Cobra-Stretch) bombeado por un láser de Nd:YAG (Quanta Ray Pro 190). Para la detección de los fragmentos $CH_3(\nu=0)$, la longitud de onda del láser de sonda se sitúa a 333.45 nm, centrada en la rama Q de la transición 0_0^0 del estado Rydberg $3p_z$ (${}^2A_2 \leftarrow {}^2A_2$) para un proceso de dos fotones. Para la detección del fragmento H, el láser de sonda se sitúa a 243.12 nm, correspondiente a la transición $2s({}^2S_{1/2}) \leftarrow 1s({}^2S_{1/2})$, para un proceso de dos fotones, que como se explicó en la

Sección 6.2, es la detección más efectiva de átomos de hidrogeno, a pesar de tener que llevar a cabo barridos en longitud de onda del láser de sonda para cubrir el perfil Doppler de velocidades de los átomos de hidrogeno y así obtener la imagen de iones completa.

Los iones generados son acelerados por lentes iónicas y atraviesan la región libre de campo (45 cm) antes de llegar al detector MCP (configuración *Chevron*, 40 mm de diámetro). La ganancia de los MCPs se puede regular con un pulso de alta tensión para permitir que sólo los iones de interés sean detectados. La avalancha de electrones resultante golpea una pantalla de fósforo (P47), creando así la imagen de iones que se registra utilizando una cámara (CCD) (SONY 1024 X 768 píxeles), controlada mediante LabVIEW 7.1 National Instruments(NI) y software de IMAQ VISION. Las imágenes fueron analizadas empleando un software comercial (DAVIS). El voltaje de la placa repulsora utilizado para las imágenes de los iones de H fue de 5000 V y los voltajes en los detectores fueron los siguientes: 4.5 kV entre el MCP posterior y la pantalla de fósforo; 1500 V entre la parte posterior y frontal de los MCPs; 500 V en el MCP frontal. Las imágenes de los iones metilo se registran en las mismas condiciones, a excepción del voltaje de la placa repulsora que fue de 6500 V.

Para comprobar el buen funcionamiento del horno pirolítico, se ha realizado un experimento de bombeo y sonda a un solo láser (243 nm) del yoduro de alilo (C_3H_5I) con el horno pirolítico apagado y encendido. La fotodisociación del precursor (C_3H_5I) a 243 nm produce fragmentos C_3H_5 , que se detectan por cartografía de velocidades con imágenes de iones, acoplada a ionización multifotónica, obteniéndose la imagen que se muestra en la Figura 6.16, donde se observa un anillo correspondiente al fragmento alilo procedente de la disociación del precursor C_3H_5I . A medida que se aplica voltaje al horno pirolítico, este anillo va desapareciendo hasta que a una potencia de 42W (6 A y 7 V), donde el anillo desaparece completamente y se forma un punto intenso en el centro de la imagen que ocupa unos pocos píxeles (Figura 6.16 derecha), lo que indica la formación de radicales alilo fríos en el haz molecular por pirólisis.

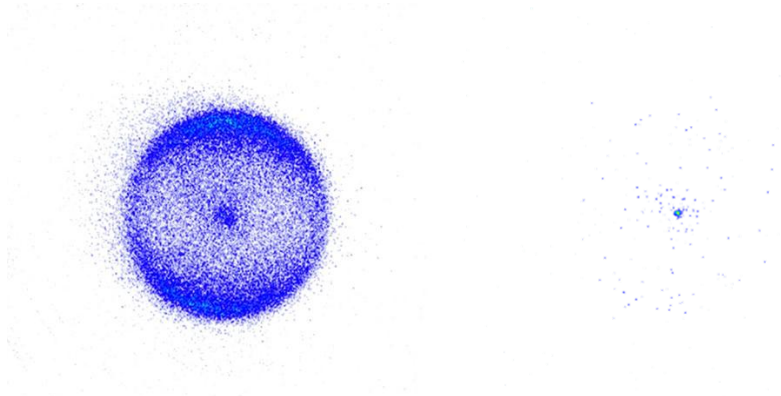


Figura 6.16: A la izquierda la imagen de cartografía de velocidades, VMI, sin invertir correspondiente a la fotodisociación del C_3H_5I a 243 nm y detección MPI del fragmento C_3H_5 con el mismo pulso láser a 243 nm. La imagen de la derecha corresponde al mismo experimento que el anterior pero aplicando una corriente al horno pirolítico de 6 A y 7 V para la formación de radicales alilo en el haz molecular.

6.3.3. Resultados y discusión

Canales de eliminación de átomos de hidrógeno

Con el fin de comprobar cuál es el tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda más adecuado, se midieron espectros de masas a distintos tiempos retrasos entre los láseres, desde tiempo cero hasta 80 ns a intervalos de 5 ns. La Figura 6.17 muestra la intensidad integrada del pico de H en el espectro de masas que corresponde al experimento bombeo-sonda, en función del tiempo retraso entre los pulsos láser de bombeo a 238 nm y sonda a 243.12 nm. Como puede verse, la intensidad aumenta hasta ≈ 15 ns y luego disminuye rápidamente. La subida inicial representa la tasa de producción de átomos de H a partir de la fotodisociación del radical alilo, excluyendo posibles procesos multifotónicos (responsables de que a tiempo cero la señal sea mayor que la medida a tiempos largos), mientras que el descenso es producido por la pérdida de átomos de H rápidos de la zona de interacción. A la vista de estos resultados y comprobando que las imágenes medidas en condiciones VMI con la configuración de polarización ZZ eran completamente circulares con intensidad homogénea en todo el área, se fijó un valor para el retraso entre los pulsos láser de 10-15 ns en todos los experimentos.

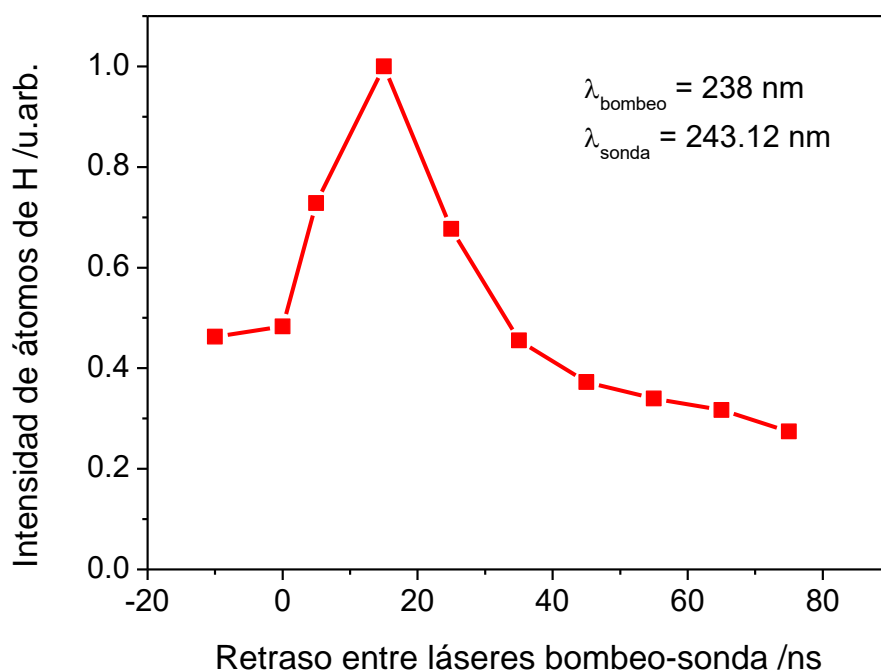


Figura 6.17: Intensidad de átomos de H producidos por REMPI (2+1) a 243.12 nm registrada en el espectro de masas en función del tiempo de retraso entre los láseres de bombeo y sonda.

En la Figura 6.18 se muestra una serie de imágenes medidas (sin invertir) de los fragmentos H detectados por REMPI (2+1) procedentes de la fotodisociación del radical alilo, obtenidas en condiciones de cartografía de velocidades (VMI), para distintas longitudes de onda de fotólisis entre 218 y 243 nm. En todas las imágenes se ha sustraído la contribución del láser de sonda por separado y la señal de fondo que aparece en ausencia de haz molecular de radicales con el horno pirolítico encendido, de modo que la señal queda exenta de contribuciones que puedan enmascarar los resultados.

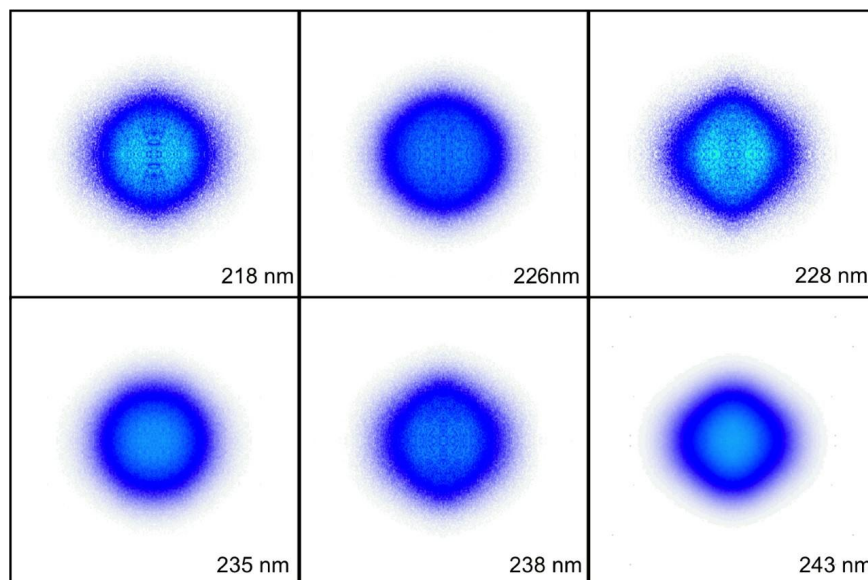


Figura 6.18: Imágenes de cartografía de velocidades, VMI de átomos de hidrógeno procedentes de la fotodisociación del radical C_3H_5 obtenidas a distintas longitudes de onda de excitación entre 218 nm y 243 nm. En todos los casos, el fragmento H fue detectado mediante un esquema REMPI (2+1) a 243.12 nm. Las imágenes se muestran simetrizadas pero no invertidas.

Como puede verse, no existen diferencias significativas entre las distintas imágenes, estando todas ellas formadas por un disco prácticamente isotrópico. Aunque las imágenes VMI están medidas en configuración de polarización XX para preservar la simetría cilíndrica – necesaria para el posterior análisis mediante inversión – en todos los casos estudiados se registraron de forma adicional imágenes en configuración de polarización ZZ. Las imágenes ZZ, al no preservar la simetría cilíndrica, no proporcionan información sobre el proceso (de hecho, no admiten tratamientos matemáticos de inversión), pero sí pueden ayudar a localizar posibles inhomogeneidades en el detector o situaciones de pérdida de señal en la zona superior e inferior de la imagen producida a tiempos altos de retraso entre los pulsos láser, que es particularmente crítica en la detección de especies ligeras y veloces como el H.

En la Figura 6.19 se representan las distribuciones de energía traslacional del átomo de hidrógeno obtenidas por inversión e integración angular de las imágenes mostradas en la Figura 6.18. Se puede comprobar que todas las distribuciones son cualitativamente muy similares, lo que sería indicativo de que en el intervalo de energías de excitación estudiado (5.10–5.69 eV) intervienen los mismos procesos de eliminación de H en el radical alilo. Todas las distribuciones son de tipo Boltzmann, lo que es representativo de procesos estadísticos, y presentan un máximo en torno a 0.4 eV, extendiéndose hasta ≈ 2 eV, lo que indica una alta excitación interna del co-fragmento C_3H_4 .

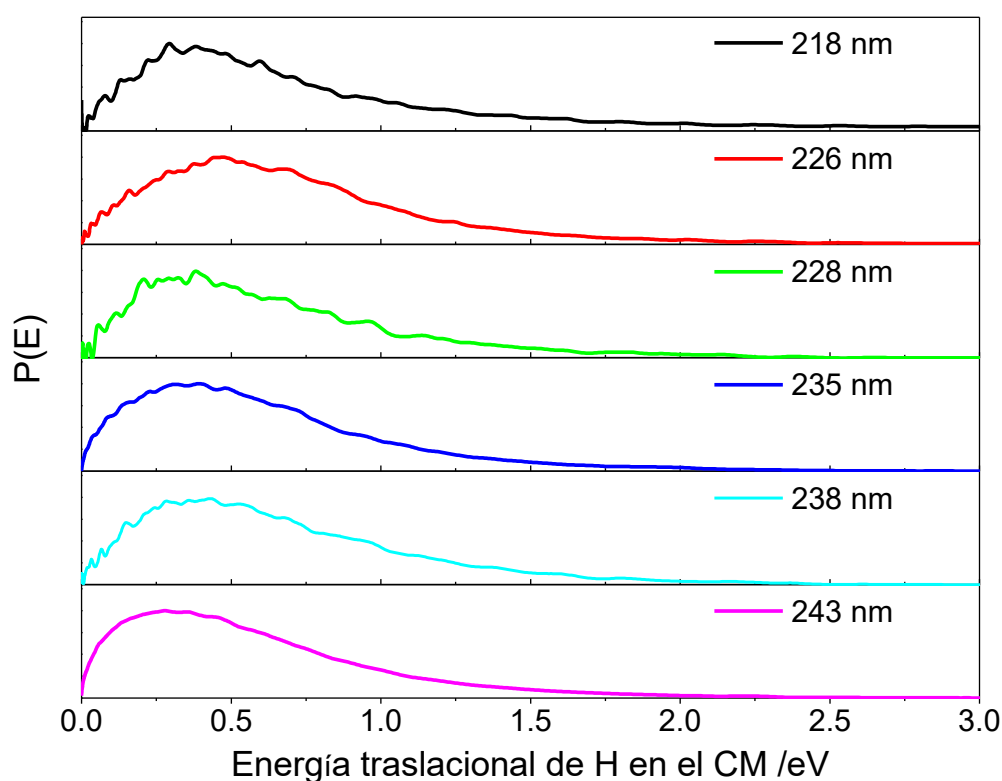


Figura 6.19: Distribuciones de energía traslacional del átomo de H en el sistema de referencia del centro de masas, obtenidas por inversión e integración angular de las imágenes mostradas en la Figura 6.18 a distintas longitudes de onda de excitación entre 218 nm y 243 nm.

La única diferencia destacable entre las distintas distribuciones de energía traslacional medidas a las distintas energías de excitación, es la intensidad absoluta registrada (sugerida por la relación señal/ruido de las distribuciones), que va aumentando a medida que aumenta la longitud de onda (disminuye la energía de excitación). Este comportamiento está de acuerdo con las observaciones de Zhang y colaboradores [184], como se muestra en la Figura 6.14.

La integración radial píxel a píxel de las imágenes invertidas de la Figura 6.18 proporciona las distribuciones angulares en función de la velocidad del fragmento H. Estas distribuciones angulares obtenidas para cada valor radial se ajustaron a la expresión usada comúnmente para procesos de disociación a un fotón y detección REMPI (2+1) empleando luz linealmente polarizada

$$I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta_2 P_2 \cos \theta + \beta_4 P_4 \cos \theta + \beta_6 P_6 \cos \theta] \quad (6.5)$$

Como se ha explicado anteriormente, si no se esperan efectos de polarización en los fotofragmentos, la ecuación (6.5) se puede truncar en $i=2$ y, por tanto, β_2 coincide con el parámetro anisotropía β . Este es el caso del fragmento H(²S), el cual con un momento angular total $J=1/2$ no puede mostrar polarización angular (alineamiento u orientación), independientemente del esquema de detección REMPI empleado. La Figura 6.20 muestra la variación del parámetro de anisotropía β con la velocidad del átomo de H.

Como puede verse en la Figura 6.20, el comportamiento del parámetro de anisotropía no varía de forma significativa con la longitud de onda de excitación. Entre 0 y 1250 ms⁻¹, β adquiere valores en torno a cero, y a partir de 1250 ms⁻¹ adquiere valores negativos.

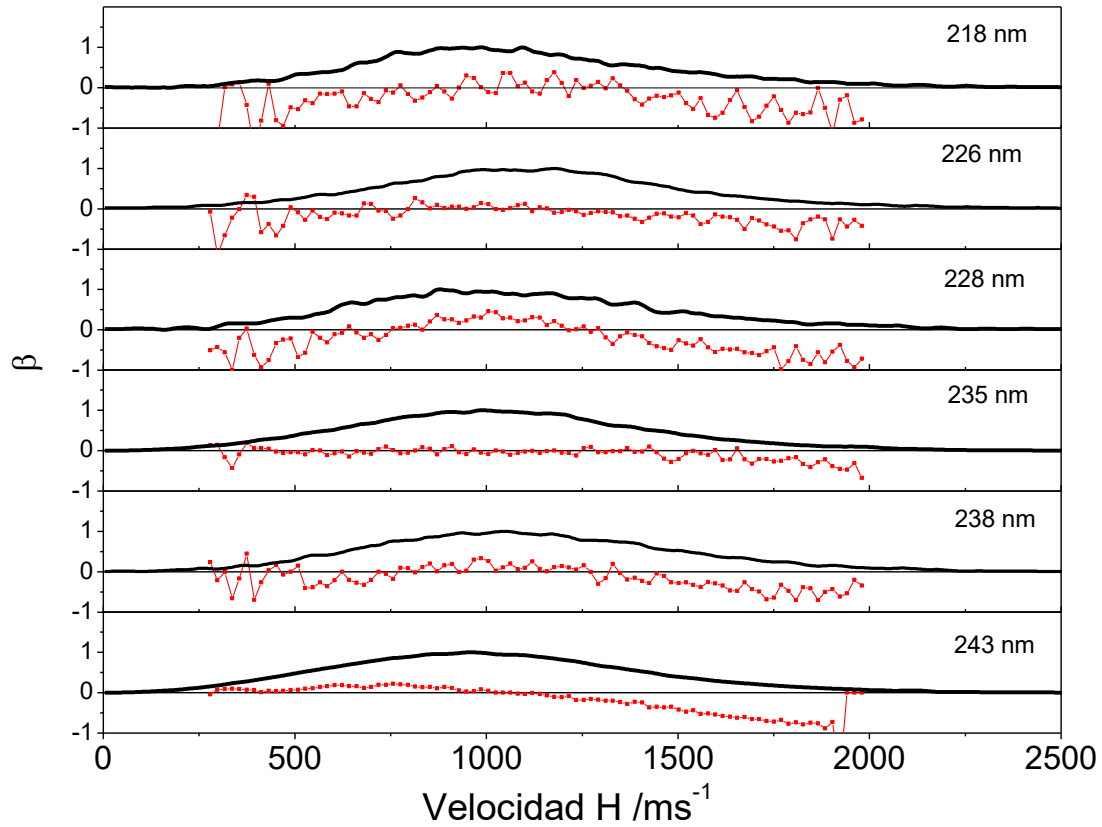


Figura 6.20: Parámetro de anisotropía β en función de la velocidad del fragmento H (cuadrados y líneas rojas), para las distintas longitudes de onda de excitación utilizadas en este trabajo. Se muestran las distribuciones de velocidad del fragmento H (curvas negras) en cada caso.

En el presente trabajo se ha observado cómo la señal de H recogida entre 243 y 216 nm disminuye a medida que disminuye la longitud de onda, presentando las intensidades más altas a 243 nm, el extremo del intervalo estudiado. Este comportamiento es compatible con los experimentos de Zhang y colaboradores, aunque en el presente caso, en términos relativos, la señal observada a 216 nm es considerablemente mayor que la obtenida en la Ref. [133, 184].

Si comparamos la distribución de energía traslacional publicada por Zhang y colaboradores a 228 nm [133, 184] con la obtenida en este trabajo a la misma longitud de onda (véase la Figura 6.21), se puede observar que hay una gran concordancia entre ambos resultados. Las dos distribuciones presentan un perfil tipo Boltzmann, que se extiende hasta ≈ 2 eV, con un máximo en torno a 0.4 eV y una energía traslacional promedio, $\langle E_T \rangle$, de 0.58 eV.

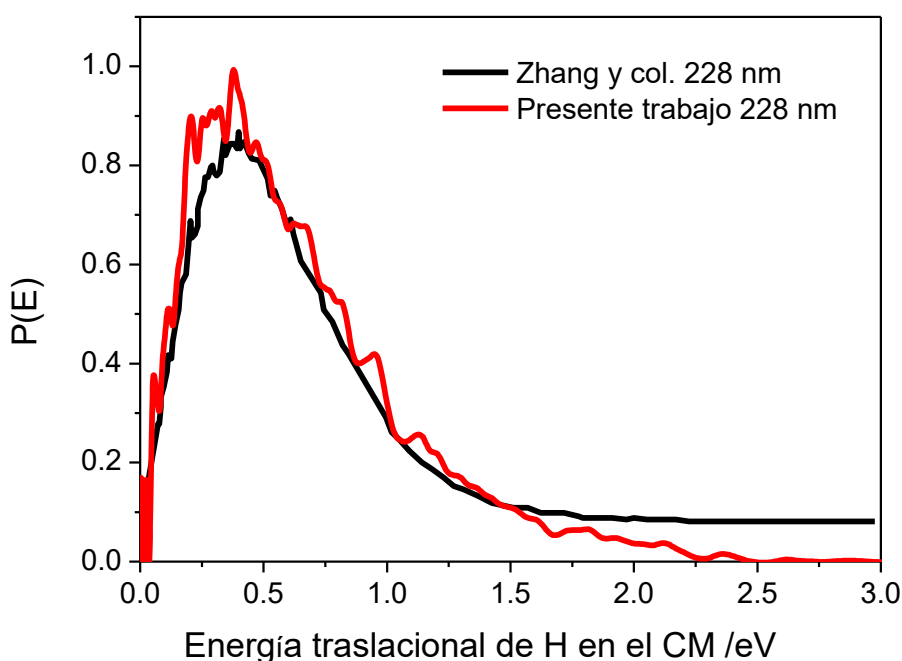


Figura 6.21: Comparación entre las distribuciones de energía traslacional del fragmento H obtenida en este trabajo a 228 nm (línea roja) y la publicada por Zhang y colaboradores a la misma longitud de onda de excitación (línea negra) [133].

En el trabajo de Zhang y colaboradores se presentan además distribuciones de energía traslacional a 222, 240.55 y 245.75 nm, que presentan un perfil similar, con valores $\langle E_T \rangle$ de 0.59–0.60 eV. Aunque medidas a longitudes de onda de excitación ligeramente diferentes, la homogeneidad de las distribuciones observada por Zhang y colaboradores es corroborada por nuestros resultados, mostrados en la Figura 6.19, donde se puede apreciar cómo todas las distribuciones de energía traslacional presentan un perfil casi idéntico, con un máximo en torno a 0.4 eV.

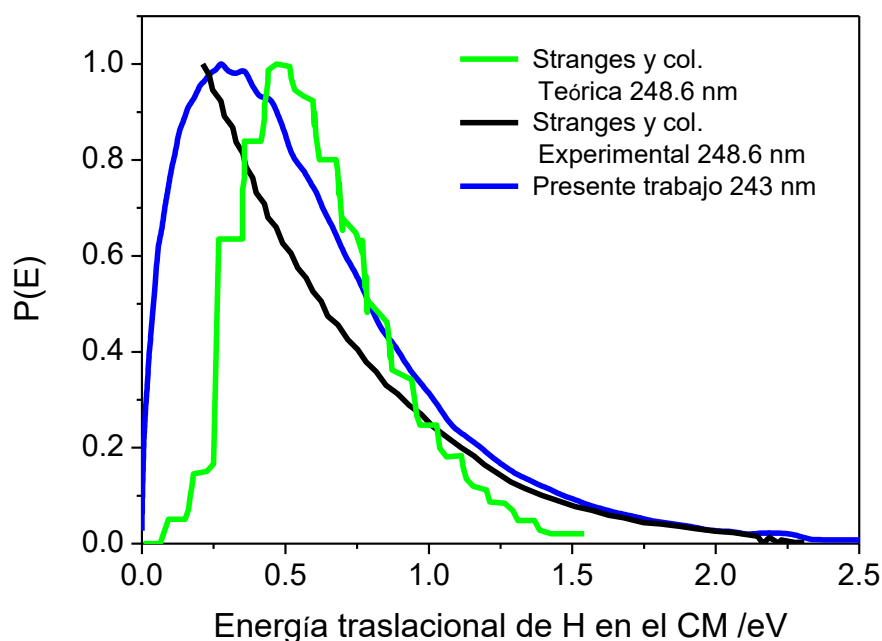


Figura 6.22: Comparación entre las distribuciones de energía traslacional del fragmento H obtenidas en este trabajo a 243 nm (línea azul) con los resultados experimentales (línea negra) [127] y teóricos (línea verde) [189] publicados por Stranges y colaboradores a 248.6 nm.

También se ha realizado la comparación de la distribución obtenida a 243 nm en el presente trabajo con los resultados teóricos y experimentales publicados recientemente por Stranges y colaboradores a 248 nm. En la Figura 6.22 se puede observar que la distribución experimental de Stranges y colaboradores [127] presenta un acuerdo parcialmente razonable con nuestros resultados. La principal discrepancia tiene lugar para valores por debajo de 0.35 eV —correspondiente al máximo de la distribución— para los que la distribución de Stranges no está definida. La diferencia entre los datos experimentales [127] y los teóricos publicados por Stranges y colaboradores [127, 189], también particularmente relevante a bajas energías puede arrojar luz sobre estas diferencias. Los radicales alilo poseen una temperatura rotacional de unos 50 K debido al uso de una fuente pirolítica para su producción, mientras que los cálculos de trayectorias suponen que el alilo tiene momento angular cero. Consecuentemente, la diferencia entre las distribuciones experimentales mostradas en la Figura 6.22 está relacionada probablemente con la diferente energía interna que poseen los radicales alilo en ambos casos.

Como ya se indicó en la Sección 6.3.1, existen tres canales de disociación del radical alilo que correlacionan con la formación de átomos de H:



Debido a la existencia de distintos intermedios de reacción (véase la Figura 6.15), existen varias alternativas que permiten llegar a los mismos productos. A su vez, hay distintas vías para la disociación del radical alilo a través de estos tres canales. Stranges y colaboradores propusieron dos mecanismos posibles para la fotodisociación del radical alilo a 248 nm (5 eV) [127]. Después de la excitación inicial al estado \tilde{C} , el primer mecanismo comenzaría con la conversión interna del radical alilo desde el estado electrónico excitado \tilde{C} al estado electrónico fundamental, seguido de su disociación en dicho estado. El segundo mecanismo comenzaría con conversión interna del estado \tilde{C} al primer estado excitado, el estado \tilde{A} , seguido de transformación electrocíclica al radical ciclopropilo, que se isomerizaría a su vez para formar el radical alilo en el estado electrónico fundamental, en el que se produciría la disociación.

Para poder comparar la partición de energía disponible entre los diferentes grados de libertad de los fragmentos, en la Figura 6.23 se muestran las distribuciones de energía traslacional obtenidas a las diferentes longitudes de onda de excitación, representadas en función de la fracción de energía disponible que se transfiere como energía traslacional a los productos. Para ello, el eje de abscisas representa la energía traslacional correspondiente a cada longitud de onda, normalizada a la energía disponible para cada canal de disociación. Se ha tomado el menor valor posible de energía disponible, para la normalización del eje x , que corresponde al canal (6.7).

El valor $x=1$, marcado con una línea vertical negra en la Figura 6.23, indica la máxima fracción de energía disponible para los productos del canal (6.7); las otras dos líneas verticales, de color rojo y azul, representan las fracciones máximas de energía disponible para los canales (6.8) y (6.6), respectivamente, normalizados al canal (6.7).

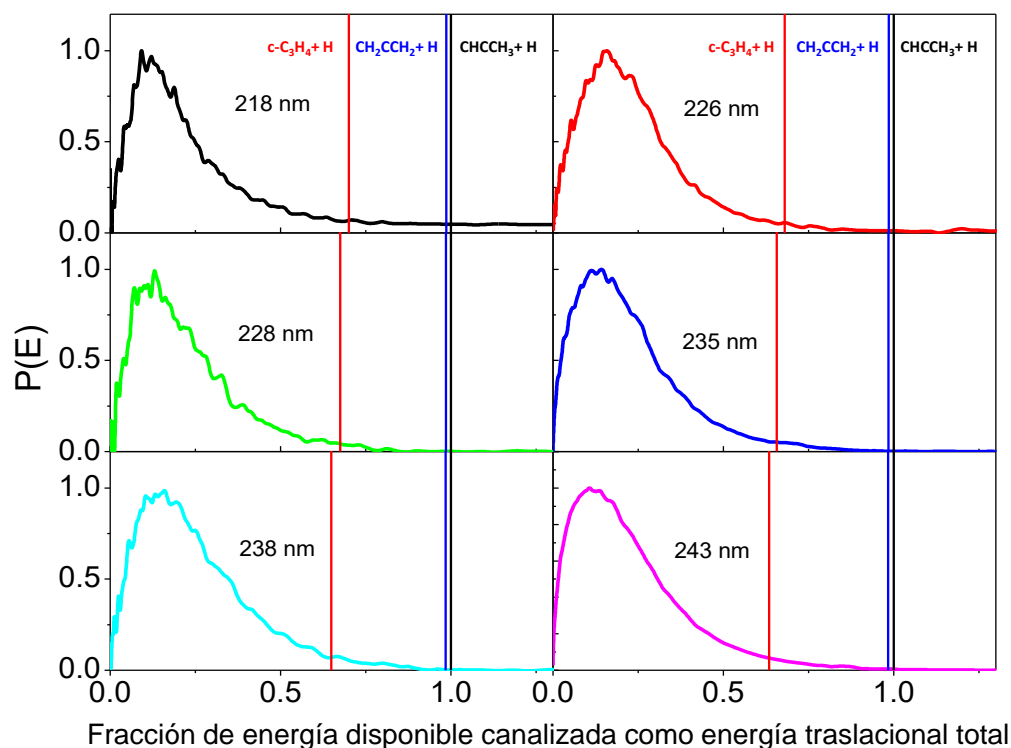


Figura 6.23: Distribuciones de energía traslacional del fragmento H representadas en función de la fracción de energía disponible que es transferida como energía traslacional de los productos. Las líneas verticales indican el valor máximo de dicha fracción para los diferentes canales de eliminación de hidrógeno. Se ha tomado como referencia el canal (6.7) (véase el texto para más detalles).

Las líneas verticales proporcionan una referencia que permite interpretar las distribuciones de energía traslacional de acuerdo con los diferentes canales de eliminación de hidrógeno. La parte de las distribuciones situada a la izquierda de las líneas verticales corresponde a la formación de productos con excitación interna; la anchura de las distribuciones proporciona información sobre el contenido de energía interna de los distintos co-fragmentos, dependiendo del canal de disociación. La parte situada a la derecha de las líneas verticales de las distribuciones corresponde a contribuciones a la señal de H procedentes de la fotodisociación de radical alilo vibracionalmente excitado, que puede estar presente en el haz molecular en pequeñas cantidades. Como se puede apreciar en la Figura 6.23, no existe contribución aparente de radicales alilo vibracionalmente excitados, lo que confirma que la válvula pirolítica utilizada en este trabajo produce radicales alilo fríos.

De acuerdo con la Figura 6.23, cualquiera de los tres canales de disociación es accesible energéticamente, haciendo particularmente difícil la determinación de la contribución de cada uno de ellos. Las distribuciones de energía traslacional aparecen considerablemente desplazadas hacia la izquierda de las referencias, lo que indica que el co-fragmento del H se forma vibracionalmente excitado. Tal resultado es consistente con procesos de disociación estadísticos en los que la fragmentación del alilo se produce después de procesos de conversión interna y/o isomerización hasta llegar al estado fundamental, con suficiente energía interna como para disociar.

En la disociación del alilo a 248 nm, la formación de H se asignó a los canales de menor entalpía de formación, CH₂=C=CH₂+H y CH≡C-CH₃+H [127]. Al ser el producto *c*-C₃H₄ menos estable que el resto de los productos poliatómicos posibles, e involucrar una barrera de activación mayor, se consideró que el canal *c*-C₃H₄+H apenas participa en la disociación del alilo a 248 nm. Esta conclusión se vió apoyada por el hecho de que no se viera ningún cambio en la pendiente de la distribución de energía traslacional a bajas energías de excitación. El análisis cinético de la proporción de los diferentes canales, realizado mediante cálculos RRKM, confirmaba los resultados anteriores, otorgando menos del 1 % a la formación de *c*-C₃H₄ debido, principalmente, a que la constante de velocidad para la disociación es mucho menor en comparación con la constante de isomerización [127]. Los mismos cálculos mostraban que más del 50 % de los eventos de disociación no venían directamente del radical alilo [127].

Al no poder determinar la contribución de los posibles canales de disociación que intervienen a través del análisis de la distribución de energía traslacional, se realizó un análisis angular del proceso. Como podemos ver en la Figura 6.20, la variación del parámetro de anisotropía β con la velocidad del H es prácticamente invariante en todo el rango de longitudes de onda; de cero a 1250 ms⁻¹ el parámetro β es prácticamente cero, y a partir de 1250 ms⁻¹ adquiere valores negativos. El momento de transición para la transición $\tilde{E}^2 B_1 \leftarrow \tilde{X}^2 A_2$ es perpendicular, por lo que un valor negativo de $\beta = -1$ indicaría un proceso de disociación rápida desde ese estado excitado. El hecho de obtener valores de β cercanos a cero indica, no obstante, que el tiempo de disociación es mucho más largo que el periodo de rotación de la molécula. Este tipo de comportamiento es característico de procesos de disociación en el estado electrónico fundamental después de conversión interna desde estados electrónicos excitados, en concordancia con los mecanismos propuestos en la literatura. A partir de 1250 ms⁻¹, el hecho de que β tome valores ligeramente negativos parece indicar que la parte de energías traslacionales altas de la distribución corresponde a un mecanismo de disociación directa desde el estado excitado, que compite con la disociación estadística desde el estado fundamental.

Por tanto, combinando el análisis de las distribuciones de energía traslacional, con el análisis de las distribuciones angulares integradas píxel a píxel, podemos concluir que a bajas energías traslacionales del fragmento H, donde obtenemos valores de β en torno a cero, predominan los mecanismos de disociación a través de procesos de isomerización y conversión interna, lo que concuerda con una distribución estadística. Sin embargo, a altas energías traslacionales del fragmento H, los valores negativos de β indican la participación de mecanismos de disociación directa. La proporción de este mecanismo es menor y no se puede apreciar en las TED.

Puesto que nuestros resultados a 228 nm y 243 nm son similares a los publicados en la literatura [127, 133, 184, 189], y dado que el perfil observado se repite en todo el rango de longitudes de onda de excitación estudiado, podemos concluir que entre 218 nm y 243 nm intervienen los mismos mecanismos de disociación. Los canales predominantes son la formación de $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2+\text{H}$, $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3+\text{H}$ y $c-\text{C}_3\text{H}_4+\text{H}$, a través de isomerizaciones y conversiones internas, con una posible mayor participación del canal $c-\text{C}_3\text{H}_4+\text{H}$ a medida que disminuye la longitud de onda de fotólisis, y un canal de disociación directa a altas energías traslacionales del fragmento H.

Canales de eliminación de CH_3

En la Figura 6.24 se muestra una serie de imágenes de cartografía de velocidades (simetrizadas no invertidas) correspondientes al radical $\text{CH}_3(\nu=0)$ a distintas longitudes de onda de fotólisis en el intervalo 216-240 nm. En todas las imágenes se ha restado la contribución del láser de sonda por separado y la señal de fondo que se obtiene en ausencia de haz radical, tal y como se hizo con las imágenes del fragmento H.

Como se puede observar, las imágenes evolucionan con la longitud de onda de fotólisis. La principal característica de las imágenes es su baja intensidad, indicando la pequeña contribución del canal de metilo (al menos en su estado vibracional fundamental) en estas longitudes de onda de excitación. Para las longitudes de onda más cortas (energías de excitación más altas), las imágenes están formadas por un anillo ancho débil, prácticamente isotrópico. A medida que aumenta la longitud de onda, se observa como el anillo se va cerrando, de modo que a 230 nm es prácticamente un disco. A 238 nm se produce un cambio abrupto de tamaño en la imagen, que se acentúa a 240 nm, reduciéndose el disco considerablemente. Al igual que en el caso del fragmento H, se comprobó para todas las longitudes de onda de fotólisis, que las imágenes en la configuración de polarización ZZ no presentaban inhomogeneidades destacables.

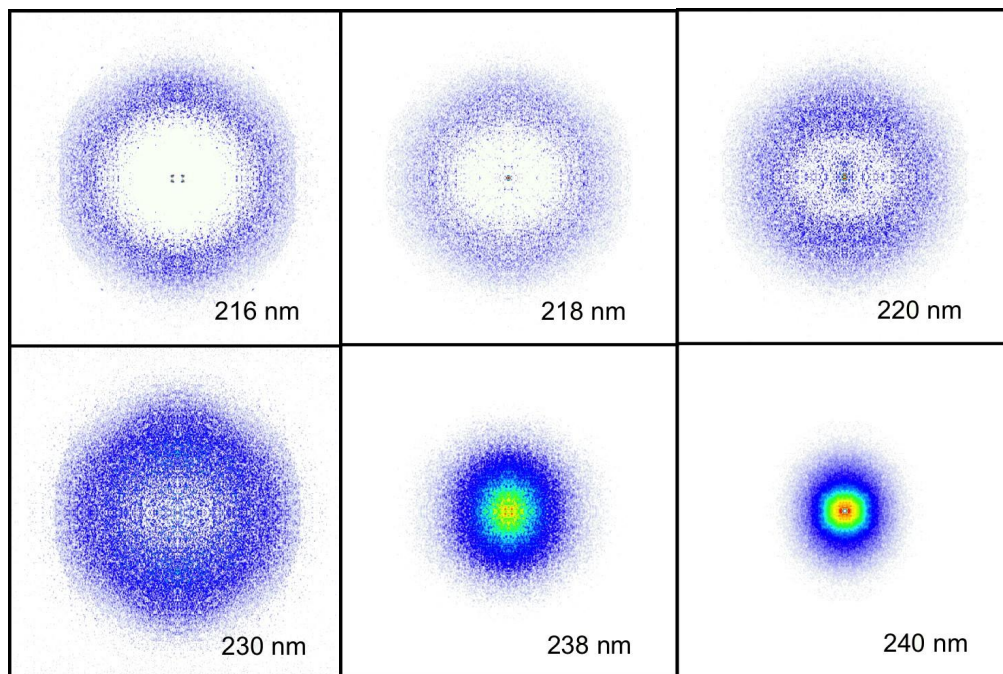


Figura 6.24: Imágenes de cartografía de velocidades, VMI del fragmento $CH_3(\nu=0)$ procedente de la disociación del radical C_3H_5 obtenidas en distintas longitudes de onda de excitación entre 216 nm y 240 nm. En todos los casos, el fragmento $CH_3(\nu=0)$ fue detectado mediante un esquema REMPI (2+1) a 333.45 nm. Las imágenes se muestran simetrizadas pero no invertidas.

Mediante inversión e integración angular de las imágenes mostradas en la Figura 6.24, se obtienen las distribuciones de energía traslacional del fragmento $CH_3(\nu=0)$ para cada una de las longitudes de onda de excitación utilizadas en este trabajo, que se representan en la Figura 6.25. Como se puede comprobar, el análisis cualitativo inicial de las imágenes se reproduce en la distribución de energía traslacional.

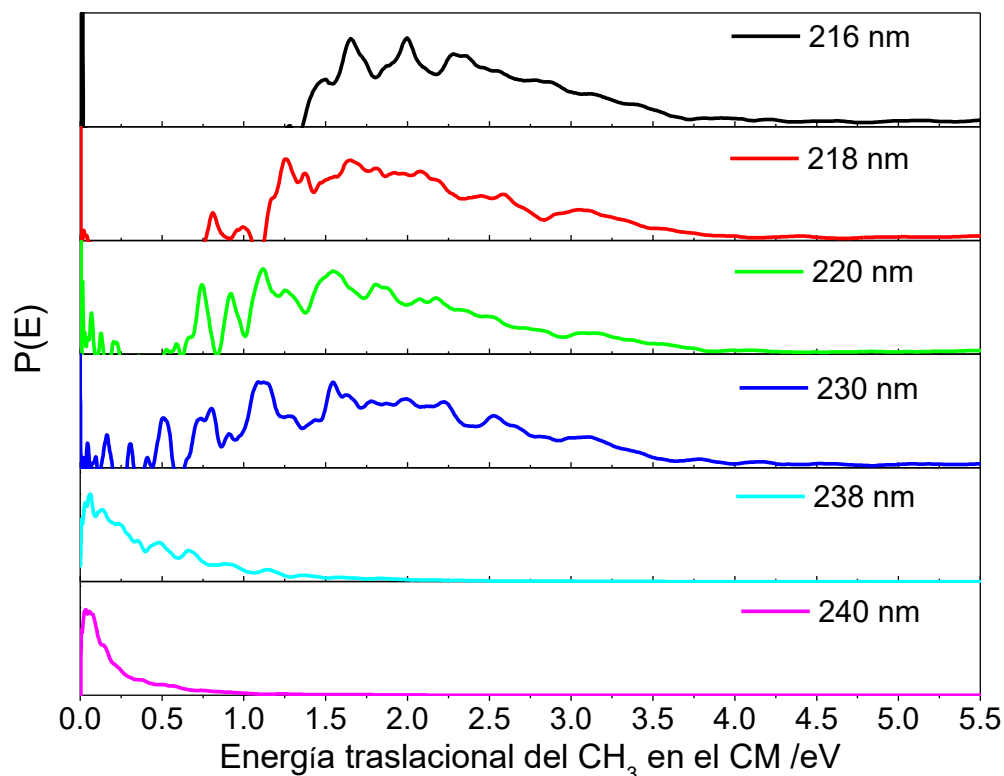


Figura 6.25: Distribuciones de energía traslacional del fragmento $\text{CH}_3(\nu=0)$ en el sistema de referencia del centro de masas obtenidas por inversión e integración angular de las imágenes mostradas en la Figura 6.24.

A 216 nm se observa una distribución ancha con un máximo en torno a 1.75–2.25 eV que se va desplazando hacia energías traslacionales menores a medida que aumenta la longitud de onda de excitación, hasta 230 nm. A 238 nm la distribución cambia drásticamente, apareciendo una distribución estrecha en la zona de bajas energías, con máximo en torno a 0.2 eV. Como discutiremos más adelante, este comportamiento indica un cambio claro de mecanismo de disociación en torno a 230 nm.

Como en el caso del canal de eliminación de H, el estudio de la anisotropía del canal metilo se ha llevado a cabo mediante integración píxel a píxel de las imágenes del $\text{CH}_3(\nu=0)$. Puesto que el fragmento metilo sí puede tener alineamiento rotacional, en este caso el índice del sumatorio en la ecuación (6.5) toma los valores $i=2, 4$ y 6 , por lo que se han tenido en cuenta los parámetros de anisotropía β_2, β_4 y β_6 en el ajuste de las distribuciones angulares. En todos los casos, se han obtenido valores de los parámetros β_4 y β_6 próximos a cero, por lo que se puede considerar que el fragmento CH_3 no presenta un alineamiento rotacional sustancial.

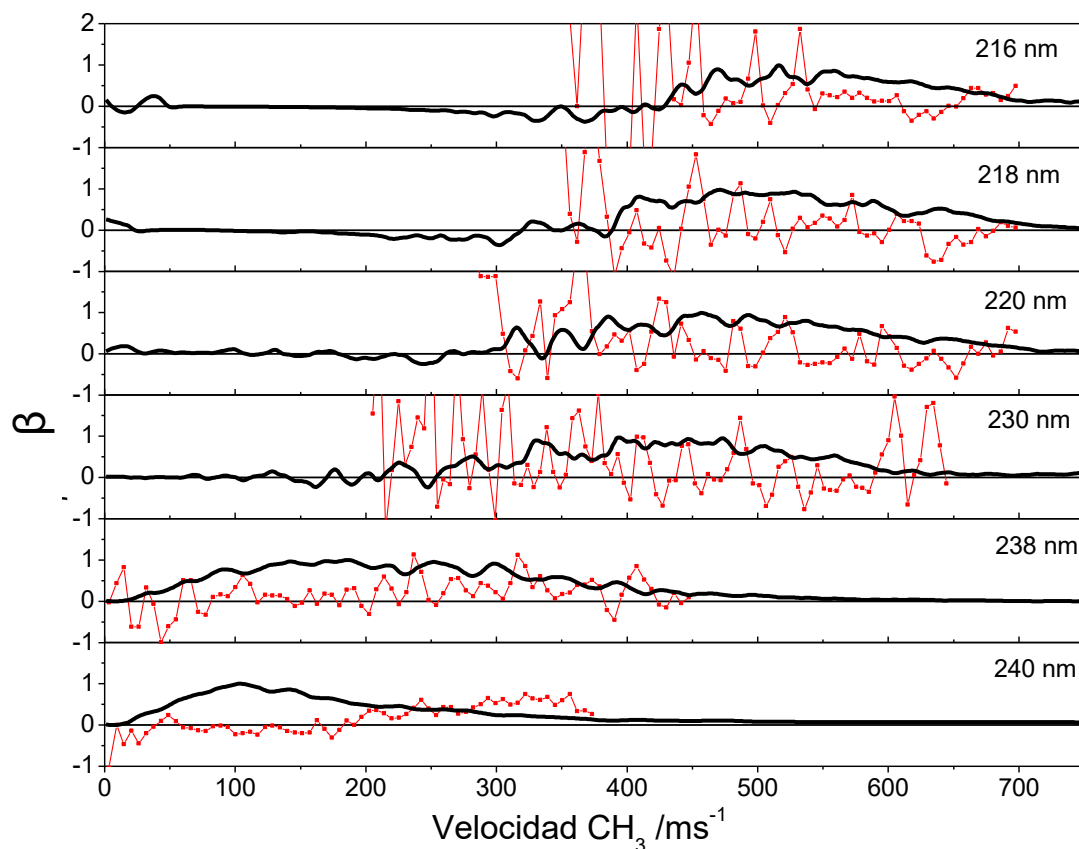


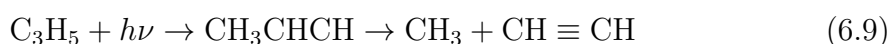
Figura 6.26: Parámetro de anisotropía β_2 en función de la velocidad del $CH_3(\nu=0)$ (cuadrados y líneas rojas), para las distintas longitudes de onda de excitación utilizadas en este trabajo. Se muestran las distribuciones de velocidad del fragmento metilo (curvas negras) en cada caso.

La Figura 6.26 muestra el parámetro de anisotropía β_2 en función de la velocidad del fragmento $CH_3(\nu=0)$. Como puede verse, es difícil establecer valores definidos de la anisotropía, dado lo ruidoso del ajuste, aunque sí que es posible extraer un valor aproximado, así como, un comportamiento cualitativo. Se puede comprobar cómo prácticamente todas las distribuciones presentan la misma tendencia, con valores promedio de β_2 en torno a cero, sugiriendo que en este intervalo de longitudes de onda, el canal $CH_3(\nu=0)$, está dominado por procesos estadísticos, una tendencia que ya se observaba en las imágenes.

Como hemos mencionado anteriormente, la mayoría de los estudios de fotodisociación del radical alilo realizados hasta la fecha se han centrado en el estudio del canal de eliminación de H, sin prestar particular atención a la formación del fragmento CH₃. Los únicos trabajos que existen en la literatura al respecto han sido publicados por Stranges y colaboradores [177, 189], que combinan experimentos de espectroscopía traslacional de fotofragmento (PTS) a la longitud de onda de excitación de 248 nm con cálculos de trayectorias clásicas realizados sobre superficies de energía potencial *ab initio* del estado fundamental. La comparación entre ambos conjuntos de datos les permite elaborar un complejo mapa de los posibles mecanismos de disociación que conducen a la formación del fragmento CH₃ en la fotodisociación del radical alilo a 248 nm, y les anima a predecir el comportamiento a otras energías de excitación.

En el presente trabajo se ha investigado la fotodisociación del radical alilo en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 216 y 240 nm, que aunque no solapa exactamente con el trabajo de Stranges y colaboradores [177, 189], permite establecer *a priori*, una comparación en la zona de bajas energías de excitación y permite comprobar las extrapolaciones propuestas por dichos autores para energías de excitación más altas.

Según los cálculos teóricos realizados por Stranges y colaboradores, existen tres mecanismos de disociación que conducen a la formación del radical metilo [189]:



En la Figura 6.27, se representan esquemáticamente los puntos estacionarios (mínimos y estados de transición) del radical alilo, que correlacionan con la formación de CH₃, donde se distinguen los tres canales de disociación posibles (6.9), (6.10) y (6.11) [189].

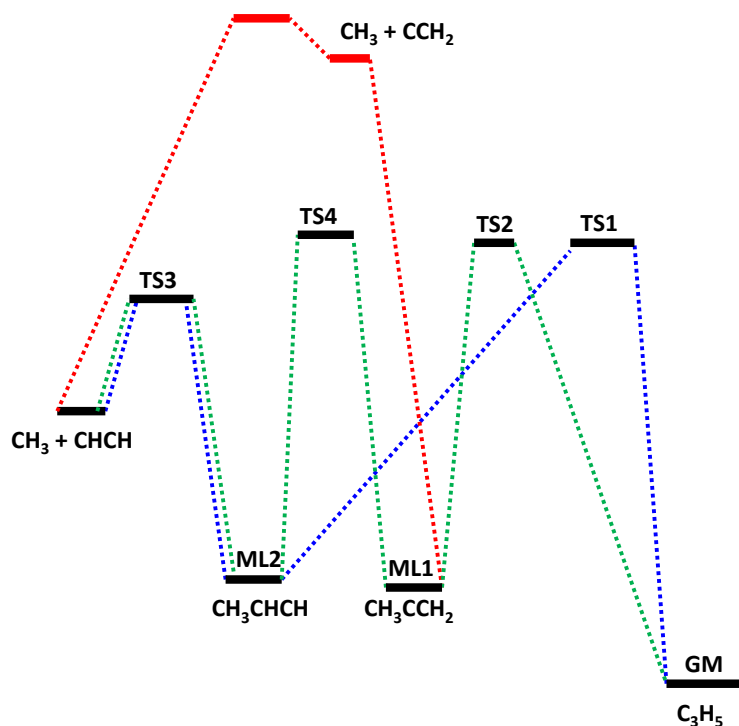


Figura 6.27: Representación esquemática de los caminos de reacción del radical alilo que correlacionan con la formación de metilo, con indicación de los estados de transición (TS) y mínimos locales (ML). Adaptado de la Ref. [189].

Según el mecanismo de disociación (6.9), un desplazamiento de hidrógeno 1–3 resulta en el intermedio CH_3CHCH , que posteriormente disocia para producir $CH_3 + CH\equiv CH$ (mecanismo representado en la Figura 6.27 por la línea punteada azul). En el mecanismo de disociación (6.10), se producen dos desplazamientos de hidrógeno 1–2; el primero para formar $CH_2H-C-CH_2$, seguido de un segundo desplazamiento para formar $CH_2H-CH-CH$, que se disocia a continuación para dar $CH_3 + CH\equiv CH$ (mecanismo representado en la Figura 6.27 por la línea punteada verde). La distribución de energía traslacional de los mecanismos (6.9) y (6.10) es similar (≈ 0.7 eV), puesto que ambos mecanismos atraviesan el pozo de potencial ML2 (véase la Figura 6.27) asociado al producto intermedio CH_3CHCH .

Según la teoría RRKM, la energía se reparte aleatoriamente en los pozos de energía potencial antes de disociar, de manera que se espera que los dos productos tengan prácticamente la misma distribución de energía cinética. En más de la mitad de las trayectorias calculadas [189], el enlace C–C del CH_3CCH_2 se rompió mucho antes de que el hidrógeno del grupo CH_2 migrara al carbono central, dando lugar a

vinilideno, acorde con el tercer mecanismo (6.11). Puesto que el acetileno producido a partir de vinilideno se forma con un gran contenido de energía vibracional, el mecanismo (6.11) estaría caracterizado por una distribución de energía traslacional con máximo en torno a cero y con un valor promedio de 0.26 eV.

Con objeto de distinguir experimentalmente los tres mecanismos, Stranges y colaboradores llevaron a cabo experimentos con radical alilo parcialmente deuterado, CH_2CDCH_2 y detectaron los siguientes canales de disociación [177]:



Se encontró que la distribución de energía traslacional del producto $\text{CD} \equiv \text{CH}$ tiene el máximo en torno a 0.7 eV, mientras que la de $\text{CH} \equiv \text{CH}$ presenta el máximo a 0.26 eV. Esta diferencia en la distribución de energía cinética era sorprendente, ya que, ambos mecanismos de disociación pasaban por el mismo intermedio, y según la teoría RRKM la energía se reparte aleatoriamente en los pozos de energía potencial correspondiente a este intermedio antes de disociar, por lo que cabe esperar que los dos productos isotópicamente diferentes tengan una distribución de energía cinética muy parecida. A la vista de estos resultados Stranges y colaboradores [189] reexaminaron el proceso de disociación del radical alilo mediante cálculos de trayectorias sobre superficies de energía potencial *ab initio* de dimensionalidad completa para el estado electrónico fundamental del alilo. Las trayectorias sugerían que la causa de la baja distribución de energía cinética de los productos $\text{CH}_2\text{D} + \text{HCCH}$ observada en el estudio experimental [177], es debida a la existencia de un tercer canal que correlaciona con estos productos, que es la producción de $\text{CH}_2\text{D} + \text{CCH}_2$. A la vista de los resultados experimentales y teóricos [177, 189], Stranges y colaboradores han sugerido que la baja distribución medida en los experimentos para $\text{CH} \equiv \text{CH}$, de 0.26 eV es consecuencia de una mezcla de los mecanismos (6.10) y (6.11). Ya que en ambos mecanismos, el deuterio termina incorporado al fragmento metilo y el acetileno queda con dos hidrógenos, no es posible distinguir qué productos C_2H_2 vienen de los mecanismos (6.10) y (6.11). Por tanto, las distribuciones medidas del producto C_2H_2 se asocian a los mecanismos (6.10) y (6.11), mientras que la detección de C_2HD estaría asociada al mecanismo (6.9).

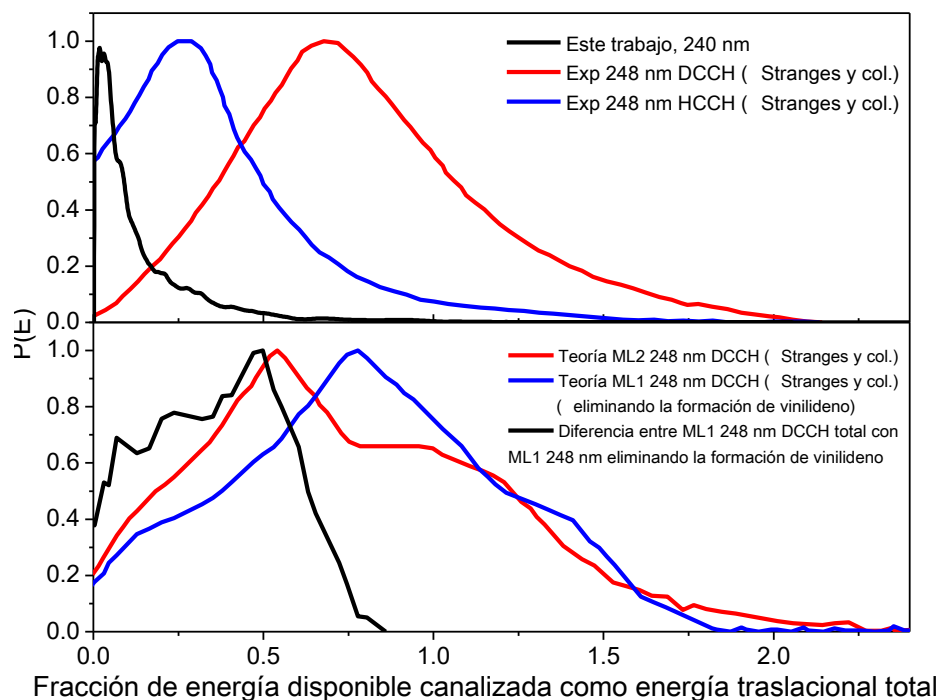


Figura 6.28: Panel superior: Comparación entre las distribuciones de energía traslacional total obtenida a 240 nm en este trabajo (línea negra) y las distribuciones experimentales [177] de Stranges y colaboradores para la formación de DCCH (línea roja) y HCCH (línea azul). Panel inferior: Comparación entre las distribuciones de energía traslacional teóricas para la formación de DCCH empezando las trayectorias desde el mínimo local ML2 (línea roja) y para la formación de DCCH empezando las trayectorias desde el mínimo local ML1, sin considerar la formación de vinilideno (línea azul) obtenidas por Stranges y colaboradores [189]; la línea negra es la diferencia entre la distribución de energía teórica ML1 total y la distribución de energía teórica ML1 sin considerar la formación de vinilideno.

En la Figura 6.28 se compara la distribución de energía traslacional obtenida en este trabajo a 240 nm con las distribuciones experimentales [177] (panel superior) y teórica [189] (panel inferior) obtenidas a 248 nm por Stranges y colaboradores. Puesto que se trata de diferentes longitudes de onda de disociación, la comparación ha sido posible al normalizar los valores de energía traslacional al valor de la energía disponible en cada caso. En el panel superior, la línea negra sólida representa la distribución obtenida en este trabajo mientras que las líneas roja y azul representan los resultados experimentales obtenidos por Stranges y colaboradores para la formación de DCCH y HCCH, respectivamente. En el panel inferior se representan los resultados de trayectorias obtenidos por Stranges y colaboradores para la formación

de DCCH a partir del mínimo ML2 (línea roja) y del mínimo ML1 (línea azul), habiéndose excluido en este último caso aquellas trayectorias que daban lugar a la formación de vinilideno. La curva negra corresponde a la diferencia entre la distribución de DCCH obtenida a partir del mínimo ML1 incluyendo todas las trayectorias (que no se muestra en la figura) y la curva azul.

Dos aspectos llaman la atención. En primer lugar, según criterios energéticos, los resultados experimentales del presente trabajo parecen compatibles principalmente con el mecanismo (6.11), que al no existir cálculos o experimentos explícitos, aparece representado de manera aproximada en el panel inferior de la Figura 6.28 por la curva negra. En segundo lugar, existe una diferencia significativa entre los resultados del presente trabajo y los resultados experimentales de Stranges y colaboradores, que como se discutirá más adelante, cabe atribuir al contenido de energía vibracional del fragmento CH_3 . En este sentido, es importante tener en cuenta que mientras que en el presente caso se detecta el fragmento CH_3 en el estado vibracional fundamental ($\nu=0$), Stranges y colaboradores detectaron el co-fragmento (C_2H_2) por espectroscopía traslacional de fotofragmentos (PTS). Por tanto, la distribución de energía traslacional del co-fragmento, ya sea HCCH o DCCH, contiene información acerca de la distribución de energía vibracional del CH_3 .

Al analizar el comportamiento de las distribuciones de energía traslacional en función de la longitud de onda de excitación (véase la Figura 6.25), se pueden distinguir dos tendencias distintas: entre 216 y 230 nm, la distribución de energía traslacional presenta el máximo en torno a 2.2 eV, en concordancia con la distribución teórica obtenida para el mecanismo de disociación (6.9); entre 238 y 240 nm, las distribuciones de energía traslacional pican en torno a 0.22 eV, en concordancia con la formación de vinilideno, mediante el mecanismo (6.11).

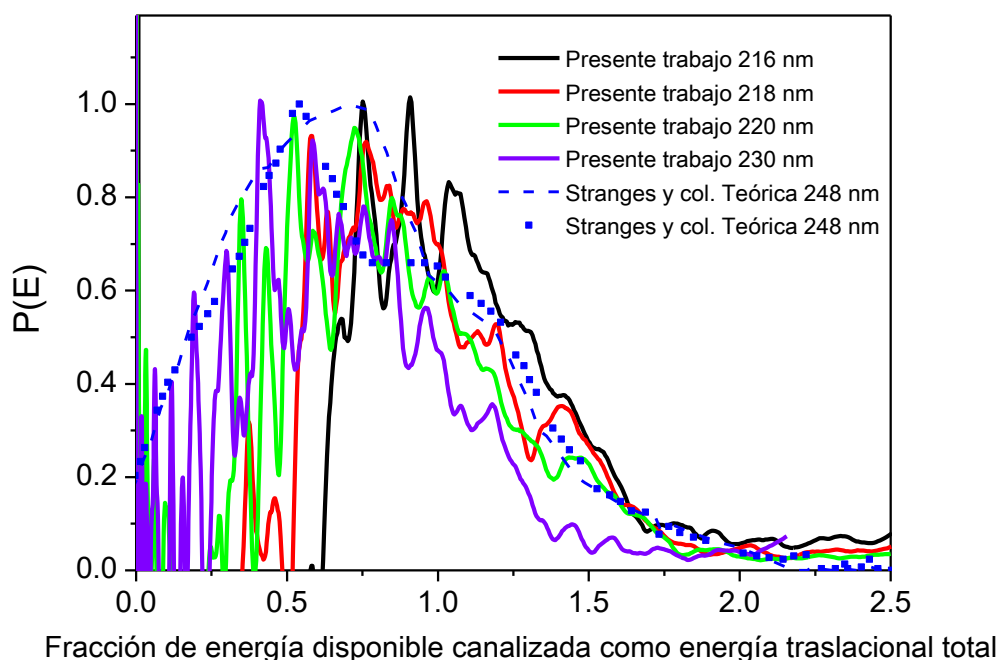


Figura 6.29: Comparación entre las distribuciones de energía traslacional total, obtenidas en el presente trabajo en el intervalo de longitudes de onda de excitación comprendido entre 216 y 230 nm, representadas en función de la fracción de energía disponible que es transferida como energía traslacional de los productos, con los resultados teóricos obtenidos por Stranges y colaboradores, empezando las trayectorias desde el mínimo local ML_2 de la Figura 6.27 (línea punteada azul) [193] y empezando las trayectorias desde el mínimo global del C_3H_5 (GM) de la Figura 6.27 (línea discontinua azul) [189].

En la Figura 6.29 se comparan las distribuciones de energía traslacional obtenidas en este trabajo entre 216 y 230 nm, con la distribución de energía traslacional teórica obtenida por Stranges y colaboradores mediante trayectorias clásicas partiendo del mínimo local ML_2 [193] y partiendo del mínimo global [189]. El eje de abscisas ha sido normalizado al valor de la energía disponible para el canal de disociación $CH_3 + HCCH$, de manera que el valor $x=1$ indica el máximo de energía traslacional para la formación de CH_3 . El buen acuerdo entre los resultados experimentales y teóricos indica que en este intervalo de longitudes de onda de excitación, la disociación del radical alilo se produce a través del mecanismo (6.9), con una posible contribución menor del mecanismo (6.10). Es importante señalar que se produce concordancia con los resultados teóricos obtenidos a 248 nm, lo que contradice las previsiones realizadas por Stranges y colaboradores, que sugerían un aumento de la importancia

del canal (6.11) al aumentar la energía de excitación [189].

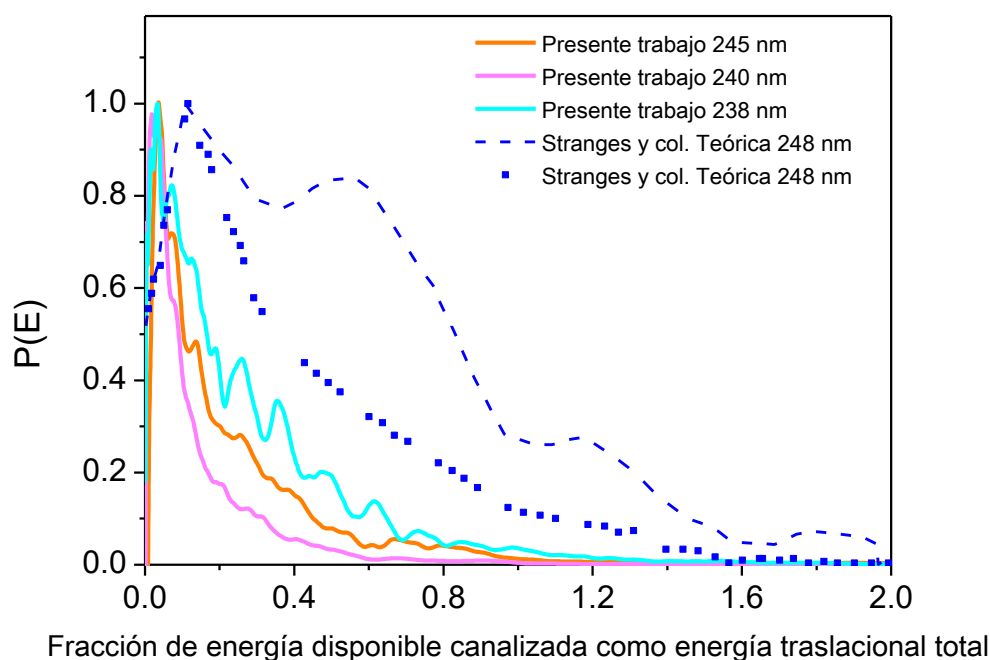


Figura 6.30: Comparación de las distribuciones de energía traslacional total, obtenidas en el presente trabajo en el intervalo de longitudes de onda de excitación comprendido entre 238 y 245 nm, representada en función de la fracción de energía disponible que es transferida como energía traslacional de los productos, con los resultados teóricos obtenidos por Stranges y colaboradores empezando las trayectorias desde el mínimo local ML1 de la Figura 6.27 (línea punteada azul) [193] y empezando las trayectorias desde el mínimo global del C_3H_5 (GM) de la Figura 6.27 (línea discontinua azul) [189].

En la Figura 6.30 se comparan las distribuciones de energía traslacional obtenidas en este trabajo entre 238 y 245 nm con las distribuciones de energía teóricas obtenida por Stranges y colaboradores mediante trayectorias clásicas partiendo del mínimo local ML1 [193] y partiendo del mínimo global [189]. El eje de abscisas ha sido normalizado al valor de la energía disponible para el canal de disociación $CH_3 + HCCH$, de manera que el valor de $x=1$ indica el máximo de energía traslacional para la formación de CH_3 . Claramente, las distribuciones obtenidas en este trabajo son más estrechas, con máximos en valores cercanos a cero, lo que indica que a estas longitudes de onda de excitación el mecanismo de disociación predominante es el canal (6.11) – confirmando el análisis anterior efectuado a 240 nm – en el que el

radical alilo disocia a través del estado de transición TS5 asociado a la formación de vinilideno, H₂CC (véase la Figura 6.27).

Los resultados de Stranges y colaboradores indican que a 248 nm el mecanismo (6.11), aún siendo minoritario, juega un papel significativo en la disociación del radical alilo. Teniendo en cuenta los tres mecanismos, los cálculos de trayectorias proporcionan un buen acuerdo con los valores experimentales en cuanto a la proporción con la que se forman los diferentes productos. Sin embargo, existe una discordancia significativa en cuanto a los tiempos de reacción. El cálculo de trayectorias proporciona un tiempo de disociación de ≈ 16 ps y una tasa de disociación de 6.3×10^{10} s⁻¹. La tasa de disociación del radical alilo también ha sido medida por Deyerl y colaboradores [178, 179] mediante fotoionización de átomos de hidrógeno resuelta en tiempo y en frecuencia empleando radiación α -Lyman. Obtuvieron un valor de 4.8×10^8 s⁻¹ – es decir, dos órdenes de magnitud mayor que los valores teóricos – y reportaron variaciones en la relación H/D en la disociación del 2-deuteroalilo a tiempos de hasta 100 ns.

Es importante señalar que, aunque la excitación a 248 nm se produce al estado excitado \tilde{B} , en los cálculos de Stranges y colaboradores las trayectorias se inician en la superficie de energía potencial del estado fundamental. Como discutimos a continuación, este enfoque no es muy exacto. Los resultados mostrados en el presente trabajo ponen de manifiesto la compleja dinámica de interacción entre las diferentes superficies de energía potencial que intervienen en el proceso y explican la discrepancia en relación a los tiempos de reacción.

Como muestra la Figura 6.30, entre 238 y 240 nm (5.21 y 5.17 eV, respectivamente), el radical metilo se produce fundamentalmente a través del mecanismo (6.11). La importancia del canal de vinilideno, situado 1.16 eV por encima del estado de transición TS4, indica un fuerte acoplamiento entre las superficies de energía potencial excitadas a dichas longitudes de onda – a 245 nm se produce excitación directa al estado $\tilde{B} \ ^2A_1$, mientras que a 240 y 238 nm se excita, en principio, el estado $\tilde{C} \ ^2A_2$ – y el estado fundamental, en el entorno del estado de transición TS5. A diferencia del TS4 – el estado de transición asociado a los canales (6.9) y (6.10), que requiere una geometría muy específica – el TS5 es un estado que permite un abanico mayor de configuraciones, facilitando el acoplamiento.

Al disminuir la longitud de onda de excitación y, por tanto, aumentar la energía, se produce un cambio de mecanismo, pasando a predominar el canal (6.9). El punto de inflexión se produce alrededor de 230 nm, que coincide con el origen del estado $\tilde{D} \ ^2A_1$. El hecho de que disponiendo de energía suficiente, el radical alilo no disocie a través del canal de máxima energía, admite, a su vez, varias interpretaciones. Una

primera posibilidad es que no exista un acoplamiento efectivo entre el estado \tilde{D} y el fundamental para las geometrías dictadas por TS5. En tal caso, el alilo excitado decaería a ML1 y disociaría a través de (6.9) o (6.10). Otra posibilidad es que se produzca un acoplamiento mayor entre el estado excitado y el fundamental en la región de los estados de transición TS1, TS2, o incluso TS4. El hecho de que a medida que aumenta la longitud de onda, también aumenta la cantidad de señal detectada – sugiriendo nuevos canales de disociación – apunta en esta dirección.

Existe, por último, la posibilidad de que nuestra perspectiva del proceso sea incompleta por el hecho de detectar únicamente metilo en su estado vibracional fundamental ($\nu=0$). En la Figura 6.28 se ponía de manifiesto las diferencias entre las distribuciones experimentales obtenidas en este trabajo para el $\text{CH}_3(\nu=0)$ con las del cofragmento publicadas por Stranges y colaboradores. Como apuntamos entonces, tales diferencias pueden achacarse al contenido de energía vibracional con el que se forma el radical metilo. Si la excitación del vinilideno aumenta con la energía disponible, al disminuir la longitud de onda podría producirse una inversión de población vibracional en el CH_3 , pasando a producirse exclusivamente con excitación vibracional. Este efecto explicaría porque a partir de 230 nm el canal (6.11) parece desaparecer.

Con objeto de comprobar esta última hipótesis, se llevó a cabo un experimento a 230 nm, – longitud de onda para la que se produce el cambio de mecanismo – detectando $\text{CH}_3(\nu_1=1)$ y $\text{CH}_3(\nu_2=1)$ mediante REMPI (2+1) a 333.9 nm y 329.5 nm, respectivamente. En lugar de producirse el aumento de señal esperado, se observó que la señal procedente de metilo vibracionalmente excitado era incluso más débil que la asociada al $\text{CH}_3(\nu=0)$. La distribución de energía traslacional obtenida, contenía, sin embargo, una componente en la región de bajas energías, compatible con el canal (6.11), que no se observaba para $\text{CH}_3(\nu=0)$. Estos resultados confirman, al menos en parte, la suposición anterior, de que el canal (6.11) produce principalmente CH_3 vibracionalmente excitado, pero no explican por sí solos el cambio de mecanismo observado.

6.3.4. Conclusiones

En esta parte de la Tesis Doctoral, se ha implementado un horno pirolítico acoplado a la válvula pulsada ya existente en el sistema experimental con el fin de producir haces moleculares de radicales libres fríos. Gracias a esta implementación en el sistema experimental, se ha podido estudiar por primera vez en nuestro laboratorio la dinámica de fotodisociación de radicales moleculares.

Para la puesta a punto del horno pirolítico acoplado a la válvula pulsada y para poder determinar las mejores condiciones experimentales para la formación de haces moleculares de radicales fríos, se ha realizado un estudio exhaustivo de la fotodisociación del radical metilo, $CH_3(\nu=0)$, a 216 nm, empleando cartografía y tomografía de velocidades con imágenes de iones. En este estudio no sólo se han determinado las mejores condiciones experimentales para la generación de radicales y para la detección del fragmento H, sino que además, se han medido tanto la distribución de energía traslacional del fragmento H, como la distribución angular, que ha dado un valor cuantitativo del parámetro de anisotropía β para la fotodisociación del radical CH_3 a 216 nm, que hasta ahora, a pesar de ser un proceso muy estudiado, no se había reportado de forma precisa.

Se ha investigado por primera vez la fotodisociación del radical alilo en el rango de longitudes de onda comprendido entre 216 y 243 nm. El estudio se ha llevado a cabo utilizando la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones, detectando de forma resonante mediante sendos esquemas REMPI (2+1) los fragmentos H y $CH_3(\nu=0)$, procedentes del proceso de disociación.

Respecto de los canales de eliminación de H, se concluye que a bajas energías de excitación predominan los mecanismos de disociación a través de procesos de isomerización y conversión interna, mientras que a altas energías de excitación se observa la participación menor de mecanismos de disociación directa. Basándonos en la literatura, los canales de disociación propuestos son la formación de CH_2CCH_2+H , $CHCCH_3+H$ y $c-C_3H_4+H$, a través de isomerizaciones y conversiones internas, con una posible mayor participación del canal $c-C_3H_4+H$ a medida que aumenta la energía de excitación. El posible canal de disociación directa a energías altas ha quedado indeterminado.

Respecto de los canales de eliminación de $CH_3(\nu=0)$, se proponen dos mecanismos diferentes para la formación del radical metilo. Entre 245 y 238 nm (5.06 y 5.21 eV, respectivamente) el radical metilo se produce fundamentalmente a través del mecanismo (6.11) y entre el rango de 216 a 230 nm el radical metilo se produce a través de los mecanismos (6.9) y (6.10).

La importancia del canal de vinilideno, situado 1.16 eV por encima del estado de transición TS4, indica un fuerte acoplamiento entre las superficies de energía potencial excitadas a dichas longitudes de onda ($\tilde{B}(^2A_1)$ y $\tilde{C}(^2A_2)$) y el estado fundamental, en el entorno del estado de transición TS5. Al disminuir la longitud de onda de excitación y, por tanto, aumentar la energía, se produce un cambio de mecanismo, pasando a predominar el canal (6.9). El punto de inflexión se produce alrededor de 230 nm, que coincide con el origen del estado $\tilde{D}(^2A_1)$.

El hecho de que disponiendo de energía suficiente el alilo no disocie a través del canal de máxima energía, admite, varias interpretaciones. Una primera posibilidad es que no exista un acoplamiento efectivo entre el estado \tilde{D} y el fundamental para las geometrías dictadas por TS5. En tal caso, el alilo excitado decaería a LM1 y disociaría a través del mecanismo (6.9) o (6.10). Otra posibilidad es que se produzca un acoplamiento mayor entre el estado excitado y el fundamental en la región de los estados de transición TS1, TS2 o incluso TS4. El hecho de que a medida que aumenta la longitud de onda, también aumenta la cantidad de señal detectada – sugiriendo nuevos canales de disociación – apunta en esta dirección. Existe, por último, la posibilidad de que el metilo se forme mediante el mecanismo (6.11) vibracionalmente muy excitado. Nuestros resultados confirman esta última hipótesis, pero no explican por sí solos el cambio de mecanismo observado.

Conclusiones Generales

En esta Tesis Doctoral se han llevado a cabo experimentos de dinámica y estereodinámica de moléculas (nitrometano y yoduro de metilo) y radicales (alilo), por medio de cartografía y tomografía de velocidades con imágenes de iones en combinación con pulsos láser de bombeo y sonda de nanosegundos. Las conclusiones generales más importantes obtenidas son:

- A partir de la información proporcionada por los momentos bipolares de Dixon sobre la fotodisociación del CH_3NO_2 a 193 nm, obtenidos en el análisis estereodinámico de las imágenes de los fragmentos $\text{CH}_3(\nu = 0)$ se ha realizado la asignación de los canales de disociación. Se ha demostrado que la estrecha contribución que aparece a energías traslacionales bajas, procede de la disociación de pequeños agregados de van der Waals de nitrometano, y que la contribución dominante, más ancha, es coherente con la disociación a través de tres canales de disociación en los que se produce CH_3 en el estado fundamental y NO_2 en diferentes estados electrónicos. Esta interpretación implica que se produce una competición entre un proceso de disociación directa en la superficie excitada en la absorción y procesos de desactivación a través de diferentes intersecciones cónicas.
- El análisis estereodinámico de las imágenes de los fotofragmentos CH_3 ($\nu=0$) y $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ producidos en la fotodisociación del CH_3I a diferentes longitudes de onda de excitación en el inicio de la banda B , realizado en términos de los momentos bipolares de Dixon, revela una fuerte competencia entre la fotodisociación directa desde el estado repulsivo $^3A_1(E)$ de la banda A y la predisociación electrónica desde el nivel vibracional fundamental del estado Rydberg 3R_1 de la banda B . Los datos estereodinámicos proporcionan un valor preciso para el origen de la transición 0_0^0 de la banda B a 201.11 ± 0.12 nm.
- Respecto a la fotodisociación de CH_3I a 193 nm, la alta sensibilidad de la combinación formada por las técnicas de tomografía de velocidades con imágenes

de iones y detección REMPI (2+1) del fragmento CH_3 confirma la producción de yodo atómico en su estado fundamental, $\text{I}(^2P_{3/2})$, en correlación con fragmentos metilo con un cuanto de excitación en el modo de tensión simétrica del enlace C-H, $\text{CH}_3(\nu_1=1)$, aunque la mayor parte de los fragmentos $\text{I}(^2P_{3/2})$ se forman en correlación con metilo muy excitado vibracionalmente. La actividad vibracional en el modo de tensión simétrico ν_1 del fragmento metilo está relacionada con cambios geométricos producidos en la etapa de absorción al estado 1Q_1 y a través de cruces de curvas no adiabáticas $^1Q_1 \leftarrow ^3R_1$ y $^1Q_1 \leftarrow ^3Q_0$, lo que sugiere que la geometría del CH_3I en el estado 1Q_1 no está bien descrita por la teoría *ab initio* actual. Los momentos bipolares de Dixon de segundo orden, $\beta_0^2(02)$, $\beta_0^2(22)$ y $\beta_0^0(22)$, medidos para los fragmentos $\text{CH}_3(\nu=0)$ y $\text{CH}_3(\nu_1=1)$, toman valores cercanos a cero a 193 nm debido a la confluencia de diversos efectos, tales como la ruptura de la aproximación URD, el efecto del cruce de estados $^1Q_1 \leftarrow ^3R_1$ y la despolarización inducida por la rotación de la molécula padre.

- Se ha construido un horno pirolítico empleado para la generación de haces pulsados de radicales libres fríos, incluyendo sus componentes y el acoplamiento a la válvula pulsada. El conjunto constituido por la válvula pulsada y el horno pirolítico se ajustó para poder trabajar tanto en condiciones de formación de radicales (haz molecular de radicales) como de haces moleculares convencionales.
- Se ha estudiado la dinámica de fotodisociación del radical alilo en el rango de longitudes de onda comprendido entre 216 y 243 nm. El estudio se ha llevado a cabo detectando de forma resonante los fragmentos H y $\text{CH}_3(\nu=0)$, procedentes del proceso de disociación en combinación con cartografía de velocidades con imágenes de iones. Respecto de los canales de eliminación de H, se concluye que a bajas energías de excitación predominan los mecanismos de disociación a través de procesos de isomerización y conversión interna, mientras que a altas energías de excitación se observa la participación menor de mecanismos de disociación directa. Respecto de los canales de eliminación de $\text{CH}_3(\nu=0)$, se proponen dos mecanismos diferentes para la formación del radical metilo. Entre 245 y 238 nm y entre 216 y 230 nm. La importancia del canal de vinilideno, situado 1.16 eV por encima del estado de transición TS4, indica un fuerte acoplamiento entre las superficies de energía potencial excitadas a dichas longitudes de onda ($\tilde{B}(^2A_1)$ y $\tilde{C}(^2A_2)$) y el estado fundamental, en el entorno del estado de transición TS5. Al disminuir la longitud de onda de excitación y, por tanto, aumentar la energía, se produce un cambio

de mecanismo, pasando a predominar el canal de formación de $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_2$ a través de CH_3CHCH . El punto de inflexión se produce alrededor de 230 nm, que coincide con el origen del estado $\tilde{D}(^2A_1)$.

Bibliografía

- [1] M. P. Grubb, M. L. Warter, C. D. Freeman, N. A. West, K. M. Usakoski, K. M. Johnson, J. A. Bartz, and S. W. North. *J. Chem. Phys.*, **135**:094201, (2011).
- [2] M. P. Grubb, M. L. Warter, C. D. Freeman, N. A. West, K. M. Usakoski, K. M. Johnson, J. A. Bartz, and S. W. North. *J. Chem. Phys.*, **136**:219901, (2012).
- [3] R. N. Dixon. *J. Chem. Phys.*, **85**:1866, (1986).
- [4] M. G. González, J. D. Rodríguez, L. Rubio-Lago, and L. Bañares. *J. Chem. Phys.*, **135**:021102, (2011).
- [5] H. Xu and S. T. Pratt. *J. Chem. Phys.*, **139**:214310, (2013).
- [6] L. Rubio-Lago, A. García-Vela, A. Arregui, G. A. Amaral, and L. Bañares. *J. Chem. Phys.*, **131**:174309, (2009).
- [7] M. G. González, J. D. Rodríguez, L. Rubio-Lago, A. García-Vela, and L. Bañares. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**:16404, (2011).
- [8] R. Schinke. *Photodissociation Dynamics*, Ed. Cambridge University Press, New York, (1993).
- [9] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker. *Rev. Sci. Instrum.*, **68**:9, (1997).
- [10] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker. *J. Chem. Phys.*, **109**:12, (1998).
- [11] C. R. Gebhardt, T. P. Rakitzis, P. C. Samartzis, V. Ladopoulos, and T. N. Kitsopoulos. *Rev. Sci. Instrum.*, **72**:3848, (2001).
- [12] D. Townsend, S. K. Lee, and A. G. Suits. *J. Phys. Chem. A*, **108**:8106, (2004).
- [13] J. J. Lin, J. Zhou, W. Shiu, and K. Liu. *Rev. Sci. Instrum.*, **74**:2495, (2003).
- [14] R. N. Zare and D. R. Herschbach. *Procc. IEEE*, **51**:173, (1962).

- [15] R. N. Zare. *Mol. Photochem.*, **55**:1915, (1971).
- [16] R. N. Zare. *Angular Momentum: Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics.*, Ed. Wiley, New York, (1988).
- [17] T. P. Rakitzis and R. N. Zare. *J. Chem. Phys.*, **110**:3341–3350, (1999).
- [18] T. P. Rakitzis. *Chem. Phys. Lett.*, **342**:121, (2001).
- [19] G. E. Hall and P. L. Houston. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **40**:375, (1989).
- [20] A. J. Orr-Ewing and R. N. Zare. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **45**:315, (1994).
- [21] R. J. Gordon and G. E. Hall. *Adv. Chem. Phys.*, **96**:1, (1996).
- [22] A. S. Bracker, E. R. Wouters, A. G. Suits, and O. S. Vasyutinskii. *J. Chem. Phys.*, **110**:6749, (1999).
- [23] T. P. Rakitzis and A. J. Alexander. *J. Chem. Phys.*, **132**:224310, (2010).
- [24] L. D. A. Siebbeles, M. Glass-Maujean, O. S. Vasyutinskii, J. A. Beswick, and O. Roncero. *J. Chem. Phys.*, **100**:3610, (1994).
- [25] D. A. Case, G. M. McClelland, and D. R. Herschbach. *Mol. Phys.*, **35**:541, (1978).
- [26] O. S. Vasyutinskii. *Opt. Spektrosk.*, **54**:524, (1983).
- [27] K. M. Chen and C. C. Pei. *J. Chem. Phys.*, **109**:6647, (1998).
- [28] T. P. Rakitzis. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **133**:204301, (2010).
- [29] L. Bougas and T. P. Rakitzis. *J. Chem. Phys.*, **13**:8526, (2011).
- [30] V. V. Kuznetsov and O. S. Vasyutinskii. *J. Chem. Phys.*, **123**:034307, (2005).
- [31] V. V. Kuznetsov and O. S. Vasyutinskii. *J. Chem. Phys.*, **127**:044308, (2007).
- [32] T. P. Rakitzis, G. E. Hall, M. L. Costen, and R. N. Zare. *J. Chem. Phys.*, **111**:8751, (1999).
- [33] B. J. Whitaker. *Imaging in Molecular Dynamics*, Ed. Cambridge University Press, New York, (2003).
- [34] D. Townsend, M. P. Minitti, and A. G. Suits. *Rev. Sci. Instrum.*, **74**:2530, (2003).

- [35] C. R. Gebhardt, T. P. Rakitzis, P. C. Samartzis, V. Ladopoulos, and T. N. Kitsopoulos. *Rev. Sci. Instrum.*, **72**:3848, (2001).
- [36] C. H. Greene and R. N. Zare. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **33**:119, (1982).
- [37] G. E. Hall and M. Wu. *J. Phys. Chem.*, **97**:10911, (1993).
- [38] C. Jonah. *J. Chem. Phys.*, **55**:1915, (1971).
- [39] L. Castiglioni. *Photodissociation and Excited States Dynamics of the Allyl Radical*, PhD Thesis. Swiss Federal Institute of Technology ETH Zurich, Zurich, (2007).
- [40] P. C. Engelking. *Chem. Rev.*, **91**:399, (1991).
- [41] T. A. Miller. *Science*, **223**:545, (1984).
- [42] R. F. C. Brown. *Pyrolytic Methods in Organic Chemistry*, Ed. Academic Press, New York, 1980.
- [43] E. Hirota. *Chem. Rev.*, **92**:141, (1992).
- [44] L. Andrews, J. M. Dyke, N. Jonatha, N. Keddar, and A. Moris. *J. Chem. Phys.*, **88**:1950, (1984).
- [45] D. W. Kohn, H. Clauberg, and P. Chen. *Rev. Sci. Instrum.*, **63**:4003, (1992).
- [46] A. B. Cornford, D. C. Frost, F. G. Herring, and C. A. McDowell. *J. Chem. Phys.*, **54**:1872, (1971).
- [47] P. Chen, S. D. Colson, W. A. Chupka, and J. A. Bersohn. *J. Phys. Chem.*, **90**:2319, (1986).
- [48] V. Papadakis and T. N. Kitsopoulos. *Rev. Sci. Instrum.*, **77**:083101, (2006).
- [49] D. W. Chandler and P. L. Houston. *J. Chem. Phys.*, **87**:1445, (1987).
- [50] L. M. Smith and D. R. Keefer. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **39**:367, (1988).
- [51] A. T. J. B. Eppink, S.-M. Wu, and B. J. Whitaker. *Reconstruction methods, Imaging in Molecular Dynamics*, Ed. Cambridge University Press, New York, (2003).
- [52] V. Dribinski, A. Ossadtchi, V. A. Mandelshtam, and H. Reisler. *Rev. Sci. Instrum.*, **73**:2634, (2002).

- [53] G. A. García, L. Nahon, and I. Powis. *Rev. Sci. Instrum.*, **75**:4989, (2004).
- [54] A. N. Tikhonov. *Soviet. Math. Dokl.*, **4**:1035, (1963).
- [55] M. N. R. Ashfold, N. H. Nahler, A. J. Orr-Ewing, O. P. J. Vieuxmaire, R. L. Toomes, T. N. Kitsopoulos, I. A. Garcia, D. A. Chestakov, S. M. Wuc, and D. H. Parker. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**:26, (2006).
- [56] K. Tonokura and T. Suzuki. *J. Chem. Phys. Lett.*, **224**:1, (1994).
- [57] T. Kinugawa and T. Arikawa. *J. Chem. Phys.*, **96**:4801, (1992).
- [58] K. T. Lorenz, D. W. Chandler, J. W. Bar, W. Chen, G. L. Barnes, and J. I. Cline. *Science*, **293**:2063, (2001).
- [59] D. Townsed, M. P. Minitti, and A. G. Suits. *Rev. Sci. Instrum.*, **74**:324, (2004).
- [60] M. L. Lipcuic, J. B. Buijs, and M. H. M. Janssen. *Phys. Chem. Chem Phys.*, **8**:219, (2006).
- [61] R. Toomes, P. Samartzis, T. Rakitzis, and T. Kitsopoulos. *Chem. Phys.*, **301**:209, (2004).
- [62] H. S. Kilic, K. W. D. Ledingham, and C. Kosmidis. *J. Phys. Chem. A*, **101**:817, (1997).
- [63] M. R. Manaa, E. J. Reed, L. E. Fried, G. Galli, and F. Gygi. *J. Chem. Phys.*, **120**:10146, (2004).
- [64] P. W. Sailer, S. Matejcik, P. Scheier, and T. D. Märk. *J. Chem. Phys.*, **119**:7887, (2003).
- [65] T. B. Brill, T. P. Russell, W. C. Tao, and R. B. Wardle. *Decomposition, Combustion and Detonation Chemistry of Energetic Materials*, Materials Research Society, Symposium Proceedings, Pittsburgh, (1996).
- [66] F. I. Bellisarii, S. Gallina, M. Zimarino, and R. De Caterina. *Eur. J. Clin. Invest.*, **33**:933, (2003).
- [67] J. H. Bromly, F. J. Barnes, R. Mandyczewsky, T. J. Edwards, and B. S. Haynes. *Proceedings of the 24th International Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, (1992).
- [68] K. R. Loos, U. P. Wild, and H. H. Gunthard. *Spectrochim. Acta A*, **25**:275, (1969).

- [69] I. C. Walker and M. A. D. Fluendy. *International Journal of Mass Spectrometry*, **205**:171, (2001).
- [70] S. Nagakura. *Mol. Phys.*, **3**:152, (1960).
- [71] N. S. Bayliss and E. G. McRae. *J. Phys. Chem.*, **58**:1006, (1954).
- [72] L. J. Butler, D. Krajnovich, Y. T. Lee, G. Ondrey, and R. Bersohn. *J. Chem. Phys.*, **79**:1708, (1983).
- [73] D. B. Moss, K. A. Trentelman, and P. L. Houston. *J. Chem. Phys.*, **96**:237, (1992).
- [74] Y. Kohge, T. Hanada, M. Sumida, K. Yamasaki, and H. Kohguchi. *Chem. Phys. Lett.*, **556**:49, (2013).
- [75] J. F. Arenas, J. C. Otero, D. Peláez, and J. Soto. *J. Chem. Phys.*, **119**:7814, (2003).
- [76] J. F. Arenas, J. C. Otero, D. Peláez, and J. Soto. *J. Chem. Phys.*, **122**:084324, (2005).
- [77] J. Soto, J. F. Arenas, J. C. Otero, and D. Peláez. *J. Phys. Chem. A*, **110**:8221, (2006).
- [78] M. Isegawa, F. Liu, S. Maeda, and K. Morokuma. *J. Chem. Phys.*, **140**:244310, (2014).
- [79] L. Rubio-Lago, G. A. Amaral, A. Arregui, J. G. Izquierdo, F. Wang, D. Zaouris, T. N. Kitsopoulos, and L. Bañares. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**:6123, (2007).
- [80] T. P. Rakitzis, G. E. Hall, M. L. Costen, and R. N. Zare. *J. Chem. Phys.*, **111**:8751, (1999).
- [81] T. P. Rakitzis, P. C. Samartzis, and T. N. Kitsopoulos. *Phys. Rev. Lett.*, **87**:123001, (2001).
- [82] Y. X. Mo and T. Suzuki. *J. Chem. Phys.*, **109**:4691, (1998).
- [83] Y. X. Mo and T. Suzuki. *J. Chem. Phys.*, **112**:3463, (2000).
- [84] J. W. Hudgens, T. G. DiGuseppe, and M. C. Lin. *J. Chem. Phys.*, **79**:571, (1983).

- [85] E. R. Wouters, M. Ahmed, D. S. Peterska, A. S. Bracker, A. G. Suits, and O. S. Vasyutinskii. *Imaging in Chemical Dynamics*, American Chemical Society, Washington, (2001).
- [86] A. G. Smolin, O. S. Vasyutinskii, E. R. Wouters, and A. G. Suits. *J. Chem. Phys.*, **121**:6759, (2004).
- [87] Y. R. Luo. *Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds*, Ed. CRC Press, Boca Raton, (2003).
- [88] C. Zener. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **137**:696, (1932).
- [89] H. A. Cruse and T. P. Softley. *J. Chem. Phys.*, **122**:124303, (2005).
- [90] P. J. Pisano and J. I. Cline. *J. Chem. Phys.*, **112**:6190, (2000).
- [91] H. S. Kwok, G. Z. He, R. K. Sparks, and Y. T. Lee. *Int. J. Chem. Kin.*, **13**:1125, (1981).
- [92] U. Fano and J. H. Macek. *Rev. Mod. Phys.*, **45**:553, (1973).
- [93] V. K. Nestorov, R. D. Hinchliffe, R. Uberna, J. I. Cline, K. T. Lorenz, and D. W. Chandler. *J. Chem. Phys.*, **115**:7881, (2001).
- [94] R. S. Mulliken and E. Teller. *Phys. Rev.*, **61**:283, (1942).
- [95] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure: Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic molecules*, Ed. Krieger Pub Co., Lewisburg, (1996).
- [96] A. Gedanken and M. D. Rowe. *Chem. Phys. Lett.*, **34**:39, (1975).
- [97] R. S. Mulliken. *J. Chem. Phys.*, **8**:382, (1940).
- [98] R. S. Mulliken. *Phys. Rev.*, **50**:1017, (1936).
- [99] A. B. Alekseyev, H.-P. Liebermann, R. J. Buenker, and S. N. Yurchenko. *J. Chem. Phys.*, **126**:234102, (2007).
- [100] A. P. Baronavski and J. C. Owrutsky. *J. Chem. Phys.*, **180**:3445, (1998).
- [101] M. R. Dobber, W. J. Buma, and C. A. de Lange. *J. Chem. Phys.*, **99**:836, (1993).
- [102] A. B. Alekseyev, H.-P. Liebermann, and R. J. Buenker. *J. Chem. Phys.*, **134**:044303, (2011).

- [103] G. Gitzinger, M. E. Corrales, V. Lorient, G. A. Amaral, R. de Nalda, and L. Bañares. *J. Chem. Phys.*, **132**:234313, (2010).
- [104] M. H. M. Janssen, D. H. Parker, G. O. Sitz, S. Stolte, , and D. W. Chandler. *J. Phys. Chem.*, **95**:8007, (1991).
- [105] D. Y. Kim, N. Brandstater, L. Pipes, T. Garner, and D. Baugh. *J. Phys. Chem.*, **99**:4364, (1995).
- [106] N. Thiré, R. Cireasa, D. Staedter, V. Blanchet, and S. T. Pratt. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**:18485, (2011).
- [107] G. Gitzinger, M. E. Corrales, V. Lorient, R. de Nalda, and L. Bañares. *J. Chem. Phys.*, **136**:074303, (2012).
- [108] L. Rubio-Lago, J. D. Rodríguez, A. García-Vela, M. G. González, G. A. Amaral, and L. Bañares. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**:8186, (2011).
- [109] Y.-J. Jung, Y. S. Kim, W. K. Kanga, and K.-H. Jung. *J. Chem. Phys.*, **107**:7187, (1997).
- [110] J. D. Rodríguez, M. G. González, L. Rubio-Lago, L. Bañares, P.C. Samartzis, and T. N. Kitsopoulos. *J. Phys. Chem. A*, **117**:8175, (2013).
- [111] A. B. Alekseyev, H.-P. Liebermann, and R. J. Buenker. *J. Chem. Phys.*, **126**:234103, (2007).
- [112] R. Ogorzalek Loo, H. P. Haerri, G. E. Hall, and P. L. Houston. *J. Chem. Phys.*, **90**:4222, (1989).
- [113] M. G. González, J. D. Rodríguez, L. Rubio-Lago, and L. Bañares. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**:26330, (2014).
- [114] V. Blanchet, P. C. Samartzis, , and A. W. Wodtke. *J. Chem. Phys.*, **130**:034304, (2009).
- [115] F. Wang, M. L. Lipciuc, X. Yang, , and T. N. Kitsopoulos. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**:2234, (2009).
- [116] H. Xu and S. T. Pratt. *J. Phys. Chem. A*, **119**:7548, (2015).
- [117] A. Kartakoullis, P. C. Samartzis, and T. N. Kitsopoulos. *J. Phys. Chem. C*, **117**:22383, (2013).
- [118] L. Hu, Z. Zhou, C. Dong, L. Zhang, Y. Du, M. Cheng, and Q. Zhu. *J. Chem. Phys.*, **137**:144302, (2012).

- [119] L. Hu, Z. Zhou, C. Dong, L. Zhang, Y. Du, M. Cheng, and Q. Zhu. *J. Phys. Chem. A*, **117**:4352, (2013).
- [120] N. Thiré, R. Cireasa, V. Blanchet, and S. T. Pratt. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**:15644, (2010).
- [121] R. de Nalda, J. Durá, A. García-Vela, J. G. Izquierdo, J. González-Vázquez, and L. Bañares. *J. Chem. Phys.*, **128**:244309, (2008).
- [122] A. García-Vela and L. Bañares. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**:2228, (2011).
- [123] C. R. Evenhuis and U. Manthe. *J. Phys. Chem. A*, **115**:5992, (2011).
- [124] M. Cheng, Z. Yu, L. Hu, D. Yu an C. Dong, Y. Du, and Q. Zhu. *J. Phys. Chem. A*, **115**:1153, (2011).
- [125] Y. Amatatsu, S. Yabushita, and K. Morokuma. *J. Chem. Phys.*, **104**:9783, (1996).
- [126] G. Li, H. J. Hwang, and H. C. Jung. *Rev. Sci. Instrum.*, **76**:023105, (2005).
- [127] D. Stranges, M. Stemmler, X. Yang, J. Chesko, A. Suits, and Y. Lee. *J. Chem. Phys.*, **109**:5372, (1998).
- [128] K. M. Leung and R. P. Lindstedt. *Combust. Flame*, **102**:129, (1995).
- [129] J. A. Miller, R. J. Kee, and C. K. Westbrook. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **41**:345, (1990).
- [130] N. M. Marinov, M. J. Castaldi, C. F. Melius, and W. Tsang. *Combust. Sci. Technol.*, **128**:295, (1997).
- [131] J. P. Senosiain, J. H. Han, C. B. Musgrave, and D. M. Golden. *Faraday Discuss.*, **119**:173, (2001).
- [132] K. C. Smyth and P. H. Taylor. *Chem. Phys. Lett.*, **122**:518, (1985).
- [133] Y. Song. *Photodissociation Dynamics of Free Radicals Using High-n Rydberg Atom Time-of-Flight Technique*, PhD Thesis University of California, Riverside, (2011).
- [134] R. P. Wayne. *Chemistry of Atmospheres*, Ed. Oxford University Press, Oxford, (2000).
- [135] R. E. Linder, D. L. Winters, and A. C. Ling. *Can. J. Chem.*, **54**:1405, (1976).

- [136] J. W. Wilt. *Free Radicals*, Ed. Wiley, New York, (1973).
- [137] D. Nonhebel and J. Walton. *Free-Radical Chemistry; Structure and Mechanism*, Ed. Cambridge University Press, New York, (1974).
- [138] H. Feuchtgruber, F. P. Helmich, E. F. van Dishoeck, and C. M. Wright. *Astrophys. J. Lett.*, **535**:111, (2000).
- [139] X. Gu, Y. Guo, F. Zhang, A. M. Mebel, and R. I. Kaiser. *Faraday Discuss.*, **133**:245, (2006).
- [140] T. Owen. *Nature*, **438**:756, (2005).
- [141] P. R. Mahaffty. *Science*, **308**:969, (2005).
- [142] G. Wu, B. Jiang, Q. Ran, J. Zhang, S. A. Harich, and X. Yang. *J. Chem. Phys.*, **120**:2193, (2004).
- [143] M. Cameron, V. Sivakumaran, T. J. Dillon, and J. N. Crowley. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**:3628, (2002).
- [144] G. Hererg and J. Shoosmith. *Can. J. Phys.*, **34**:523, (1956).
- [145] A. B. Callear and M. P. Metcalfe. *Chem. Phys.*, **14**:275, (1976).
- [146] G. Herzberg. *Proc. Roy. Soc. A*, **262**:291, (1961).
- [147] S. G. Westre, P. B. Kelly, Y. P. Zhang, and L. D. Ziegler. *J. Chem. Phys.*, **94**:270, (1991).
- [148] S. G. Westre, T. E. Gansberg, P. B. Kelly, and L. D. Ziegler. *J. Phys. Chem.*, **96**:3610, (1992).
- [149] T. B. Settersten, R. L. Farrow, and J. A. Gray. *Chem. Phys. Lett.*, **170**:104, (2003).
- [150] S. W. North, D. A. Blank, P. M. Chu, and Y. T. Lee. *J. Chem. Phys.*, **102**:792, (1995).
- [151] H. T. Yu, A. Sevin, E. Kassab, and E.M. Evleth. *J. Chem. Phys.*, **80**:2049, (1984).
- [152] P. Chen, S. D. Colson, and W. A. Chupka. *Chem. Phys. Lett.*, **147**:466, (1988).
- [153] S. H. S. Wilson, M. N. R. Ashfold, and R. N. Dixon. *Chem. Phys. Lett.*, **222**:457, (1994).

- [154] G. Wu, J. Zhang, S. A. Harich, and X. Yang. *Chin. J. Chem. Phys.*, **19**:109, (2006).
- [155] G. Balerdi, J. Woodhouse, A. Zanchet, R. de Nalda, M. L. Senent, A. García-Vela, and L. Bañares. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**:110–118, (2016).
- [156] S. M. Poullain, D. V. Chicharro, A. Zanchet, M. G. González, L. Rubio-Lago, M. L. Senent, A. García-Vela, and L. Bañares. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**:17054–17061, (2016).
- [157] J. D. Rodríguez, M. G. González, L. Rubio-Lago, and L. Bañares. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**:406, (2014).
- [158] S. R. Langford, P. M. Regan, A. J. Orr-Ewing, and M. N. R. Ashfold. *Chem. Phys.*, **231**:245, (1998).
- [159] T. G. DiGiuseppe, J. W. Hudgens, and M. C. Lin. *J. Phys. Chem.*, **86**:36, (1982).
- [160] G. N. Robinson, G. M. Nathanson, R. E. Continetti, and Y. T. Lee. *J. Chem. Phys.*, **89**:6744, (1988).
- [161] D. Uy, S. Davis, and D. Nesbitt. *J. Chem. Phys.*, **109**:7793, (1998).
- [162] J. DeSain, R. Thompson, S. Sharma, and R. Curl. *J. Chem. Phys.*, **109**:7803, (1998).
- [163] J. A. Miller, S. J. Klippenstein, Y. Georgievskii, L. B. Harding, W. D. Allen, and A. C. Simmonett. *J. Phys. Chem. A*, **114**:4881, (2010).
- [164] H. R. Zhang, E. G. Eddings, and A. F. Sarofirn. *Energy Fuels*, **22**:945, (2008).
- [165] N. Hansen, W. Li, M. E. Law, T. Kasper, P. R. Westmoreland, B. Yang, T. A. Cool, and A. Lucassen. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**:12112, (2010).
- [166] C. L. Currie and D. A. Ramsay. *J. Chem. Phys.*, **45**:488, (1966).
- [167] K. Tonokura and M. Koshi. *J. Phys. Chem. A*, **104**:8456, (2000).
- [168] T. Schultz, J. S. Clarke, H.-J. Deyerl, T. Gilbert, and I. Fischer. *Faraday Discuss.*, **115**:17, (2000).
- [169] A. B. Callear and H. K. Lee. *Trans. Faraday Soc.*, **64**:308, (1986).
- [170] H. E. van den Bergh and A. B. Callear. *Trans. Faraday Soc.*, **66**:2681, (1970).

- [171] M. E. Jenkin, T. P. Murrells, S. J. Shalliker, and G. D. Hayman. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**:433, (1993).
- [172] F. Bayrakceken, S. Aktas, A. Unlugedik, and I. Karaaslan. *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.*, **59**:1663, (2003).
- [173] J. A. Blush, D.W. Minsek, and P. Chen. *J. Phys. Chem.*, **96**:10150, (1992).
- [174] D. W. Minsek and P. Chen. *J. Phys. Chem.*, **97**:13375, (1993).
- [175] M. Gasser, J. A. Frey, J. M. Hostettler, A. Bach, and P. Chen. *J. Phys. Chem. A*, **114**:4704, (2010).
- [176] M. Gasser, A. M. Schulenburg, P. M. Dietiker, A. Bach, F. Merkt, and P. Chen. *J. Chem. Phys.*, **131**:014304, (2009).
- [177] D. Stranges, P. O’Keeffe, G. Scotti, R. Di Santo, and P. L. Houston. *J. Chem. Phys.*, **128**:151101, (2008).
- [178] H. J. Deyerl, T. Gilbert, I. Fischer, and P. Chen. *J. Chem. Phys.*, **107**:3329, (1997).
- [179] H. J. Deyerl, I. Fischer, and P. Chen. *J. Chem. Phys.*, **110**:1450, (1999).
- [180] L. Castiglioni, A. Bach, and P. Chen. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**:2591, (2006).
- [181] I. Fischer and P. Chen. *J. Phys. Chem. A*, **106**:4291, (2002).
- [182] T. Schultz and I. Fischer. *J. Chem. Phys.*, **107**, (1997).
- [183] T. Schultz and I. Fischer. *J. Chem. Phys.*, **109**:5812, (1998).
- [184] Y. Song, M. Lucas, M. Alcaraz, and J. Zhang. *J. Phys. Chem. A*, **119**:12318, (2015).
- [185] T-K. Ha, H. Baumann, and J. F. M. Oth. *J. Chem. Phys.*, **85**:1438, (1986).
- [186] F. Aquilante, K. P. Jensen, and B. O. Roos. *Chem. Phys. Lett.*, **380**:689, (2003).
- [187] S. Matsika and D. R. Yarkony. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**:10672, (2003).
- [188] T. J. Mach, R. A. King, and T. D. Crawford. *J. Phys. Chem. A*, **114**:8852, (2010).

- [189] C. Chen, B. Braams, D. Y. Lee, J. M. Bowman, P. L. Houston, and D. Stranges. *J. Phys. Chem. A*, **115**:6797, (2011).
- [190] B. S. Narendrapurapu, A. C. Simmonett, H. F. Schaefer, J. A. Miller, and S. J. Klippenstein. *J. Phys. Chem. A*, **115**:14209, (2011).
- [191] S. G. Davis, C. K. Law, and H. Wang. *J. Phys. Chem. A*, **103**:5889, (1999).
- [192] C. Chen, B. Braams., D. Y. Lee, J. M. Bowman, P. L. Houston, and D. Stranges. *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**:1875, (2010).
- [193] D. Y. Lee. *Methyl elimination channel of the photodissociation of allyl radical: Semi-classical simulation and Velocity-Map-Imaging*, PhD Thesis. Cornell University, (2011).