



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

2 ej.

FACULTAD DE CIENCIAS

MULTIFOTODISOCIACION Y
MULTIFOTODISOCIACION EN
EL BENCENO,
UN ESTUDIO EXPERIMENTAL

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
F I S I C O
P R E S E N T A:

CAMILO RUIZ MENDEZ



MEXICO, D. F.



277525

1999

FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

MAT. MARGARITA ELVIRA CHÁVEZ CANO
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: "Multifotodisociación y Multifotodisociación en el benceno. Un enfoque experimental".

realizado por CAMILO RUIZ MENDEZ

con número de cuenta 9450371-9 , pasante de la carrera de FÍSICA

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis	
Propietario	DRA. CARMEN CISNEROS GUDIÑO
Propietario	 DR. CARLOS FEDERICO BUNGE MOLINA
Propietario	 DR. JUAN CARLOS LOPEZ DIEYRA
Suplente	 DR. JAIME DE URQUIJO BARMONA
Suplente	 DR. RAMIRO GARCIA GARCIA

Consejo Departamental de FÍSICA
DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE

Multifotodisociación y
Multifotodisociación en el benceno.
Un estudio experimental

Camilo Ruiz Méndez

Directora de Tesis
Dra. Carmen Cisneros Gudiño

Aquí es cuando se le da gracias a todo mundo por muchas cosas. Primero que nada a Amanda, Concepción y Francisco, mi hermana, mi madre y a mi padre, muchas, muchas, muchas gracias. A la familia grande, Amando, Amada, Héctor, Priscilla, Clementina, a los recién llegados Citlali y Andrés, a Gela y Carlos, Beto y Marichui, Amado, Enrique, a todos, a los tios, a los de este país y a los de otros países.

A Nú le dedico esta tesis, pero también le agradezco mucho, por la paciencia infinita, por ser mi compañera de mil ciudades, por quererme tanto, por ser mi mujer, mucho y muchas veces. Por dejarme amarla, enamorarme y quererla.

Gracias a los Venezolanos, por aguantarme, por apoyarme, por ser mi familia por elección y por que desde esa casa se oye también el pulso del mundo. Gracias también a los aviones y aeropuertos que tanto me han dado y quitado.

A los hermanos del CIE. Al Pollo, al Monroy, al Marcos y todos los demás por ser mis eigenfunciones o las eigenfunciones de mi.

Gracias a la Dra. Carmen y al Dr. Ignacio por toda la maquinaria de recursos que me dejó utilizar y por lo que aprendí en este tiempo, debo agradecer profundamente a el Dr. Jaime y a Eduardo por escucharme y ayudarme siempre. Gracias al Dr. Farook y en general a toda la gente del laboratorio FAMO. También gracias a Conacyt y a DGAPA por el apoyo que sirvió para realizar esta tesis.

Y para resumir de manera tajante a un montón de gentes y cosas, gracias a Copilco (siempre libre, siempre puma), a España y Salamanca (por Nú, porque nunca me habian tratado tan bien, por el Barça, por la comida, Velázquez y Reverte), a México (porque ahí cabe un montón de gente que quiero), al DF (por ser mi maravilloso mundo), hasta Argentina (por Cortazar, Diego y Soda).

Y ya que estamos en lugares, gracias a la UNAM y a la Facultad de Ciencias, porque me han hecho persona, porque me han visto y me han dejado vivir y aprender. Ciencias me ha dejado conocer y querer a un montón de gente extraordinaria y a la UNAM por ser, no mi segunda casa, sino la primera. Y por eso también gracias a los huelguistas, a todos y en especial a la cafetería, aunque no esté de acuerdo en algunas cosas con ustedes, gracias por la dignidad y la fuerza.

En el recuento, imposible también hubiese sido sin aquella persona que me ayudó a hacer algún trámite, a esos miles de tramiteros desconocidos, gracias.

Y at last but not at least, gracias a Nico, a el Roli, a toda esa gente que me permite fascinarme una y otra vez, poder sentir la respiración de este mundo, poder oler aquello que se llama física, y todo aquello que me emociona. Gracias a los que me dejan mirar y saber, gracias por todos esos regalos increíbles que me han dado tanta y tanta gente. Gracias también a aquellos que se me olvidan ahora, pero que también son fundamentales. A todos.

GRACIAS...TOTALES

Capítulo 1

Introducción

La estructura y dinámica de las moléculas está en el centro de la mayoría de las discusiones en la física y la química. También en otras áreas de la ciencia es importante la información acerca de las moléculas y cómo se comportan en distintos procesos y reacciones.

Las moléculas están formadas por átomos, que se unen fundamentalmente gracias a sus electrones. La manera en que se conforma una molécula está determinada por el arreglo de sus electrones, y sus características físicas y químicas son una consecuencia directa de la estructura resultante.

El equilibrio en que se conforman las moléculas solo puede ser entendido en base a la mecánica cuántica. Pero las moléculas son en general sistemas complejos. El tratamiento formal de ellas se hace más difícil mientras más átomos contiene.

Las características anteriores explican a grandes rasgos la importancia de estudiar a las moléculas. Este trabajo de tesis se dedica a estudiar un proceso de la interacción entre fotones y moléculas.

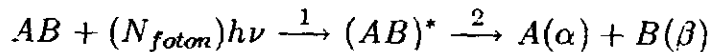
Los procesos que se estudian en particular son la **fotoionización** y **fotodisociación**. En estos fenómenos, los fotones alteran el estado de equilibrio de la molécula y como resultado, ésta pierde uno o más electrones a causa de la ionización, o los átomos que la componen rompen sus ligazones y generan productos, ya sea neutros o cargados en la disociación.

1.1 Fotodisociación.

En la fotodisociación, la energía electromagnética de los fotones, $h\nu$ con h la constante de Planck y ν la frecuencia de la onda electromagnética, es convertida en energía interna de la molécula y si la energía transferida excede la energía del enlace más débil, la molécula puede disociarse.

El fenómeno puede esquematizarse de la siguiente manera: La molécula AB se disocia en los productos A y B , donde A y B pueden ser átomos o moléculas con grados internos de libertad y pueden ser neutros o cargados.

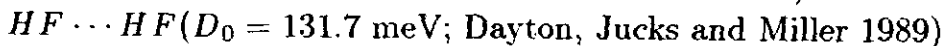
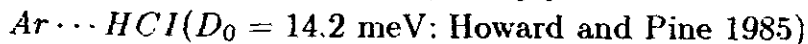
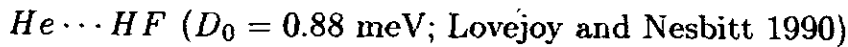
La relación que describe el proceso es la siguiente:



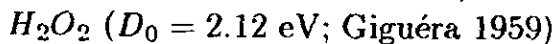
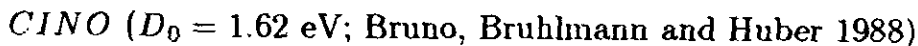
Donde $h\nu$ es la energía de cada fotón y N_{foton} es el número de fotones absorbidos. $(AB)^*$ representa un estado excitado de la molécula inicial antes de romperse. Los índices α y β significan estados cuánticos particulares de los productos. El primer término de la relación significa la absorción de los fotones por la molécula inicial y la segunda parte de la relación indica la ruptura de la molécula.

Las energías de disociación varían desde algunos milésimos de eV para moléculas con enlaces de Van der Waals¹, hasta 15 o 20 eV para romper enlaces moleculares.

Ejemplos típicos de energías de disociación, D_0 , en moléculas de Van der Waals son los siguientes:



Ejemplos de energías de disociación para enlaces químicos son los siguientes:



¹La fuerza de Van der Waals aparece entre algunas moléculas neutras a gran distancia por el acoplamiento de sus multipolos. La energía potencial decrece con relativa lentitud como función de R , la distancia entre las moléculas. Estas fuerzas desempeñan un papel importante en la determinación de las propiedades de los gases y de algunos líquidos y sólidos.

H_2O ($D_0 = 5.11$; Herzberg 1967)

El amplio intervalo de energías que abarca este campo requiere de fuentes de fotones diversas. Desde fuentes de luz ultravioleta (UV) hasta infrarrojo (IR), pasando por el espectro visible, y en algunos casos los rayos X. Por este motivo, las fuentes de luz han sido el motor del estudio en este campo. La aparición de diversas fuentes de luz en distintos intervalos del espectro electromagnético y a diferentes intensidades ha hecho posible el desarrollo de estudios extensivos sobre muchas moléculas.

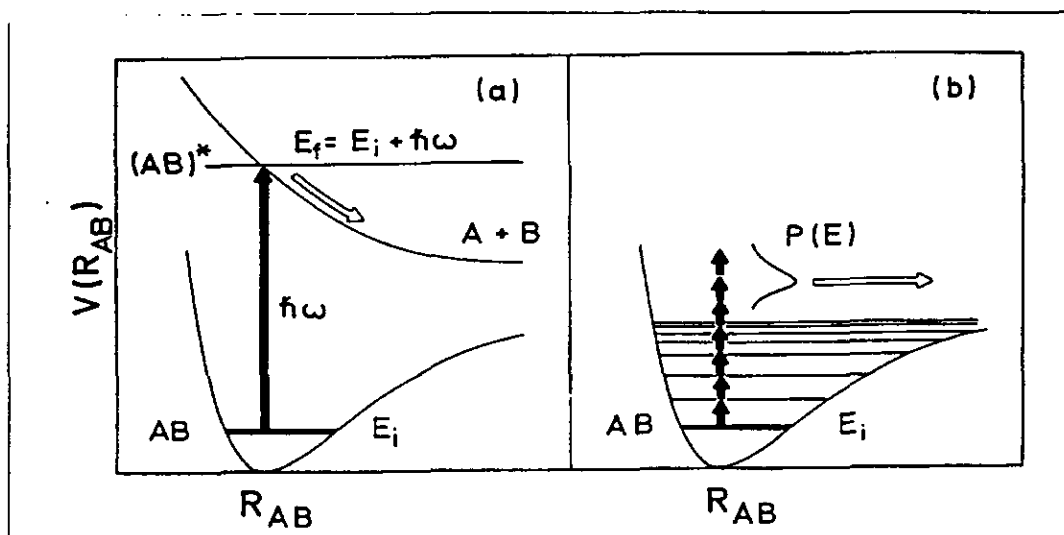


Figura 1.1: Diferentes esquemas de ionización para una molécula diatómica AB. A la izquierda, un fotón UV induce una transición a un estado electrónico repulsivo, respecto a la cordenada internuclear. A la derecha, un esquema de MFD por fotones IR de baja energía que inducen transiciones vibracionales.

Como lo muestra la figura 1.1 existen básicamente dos esquemas de disociación de una molécula con enlaces químicos.

- Un fotón UV excita la molécula desde el estado base hasta un estado electrónico superior. Si el potencial de este nuevo estado electrónico es repulsivo a lo largo de la coordenada de distancia internuclear, el complejo excitado $(AB)^*$ se disocia. Una parte de la energía del fotón $E_{foton} = h\nu$ se utiliza en romper el enlace $A-B$, y el exceso de energía se reparte entre la energía translacional y

la energía interna de los productos, incluyendo energía rotacional, vibracional y electrónica.

$$E_{\text{excedente}} = E_{\text{foton}} - D_0 = E_{\text{trans}} + E_{\text{int}}$$

con D_0 el potencial de disociación. En general, las transiciones entre estados electrónicos de la molécula son generados por fotones en el intervalo UV

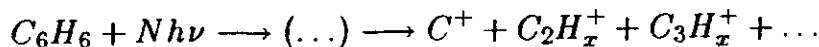
- La MultiFotoDisociación (MFD) tiene lugar en el estado base electrónico como lo muestra la figura 1.1. La molécula absorbe varios fotones IR, que inducen transiciones entre estados vibracionales del estado base electrónico. El número exacto de fotones que se absorben es difícil de controlar, y por tanto el láser crea un ensamble de estados cuánticos sobre el umbral de disociación, con una distribución de energías. Como consecuencia de ello la disociación multifotónica está sujeta a un promedio sobre diferentes estados cuánticos.

La pregunta central en la fotodisociación ha sido, y sigue siendo el cómo identificar los distintos productos de la disociación y saber cómo se llega a ellos. Así, el objetivo de un estudio de disociación sería hacer una descripción completamente cuántica de los procesos que suceden en la fotodisociación. La descripción es en algunos casos posible, pero en aquellos donde no hay la información se pueden utilizar otro tipo de métodos para describir la fotodisociación. Los modelos estadísticos son uno de los métodos usados para explicar la fotodisociación de una molécula.

1.2 Definición del problema.

En este trabajo de tesis utilizamos la absorción multifotónica para estudiar la MultiFotoDisociación (MFD) del benceno (C_6H_6), una molécula del grupo de los compuestos aromáticos.

La reacción que estudiamos es la siguiente:



El objetivo general es entender cuáles son los procesos intermedios que llevan a la observación de fragmentos finales.

Para responder esta pregunta, se hicieron experimentos de MFD en frecuencias del visible a una densidad de potencia fotónica muy alta, del orden de 10^{13} Wcm^{-2} .

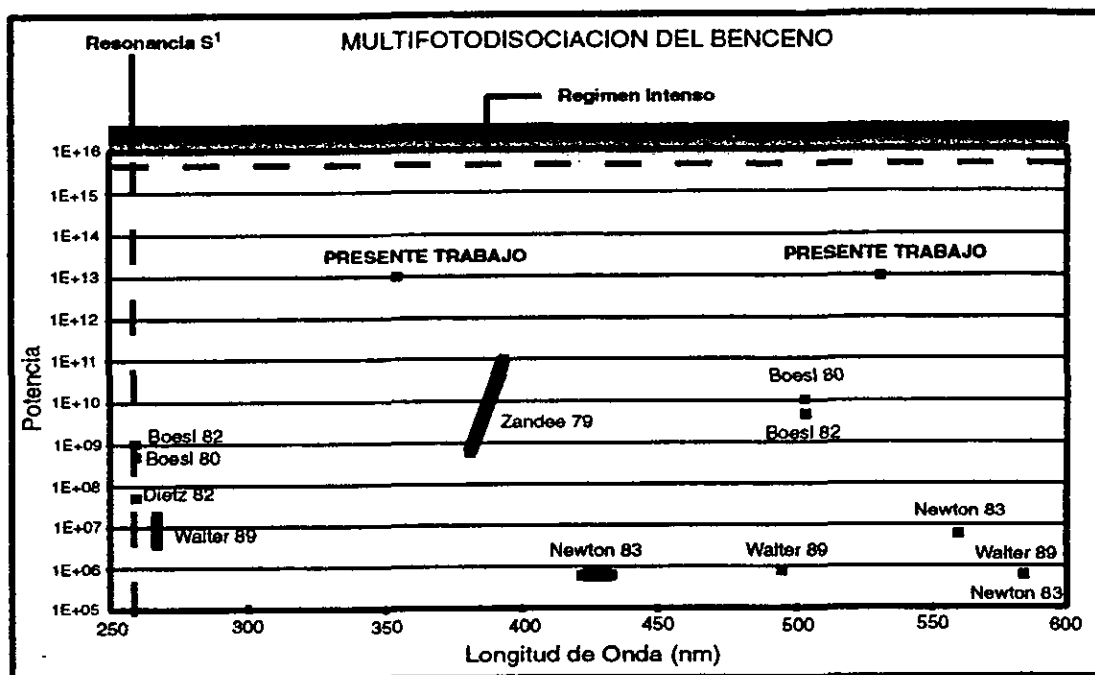


Figura 1.2: En la gráfica puede apreciarse las longitudes de onda y potencias de los distintos estudios sobre disociación en el benceno realizados anteriormente. Los puntos marcados representan el presente estudio por debajo del régimen de campo interno.

En la figura 1.2 pueden apreciarse algunos datos significativos de los estudios realizados anteriormente en el benceno. El presente estudio se sitúa en una zona particular del visible aún no explorado, utilizando dos longitudes de onda, a saber, $\lambda_1 = 532 \text{ nm}$ y $\lambda_2 = 355 \text{ nm}$. Aunque la última puede considerarse en el UV cercano.

Estas longitudes de onda están en un punto intermedio entre los estudios con fotones infrarrojos de baja energía ($\lambda > 800 \text{ nm}$), y los experimentos para transiciones electrónicas con longitudes de onda en el UV cercano ($\lambda < 300 \text{ nm}$). Las longitudes de onda fueron escogidas para lograr una ionización resonante del benceno, como se explicará en

detalle más adelante.

Por otro lado, el número de fotones en la zona de interacción por unidad de tiempo y unidad de área usada en nuestro experimento es muy alto, gracias a las características de nuestra fuente láser. Las potencias utilizadas en nuestros experimentos son del orden de 10^{13} W/cm² que es muy alta en comparación con los estudios anteriores. Aunque la potencia de nuestra fuente láser es muy alta, la interacción ocurre por debajo del régimen de campo intenso, donde las transiciones ocurren entre estados "disfrazados" o dressed que requieren contemplar todos los términos de un tratamiento perturbativo.

El problema específico de esta tesis es caracterizar y describir la fragmentación del benceno para las dos frecuencias en el visible observadas experimentalmente. Y resaltar la importancia de una alta densidad fotónica en el proceso.

1.3 Justificación del estudio.

La elección del benceno para este estudio obedece a diferentes causas. Entre las que sobresalen el de ser una molécula prototípica en muchos aspectos, sobre la cual se han hecho muchos estudios sobre diferentes aspectos.

La característica más importante del benceno C_6H_6 es su sistema de orbitales π . Esta es una molécula plana con una estructura hexagonal que permite la creación de orbitales σ con energías muy bajas, que hacen que su "esqueleto" sea muy estable. Perpendiculares a este plano los orbitales p_z de los átomos de carbón forman distintos orbitales moleculares π . Los electrones en estos orbitales constituyen el ejemplo más claro de deslocalización, ya que orbitan por toda la molécula dando la estabilidad característica de los compuestos aromáticos.

Este mismo conjunto de electrones π simplifica el análisis de la excitación fotónica de la molécula. Al ser los electrones más exteriores y más débilmente ligados a la molécula, los primeros estados excitados son función exclusivamente de estos electrones.

Por estas razones, el benceno es una de las moléculas poliatómicas más ampliamente estudiadas. Debido a su estructura relativamente simple y su fácil obtención se sabe mucho de esta molécula.

1.4 Organización de la tesis

En el **capítulo 2** se revisa la conformación de la estructura de las moléculas, con énfasis particular sobre los análisis pertinentes para entender la estructura del Benceno.

En el **capítulo 3** se revisan los conceptos de interacción fotónica: multifotoionización y multifotodisociación, así como la disociación.

Este capítulo trata de generar un puente entre la visión cuántica de los procesos mencionados, y la visión estadística de los mismos.

La descripción cuántica se da en términos de funciones de onda y superficies de potencial. Los elementos de matriz describen las transiciones entre estados de la molécula inducidos por los fotones.

La descripción estadística tiene que ver con el enfoque químico del problema. La disociación se plantea en términos de reacciones y tasas de transferencia energéticas para llevar a cabo una transición.

Se realizaron observaciones sobre la MFD del benceno en frecuencias ópticas ($\lambda_1 = 532$ nm y $\lambda_2 = 355$ nm) para obtener espectros de masas de los productos de la fragmentación. El aparato experimental utilizado constituye en si todo un tema de estudio. El sistema de detección es un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo en que los distintos iones, acelerados a la misma energía viajan a velocidades diferentes en una región libre de campo hasta llegar a un detector que registra la evolución temporal de su arribo, obteniéndose de esta manera un registro de los iones que se producen en la interacción fotón-benceno, en la zona de ionización.

El **capítulo 4** está dedicado al aparato experimental que utilizamos para realizar la fotodisociación, explicándose los principios básicos del espectrómetro de masas de tiempo de vuelo, y la forma en que se realizó la interacción fotón-molécula que nos ocupa. Se presenta también el sistema de sincronía diseñado para el experimento, y las distintas partes que lo conforman.

En el **capítulo 5** se presenta el modelo estadístico. Este capítulo es la descripción del proceso en base a toda la información anterior que hemos desarrollado y presentado. Es la imagen que se tiene de este complicado proceso, del que no hay información suficiente para describirlo en detalle.

Por último, en el **capítulo 6** se presenta una comparación de los

resultados experimentales con los resultados teóricos. Se discuten las peculiaridades de nuestro experimento, y del tipo de información que se requería para mejorar el modelo que describa la MFD en el benceno para frecuencias en el visible.

1.4 Organización de la tesis

En el **capítulo 2** se revisa la conformación de la estructura de las moléculas, con énfasis particular sobre los análisis pertinentes para entender la estructura del Benceno.

En el **capítulo 3** se revisan los conceptos de interacción fotónica: multifotoionización y multifotodisociación, así como la disociación.

Este capítulo trata de generar un puente entre la visión cuántica de los procesos mencionados, y la visión estadística de los mismos.

La descripción cuántica se da en términos de funciones de onda y superficies de potencial. Los elementos de matriz describen las transiciones entre estados de la molécula inducidos por los fotones.

La descripción estadística tiene que ver con el enfoque químico del problema. La disociación se plantea en términos de reacciones y tasas de transferencia energéticas para llevar a cabo una transición.

Se realizaron observaciones sobre la MFD del benceno en frecuencias ópticas ($\lambda_1 = 532$ nm y $\lambda_2 = 355$ nm) para obtener espectros de masas de los productos de la fragmentación. El aparato experimental utilizado constituye en si todo un tema de estudio. El sistema de detección es un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo en que los distintos iones, acelerados a la misma energía viajan a velocidades diferentes en una región libre de campo hasta llegar a un detector que registra la evolución temporal de su arribo, obteniéndose de esta manera un registro de los iones que se producen en la interacción fotón-benceno, en la zona de ionización.

El **capítulo 4** está dedicado al aparato experimental que utilizamos para realizar la fotodisociación, explicándose los principios básicos del espectrómetro de masas de tiempo de vuelo, y la forma en que se realizó la interacción fotón-molécula que nos ocupa. Se presenta también el sistema de sincronía diseñado para el experimento, y las distintas partes que lo conforman.

En el **capítulo 5** se presenta el modelo estadístico. Este capítulo es la descripción del proceso en base a toda la información anterior que hemos desarrollado y presentado. Es la imagen que se tiene de este complicado proceso, del que no hay información suficiente para describirlo en detalle.

Por último, en el **capítulo 6** se presenta una comparación de los

resultados experimentales con los resultados teóricos. Se discuten las peculiaridades de nuestro experimento, y del tipo de información que se requería para mejorar el modelo que describa la MFD en el benceno para frecuencias en el visible.

Capítulo 2

Estructura molecular

2.1 Introducción.

La teoría de valencia es la encargada de explicar como se unen los átomos para formar moléculas. Formalmente es una descripción cuántica de los orbitales de los electrones en la molécula. Estos orbitales son los que forman enlaces entre átomos; su número, fuerza y arreglo tridimensional caracterizan a la molécula y a sus propiedades.

Esta teoría hereda los métodos de la estructura atómica, así como algunos de sus formalismos matemáticos. La ecuación de Schrodinger es solamente soluble exactamente para la molécula H_2^+ por tanto el método para la descripción de las demás moléculas se basa en aproximaciones sistemáticas. Es por esto que el avance de esta teoría esta estrechamente ligado a el avance en las computadoras, puesto que es cada vez más fácil hacer cálculos numéricos grandes.

Los sistemas moleculares son en general muy complejos, el número de partículas que interaccionan hace difícil el resolver de manera completa la ecuación de Schrödinger.

En una molécula con N núcleos existen $3N - 6$ coordenadas relativas. Por tanto, la energía potencial sobre la cual se mueven los núcleos en un estado electrónico dado, puede representarse por una hipersuperficie de $3N - 6$ dimensiones en un espacio de $3N - 5$ dimensiones. Cada estado electrónico está caracterizado por una de estas superficies y diferentes estados electrónicos pueden diferir mucho en sus superficies.

Si la superficie no tiene un mínimo entonces será una molécula inestable, y si al menos tiene un mínimo será estable. En general el mínimo en el potencial ocurre en diferentes valores para diferentes distancias internucleares y la simetría de la molécula puede cambiar de un estado electrónico a otro. En principio al encontrar estas superficies el problema de la estructura molecular está totalmente resuelto, pero esto es casi imposible, lo que lleva a realizar aproximaciones para encontrar información.

Como sucede en los modelos de estructura atómica, primero se inicia por los sistemas más sencillos y se avanza hacia sistemas más elaborados. La molécula de Hidrógeno es la más simple de todas y es el primer modelo para señalar las características de los orbitales moleculares (OM).

2.2 La aproximación de Born-Oppenheimer

Esta es la primera gran hipótesis en la construcción de orbitales moleculares (OMs) y es la clave de la física molecular. Sin la separación del movimiento molecular del movimiento de los electrones los cálculos de secciones transversales de dispersión o fotodisociación serían esencialmente impracticables.

La energía total de la molécula consiste de la energía cinética y potencial de los electrones y la energía cinética y potencial de los núcleos. Si se imagina a los núcleos fijos, la energía de los electrones tendrá un valor constante, pero éste valor de la energía cambiará con la posición de los núcleos. Los núcleos al ser mucho más pesados que los electrones, se mueven más despacio que los electrones a su alrededor. Para mover la posición de los núcleos no solo se debe hacer trabajo contra la repulsión Coulombiana sino también se debe hacer trabajo para el cambio necesario de la energía electrónica. En otras palabras la suma de la energía electrónica y el potencial Coulombiano del núcleo actúa como energía potencial para que los núcleos lleven a cabo sus vibraciones.

La ecuación de Schrödinger puede escribirse de la siguiente manera

para la molécula:

$$\frac{1}{m} \sum_{i=1\dots n} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_i^2} \right) + \sum_{k=1\dots N} \frac{1}{M_k} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_k^2} \right) + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

Donde n es el número de electrones, N el número de núcleos, m es la masa del electrón y M_k es la masa de los núcleos. La energía es la suma de las contribuciones nuclear y electrónica.

$$V = V_e + V_n$$

donde V_e incluye la energía potencial entre ellos y la atracción respecto al núcleo y V_n toma en cuenta la energía potencial de entre los núcleos.

Por tanto en primera aproximación se puede escribir la solución total como:

$$\psi = \psi_e(\dots, x_i, y_i, z_i \dots) \psi_{vr}(\dots, x_k, y_k, z_k, \dots)$$

Donde ψ_e y ψ_{vr} son soluciones de las ecuaciones

$$\sum_i \left(\frac{\partial^2 \psi_e}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \psi_e}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \psi_e}{\partial z_i^2} \right) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E^{el} - V_e) \psi_e = 0$$

$$\sum_k \frac{1}{M_k} \left(\frac{\partial^2 \psi_{vr}}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi_{vr}}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi_{vr}}{\partial z_k^2} \right) + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - E^{el} - V_n) \psi_{vr} = 0$$

Se han separado en dos movimientos independientes el de los electrones y el de los núcleos, la primera ecuación contiene a los electrones en el campo fijo de los núcleos y su repulsión que depende de sus coordenadas relativas. La segunda ecuación se refiere a los núcleos bajo la acción del potencial $E^{el} + V_n$.

Estas funciones $\psi_e \psi_{vr}$ son solución del hamiltoniano total de la molécula si y solo si el término

$$\sum_k \frac{2}{M_k} \left\{ \frac{\partial \psi_e}{\partial x_k} \frac{\partial \psi_{vr}}{\partial x_k} + \frac{\partial \psi_e}{\partial y_k} \frac{\partial \psi_{vr}}{\partial y_k} + \frac{\partial \psi_e}{\partial z_k} \frac{\partial \psi_{vr}}{\partial z_k} + \psi_{vr} \left(\frac{\partial^2 \psi_e}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi_e}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi_e}{\partial z_k^2} \right) \right\}$$

se puede despreciar. Esto es matemáticamente la aproximación de Born-Oppenheimer. La energía total debe escribirse dentro de esta aproximación como:

$$E = E_e + E_{vr}$$

En resumen, la aproximación fija a los núcleos y resuelve la ecuación de Schrödinger para el electrón en el campo de los núcleos. Esto simplifica la ecuación ya que no trata el problema completo de núcleos y electrones interactuando entre si. La aproximación funciona para moléculas en estado base y es más acertada a medida que se avanza en el número atómico, ya que la diferencia entre la masas del núcleo y el electrón aumenta.

Excepciones para esta aproximación incluyen estados excitados de moléculas poliatómicas y estado base de los cationes (iones positivos) que son importantes para la espectroscopía de fotoelectrones y espectroscopía de masas como se verá en el último capítulo. Por tanto esta aproximación se refiere a estructura molecular y no tanto a dinámica, pero será útil mencionarla en esta sección para discutir la estructura de las moléculas a las que se refiere esta tesis.

El ejemplo de el caso más sencillo que se presenta es la molécula del hidrógeno H_2^+ que cuenta con dos protones y un electrón. La aproximación de Born-Oppenheimer resulta en el problema de una partícula cargada en el campo estacionario de dos protones separados una distancia R , por tanto la energía potencial es:

$$V = \frac{-e_2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} \right)$$

que genera la ecuación de Schrödinger

$$\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi + V\psi = E\psi$$

Esta ecuación es soluble analíticamente y al cambiar la distancia molecular R , se puede obtener la curva potencial de este electrón en la molécula H_2^+ .

2.3 Principio variacional

La ecuación de Schrödinger para una función de onda general ψ está dada por:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

Donde \hat{H} debe entenderse como la parte del hamiltoniano total para el movimiento que se busca (ya sea electrónico, vibracional o rotacional). Multiplicando a ambos lados por el complejo conjugado e integrando obtenemos:

$$\int_0^\infty \psi^* \hat{H} \psi d\tau = E \int_0^\infty \psi^* \psi d\tau$$

Esta operación corresponde al producto punto en mecánica cuántica que se escribe en la notación de brakets de Dirac como:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int_0^\infty \psi^* \hat{H} \psi d\tau$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int_0^\infty \psi^* \psi d\tau$$

De sta manera al utilizar esta notación se puede escribir la relación de Schrödinger como:

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

Esta relación es útil para calcular la energía si se tienen las funciones de onda, pero su principal utilidad proviene del hecho de que se pueden utilizar funciones de onda aproximadas para hacer aproximaciones de la energía, esto es gracias a el teorema variacional. Este teorema dice que funciones de onda aproximadas nunca llevan a una energía aproximada menor que la verdadera energía del estado base E_0 , es decir que:

$$E_0 \leq \frac{\langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle}{\langle \psi' | \psi' \rangle}$$

El uso de este teorema, proporciona mucha libertad para construir funciones de onda aproximadas ψ' . Se puede construir una función con las propiedades que se cree debe tener utilizando funciones de onda simples. Estas funciones simples forman una base y la aproximación al estado base es tan buena según sea la elección de estas.

Se pueden combinar las funciones en la proporción que se quiera, puesto que la ecuación de Schrödinger es lineal, pero solo una de las combinaciones dará el menor valor para E y por tanto será la mejor aproximación de E_0 . Una base obvia para describir los orbitales son las funciones orbitales atómicas.

Es posible escribir la función de onda electrónica molecular \mathcal{E} como el producto de las funciones de onda de un solo electrón ϕ

$$\mathcal{E} = \phi_1\phi_2\phi_3 \dots \phi_n$$

que describe como cada electrón individual es influenciado por la fuerza de atracción que experimenta en promedio por todos los núcleos (Aproximación de Born-Oppenheimer) y la fuerza de repulsión que experimenta promediada sobre todas las posiciones del electrón. El problema está en encontrar una buena aproximación para la función ϕ .

Uno de los métodos más utilizados es la Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (CLOA), donde la función de onda de un electrón está dada por una combinación lineal.

$$\phi = \sum_j c_j \chi_j = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 \dots$$

Donde χ son orbitales atómicos, ya sean simples o de Slater.

2.4 Aproximación de enlaces moleculares

El problema formal de encontrar orbitales electrónicos para moléculas es un problema de eigen-valores para la ecuación de Schrödinger de la molécula, de esa manera se obtienen los OM ψ y con ψ^2 la densidad electrónica en la molécula. Para H_2 se pueden obtener analíticamente orbitales dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer. Sin embargo son funciones extrañas y no aportan mucho para entender la estructura electrónica de la molécula. Utilizando en cambio combinaciones lineales de orbitales atómicos se tiene un mejor entendimiento de los orbitales aunque sean soluciones aproximadas.

La idea es la siguiente: Cuando un electrón está muy cerca de un núcleo, el electrón solo "ve" ese campo y se tiene la situación de un electrón y un núcleo, por tanto el orbital del electrón es el mismo que en un átomo. Al acercarse al otro núcleo, sucede lo mismo. La aproximación consiste en sustituir la función ψ del electrón en la molécula por la suma de los orbitales atómicos.

Para el ejemplo de H_2^+ , tenemos $\psi_{1s}(A)$ (donde $\psi_{1s}(A)$ significa el electrón en el estado 1s del átomo cuyo núcleo es A) y $\psi_{1s}(B)$ (para el

núcleo B), la aproximación para el orbital total es

$$\psi = N(\psi_{1s}(A) + \psi_{1s}(B))$$

con N una constante de normalización.

Por tanto la Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (CLOA) es una manera de construir OMs.

2.4.1 Orbitales σ .

Este tipo de orbital tiene simetría cilíndrica alrededor del eje internuclear y es producto de la suma de dos orbitales atómicos iguales. Por ejemplo para el orbital $1s\sigma$, la densidad electrónica está dada por

$$\psi^2 = N^2[\psi_{1s}(A) + \psi_{1s}(B)]^2$$

al desarrollar esta ecuación tenemos tres términos: $\psi_{1s}^2(A)$, $\psi_{1s}^2(B)$ y por último $2\langle\psi_{1s}|(A)\psi_{1s}(B)\rangle$, este último término es una contribución extra a la densidad electrónica. Esta densidad de traslape es simplemente la interferencia constructiva que aumenta la probabilidad de encontrar al electrón en la región internuclear.

Este orbital $1s\sigma$ es un ejemplo de orbital de enlace, es un orbital que al ser ocupado ayuda a disminuir la energía de la molécula: la energía del orbital $1s\sigma$ decrece mientras la distancia internuclear R decrece, puesto que la densidad electrónica se acumula en la región internuclear. Sin embargo a distancias internucleares muy pequeñas, la repulsión entre núcleos aumenta y el potencial aumenta. Existe un mínimo en la energía para el electrón. Esta distancia es la longitud de equilibrio del enlace R_e y la profundidad del mínimo es llamada energía del enlace¹ D_e .

Puesto que es posible construir la suma de orbitales, también es posible construir la diferencia de dos orbitales, por ejemplo

$$\psi' = N(\psi_{1s}(A) - \psi_{1s}(B))$$

Esta combinación lineal corresponde a una energía mayor que la suma de dos orbitales s . Para la molécula H_2 , por ejemplo, es una buena

¹La energía de disociación D_0 es siempre menor que D_e puesto que la vibración de la molécula debe tomarse en cuenta.

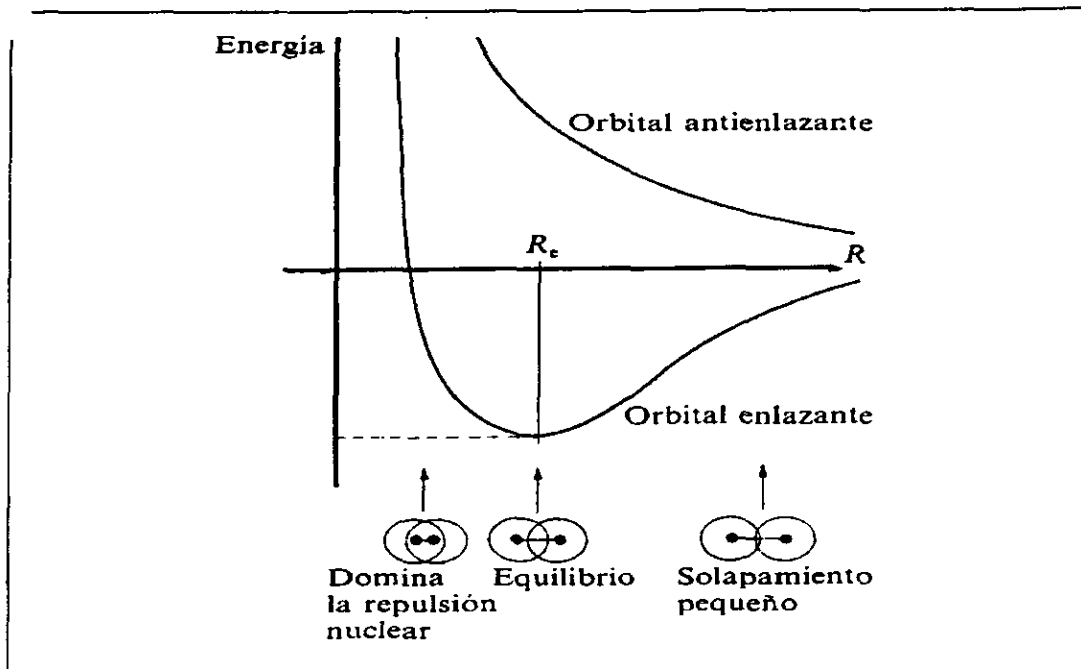


Figura 2.1: Potencial eléctrico de el orbital σ sobre la coordenada internuclear.

aproximación para la solución exacta del primer estado excitado. Esta función también tiene simetría cilíndrica y se diferencia del orbital enlazante 1σ , escribiendo $1\sigma^*$.

Un orbital σ también puede construirse con los orbitales atómicos $2p_z$ que se dirigen sobre el eje internuclear, al interferir constructivamente, la densidad electrónica en el eje internuclear aumenta y se tiene un orbital enlazante $\sigma 2p$. En contrapartida, la interferencia destructiva de dos orbitales atómicos $2p_z$ crea un orbital antienlazante $\sigma^* 2p$.

2.4.2 orbitales π

Otro tipo de orbitales que son útiles para la descripción del benceno y otras moléculas son los orbitales π . Como el orbital σ , se distinguen por su simetría más que por los orbitales atómicos que lo conforman.

Si tenemos los orbitales $2p_x$ de dos átomos idénticos de una molécula diatómica, estos no están dirigidos uno hacia otro, pero existe un traslape

de las funciones de onda, la interferencia constructiva de este traslape hace que entre los dos orbitales se forme un orbital molecular $\pi 2p$, si en cambio la interferencia es destructiva, entonces, formarán un orbital antienlazante $\pi^* 2p$. La notación π tiene que ver con la simetría de este orbital molecular, que como su contraparte atómico, tiene dos lóbulos. La fuerza de enlace del orbital $\pi 2p$ es más débil que el orbital enlazante σ , puesto que en la densidad electrónica se concentra en una región que no es el eje internuclear.

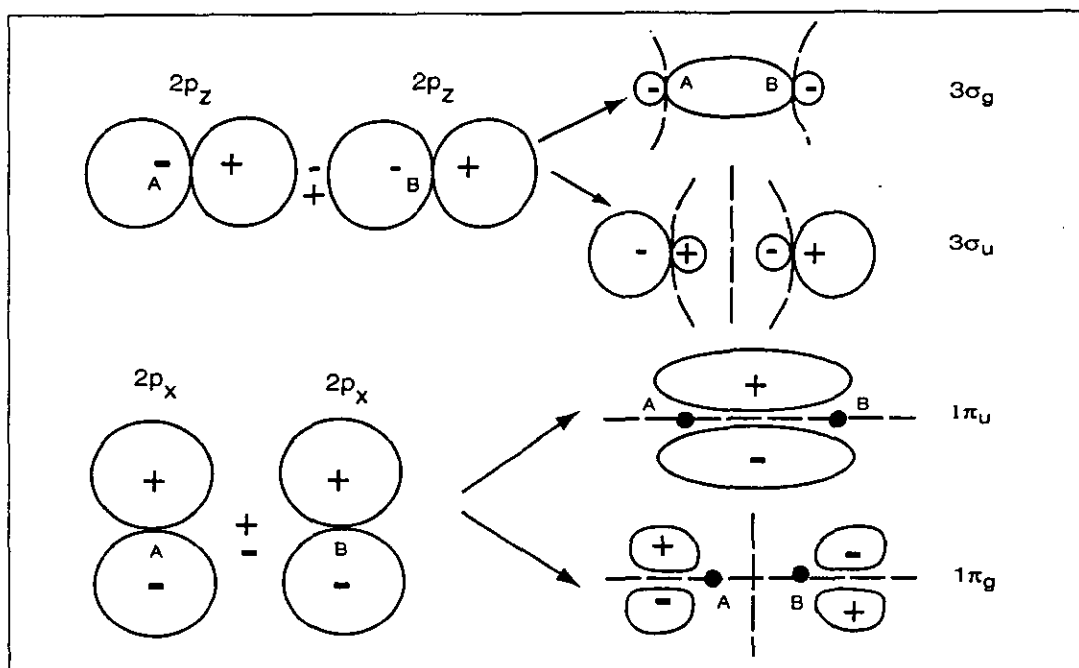


Figura 2.2: Orbitales $2p\pi$ y $2p\sigma$ formados por la orientación relativa de los orbitales $2p$. Los subíndices u y g denotan si son simétricos o antisimétricos como se explicará en el final del capítulo.

También existen orbitales $3d\Delta$ y de otro tipo, que se construyen con el traslape de orbitales atómicos $3d$, pero su geometría es más complicada y no se utilizan en el benceno que es la molécula estudiada aquí.

Se pueden construir además, muchos tipos de OM's combinando el orbital $2s$ y $2p$ en diferentes proporciones, que aportan nuevas propiedades a las moléculas.

2.5 Híbridos

Hasta ahora se ha hablado en términos de las moléculas diatómicas que son las más sencillas. Para las demás moléculas, los OM's se forman también por traslape de OAs de cada uno de los núcleos que forman la molécula. Sin embargo, las moléculas poliatómicas tienen geometrías particulares que las caracterizan. En esta sección se explica brevemente de donde provienen estas geometrías.

La molécula de agua, tiene un ángulo de 104.45° entre los dos hidrógenos que la forman. Entonces en la molécula de H_2O , se requiere construir dos enlaces $O - H$ que sean químicamente equivalentes pero espacialmente distintos ². Cuando se utilizan orbitales $2pO$ y los $1sH$ se obtienen dos orbitales equivalentes porque los dos son producto de un traslape idéntico y diferentes por que los orbitales $2p_xO$ y $2p_yO$ son mutuamente ortogonales. Al incluir el orbital $2sO$ ambos OM, adquieren algo del caracter de este orbital, por lo que dejan de ser ortogonales. En consecuencia la hibridación puede mejorar la fuerza del enlace y aumentar el ángulo entre los enlaces $O - H$.

Otro ejemplo de la consecuencia de orbitales híbridos es el metano. Este está formado de un carbón y cuatro hidrógenos (CH_4), la configuración del estado base del carbón es $1s^2 2s^2 2p^2$. Para formar orbitales moleculares se tiene en cuenta lo siguiente:

El orbital $1s$ está demasiado cerca del núcleo y tiene tan baja energía que no interviene en la formación de OM, así que los orbitales $2s$

²Esta condición no es necesaria, porque se puede establecer un OM que se extienda sobre los tres átomos y luego calcular las energías y coeficientes óptimos. Esto da lugar a orbitales moleculares deslocalizados. Formalmente, el orbital es formado de la siguiente manera:

$$\psi = a\psi_A + b\psi_B + c\psi_C$$

Donde cada orbital está centrado sobre uno de los átomos A, B, C y los coeficientes son distintos de cero. La interpretación física de este OM es que el electrón se encuentra alrededor de los tres núcleos, es decir, deslocalizado. Esta descripción es perfectamente válida y son las funciones de onda que se obtienen con muchos de los estudios computacionales modernos de estructura molecular. La razón para crear enlaces distinguibles es la de abrir la discusión sobre como funciona cada uno de los enlaces en la molécula H_2O , puesto que es una tradición de la química analizar los enlaces identificandolos.

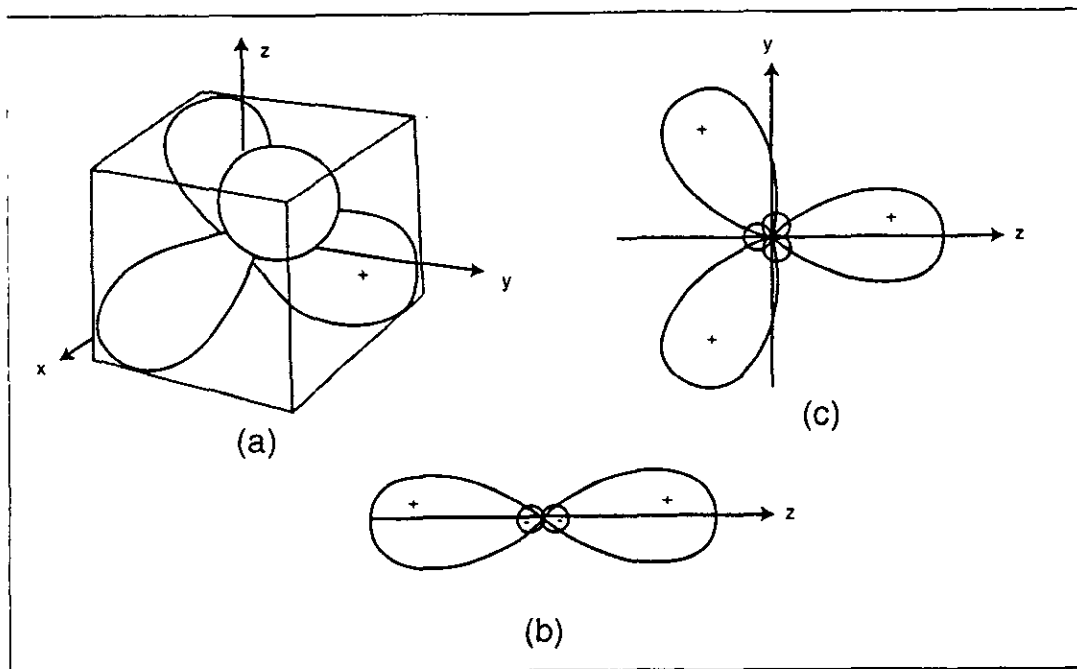


Figura 2.3: Orbitales híbridos a) sp^3 , b) sp , c) sp^2 .

y $2p$ son los que se utilizan en la formación de orbitales moleculares. Se pueden combinar los orbitales de el carbón con los de H para formar la molécula. El cálculo por medio de CLOA es muy complicado pero se sabe que la configuración del estado base es un tetraedro. Las características de los orbitales $2p$ no pueden llevar a un arreglo de esa manera, por tanto se deben incluir a los orbitales $2s$ para construir los orbitales. Las distintas geometrías de la molécula surgen al hacer este tipo de combinaciones. Por ejemplo se pueden combinar orbitales $2s$ y $2p$ para formar un híbrido que tiene un carácter combinado de s y p o se pueden combinar cuatro orbitales -uno $2s$ y tres $2p$, por ejemplo- para formar cuatro orbitales híbridos con características espaciales muy diferentes. Un orbital que es la combinación de un orbital s y tres p se denota como sp^3 y debe pensarse que surge de la promoción de un orbital $2s$ a uno $2p$, formando la configuración $2s2p^3$, sin embargo, esta transición necesita energía y sólo ocurrirá si existe la posibilidad de recobrar esa energía formando OMs al traslapar con orbitales atómicos centrados en otros átomos.

La estructura de tetraedro que tiene el CH_4 proviene de la hibri-

dación de los orbitales $2s$ y $2p$ en la configuración sp^3 , puesto que los lóbulos son los puntos lógicos de traslape de los híbridos centrados en un átomo C con los orbitales $1s$ de cada átomo H .

El benceno pertenece a la familia de los hidrocarburos aromáticos, donde es común la hibridación de orbitales sp .

La estructura del eteno C_2H_4 , puede comprenderse en base de lo anterior. Los átomos de carbono tienen hibridación sp^2 , dando tres orbitales casi equivalentes en un plano y un único orbital p perpendicular a él. Dos átomos de hidrógeno forman enlaces σ con el traslape de los sp^2C y $1sH$ y los dos grupos CH_2 se unen mediante un enlace σ por el traslape sp^2C y el otro sp^2C . Este último enlace aproxima los orbitales p que forman un enlace π . Este es un claro ejemplo de el enlace doble presente en el benceno, que comparte con el etano la configuración $\sigma^2\pi^2$.

2.6 Estructura del benceno y orbitales π

La molécula del benceno (C_6H_6) es una molécula plana, donde los carbonos se enlazan entre sí para formar un ciclo, y en cada carbón se localiza un hidrógeno. Los seis electrones del carbono se arreglan de la siguiente manera. Los átomos de carbón forman un híbrido sp^2 utilizando los orbitales $2s$, $2p_y$ y $2p_x$, la conjunción de estos orbitales de los seis átomos generan el plano de la molécula. Un átomo H está enlazado por un traslape entre (sp^2C , $1sH$) para cada carbón y los restantes híbridos se traslapan para formar un hexágono regular de átomos de Carbón por vértices. El ángulo interno del hexágono es 120 grados y por tanto el híbrido sp^2 es ideal para formar orbitales enlazantes σ . La forma hexagonal permite la formación de un enlace σ libre de esfuerzos.

Esto forma el esqueleto de la molécula y genera el grupo de simetría de la molécula D_{6h} . Puesto que se forman orbitales σ , este esqueleto tiene muy baja energía y es muy estable, sin embargo, aún hay otro sistema de orbitales que da estabilidad extra a la molécula. El sistema de electrones deslocalizados π .

Sobre cada uno de estos híbridos quedan seis orbitales $2p_z$ ortogonales a el plano de la molécula. Los seis orbitales $2pC$ se traslapan

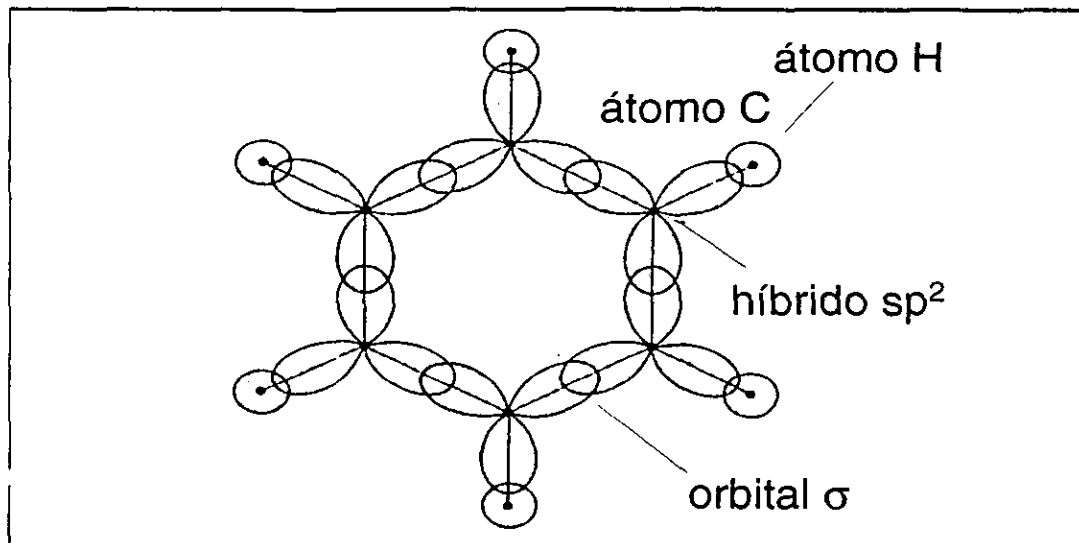


Figura 2.4: Arreglo de esqueleto de la molécula. Se forman orbitales σ libres de esfuerzos que dan la estructura hexagonal a la molécula y le confieren estabilidad.

para dar seis orbitales π que se extienden alrededor del anillo. Este sistema de electrones será muy importante para los siguientes capítulos por lo que se revisarán en detalle.

2.6.1 Teoría molecular de Hückel

En los compuestos aromáticos como el benceno aparecen siempre electrones π . Estos son los llamados enlaces dobles conjugados que aparecen en una cadena de carbonos, que alternan enlaces simples y dobles. Este sistema de electrones habitan en OMs que se extienden sobre toda la molécula y que no se pueden identificar con un enlace entre un par de átomos determinados, y son por ello electrones deslocalizados.

El problema que enfrenta el modelo de CLOA es el de encontrar los coeficientes lineales que aproximen de mejor manera la función de onda real. El método de Hückel es una manera simple de obtener estos coeficientes para el llamado sistema π .

Se asume que estos OM, que tienen un plano de simetría característico, pueden escribirse como una combinación lineal sólo de los OA con la misma simetría: los OA $2p_z$ de los átomos de carbón perpendic-

ulares e el plano del esqueleto de la molécula el plano XY.

La aproximación más importante del modelo de Huckel es que la energía de un electrón en un OA particular o en una región de traslape entre dos OA adyacentes puede representarse por unos pocos parámetros numéricos.

El modelo central es asumir que la energía de cualquiera de los electrones en un sistema deslocalizado π y su OM se obtiene resolviendo la ecuación de Schrödinger de la manera usual:

$$\hat{H}^{\pi}\psi = c\psi \quad (2.1)$$

Donde \hat{H}^{π} es el llamado hamiltoniano efectivo para los electrones π . Este incluye la energía cinética de los electrones, la atracción por el núcleo, la repulsión entre estos electrones y los electrones σ y la repulsión de otros electrones π y el electrón que ocupa esa particular ψ . La forma exacta de \hat{H}^{π} es bastante complicada, pero el modelo de Huckel da una manera de calcular el OM sin saber los detalles de \hat{H}^{π} , simplemente asumiendo la existencia de tal hamiltoniano. Si se realiza la aproximación CLOA para el OM.

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 \dots$$

Y se inserta en la ec. de Scrodinger se obtiene una ecuación diferencial.

$$c_1\hat{H}^{\pi}\phi_1 + c_2\hat{H}^{\pi}\phi_2 + \dots = c(c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots) \quad (2.2)$$

pero puede convertirse en una ecuación algebraica cuando se hace el producto punto con alguna de las funciones ϕ_n , se obtiene lo siguiente:

$$\langle\phi_i|\hat{H}^{\pi}|\phi_j\rangle = H_{ij} = H_{ji}$$

$$\langle\phi_i|\phi_j\rangle = S_{ij} = S_{ji}$$

Por tanto la ecuación de Schrödinger da paso a una ecuación sobre las incógnitas c_i y c de la siguiente manera.

$$H_{11}c_1 + H_{12}c_2 + H_{13}c_3 + \dots = c(S_{11}c_1 + S_{12}c_2 + S_{13}c_3 + \dots) \quad (2.3)$$

Si se realiza el producto con ϕ_1 . Al multiplicar por cada una de las ϕ , se obtiene un conjunto de ecuaciones de la misma forma:

$$\sum_{j=1}^m H_{ij}c_j = c \sum_{j=1}^m S_{ij}c_j \quad (2.4)$$

Que al ponerse todas juntas hacen la matriz

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1m} \\ H_{21} & H_{22} & \dots & H_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{m1} & H_{m2} & \dots & H_{mm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_m \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \dots & S_{1m} \\ S_{21} & S_{22} & \dots & S_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ S_{m1} & S_{m2} & \dots & S_{mm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_m \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

Que se escribe de manera simplificada como

$$\mathbf{Hc} = c\mathbf{Sc} \quad (2.6)$$

por tanto para resolver el problema se deben evaluar los elementos de matriz $\langle \phi_i | \hat{H}^\pi | \phi_j \rangle = H_{ij} = H_{ji}$ y esto no es muy facil.

El camino más corto que tomó Hückel para evitar evaluar estos elementos de matriz fue el siguiente: Los OAs ϕ son todos orbitales $2p_z$ del carbón que apuntan en la misma dirección, por tanto se translapan de lado. Sólo los vecinos más cercanos tendrán un traslape apreciable y este será pequeño. Hückel asume que todas las integrales de traslape S_{ij} con $i \neq j$ pueden asumirse como cero y las integrales S_{ii} son obviamente 1.

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = S_{ij} = S_{ji} = \delta_{ij}$$

Esto remueve una matriz completa de la ecuación:

$$\mathbf{Hc} = c\mathbf{c} \quad (2.7)$$

Puesto que los únicos traslapes significativos entre los OAs son con ellos mismos y los vecinos más cercanos, las únicas contribuciones significativas a la energía provienen de estos dos tipos de traslapes. Hückel hizo entonces la aproximación de que para los elementos de matriz H_{ij} , solo la diagonal H_{ii} y los vecinos más cercanos H_{ij} son diferentes de cero.

En el benceno todos los OAs $2p_z$ son idénticos, entonces, los elementos de matriz solo tiene tres valores: Para los elementos de la diagonal H_{ii} :

$$\langle \phi_i | \hat{H}^\pi | \phi_i \rangle = \alpha$$

Para los vecinos más cercanos H_{ij}

$$\langle \phi_i | \hat{H}^\pi | \phi_j \rangle = \beta$$

Donde ϕ_i y ϕ_j son orbitales centrados en átomos de carbon adyacentes. El resto de los elementos en la matriz es cero.

Por tanto la matriz H solo tendrá elementos en una banda alrededor de la diagonal y términos fuera de la diagonal que representan el hecho de que el benceno forma un anillo hexagonal. Cada átomo tiene dos vecinos más cercanos, por tanto:

$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

Utilizando este determinante se pueden calcular las energía del OM π del benceno, utilizando la ecuación 2.7, se obtienen las ecuaciones simples:

$$E = \alpha \pm 2\beta; \alpha \pm \beta; \alpha \pm \beta$$

que son las energías de los seis orbitales π . Resta aplicar el principio de construcción. Hay seis electrones para acomodar (Uno de cada C) y por tanto hay tres orbitales de los más bajos (a_{2u} y el par doblemente degenerado e_{1g}) que están completamente ocupados, dando la configuración del estado base $a_{2u}^2 e_{1g}^4$. Un punto significativo es que solo los orbitales moleculares ocupados son aquellos con un caracter enlazante neto.

La energía del sistema π del benzeno es:

$$E_{\pi} = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta$$

Si se ignora la deslocalización de la molécula y se piensa a la molécula con sólo tres enlaces π aislados. Entonces excluiríamos la energía del electrón π y obtendríamos una energía de la molécula de $3(2\alpha + 2\beta) = 6\alpha + 8\beta$. Por tanto la energía de deslocalización es $2\beta \approx 150 \text{ kJ mol}^{-1}$.

En términos de la teoría de orbitales moleculares, la estabilidad aromática del benceno y sus derivados puede deberse a dos contribuciones:

- La forma de hexágono regular es ideal para la formación de enlaces σ fuertes: el enlace σ se relaja y está libre de esfuerzos.

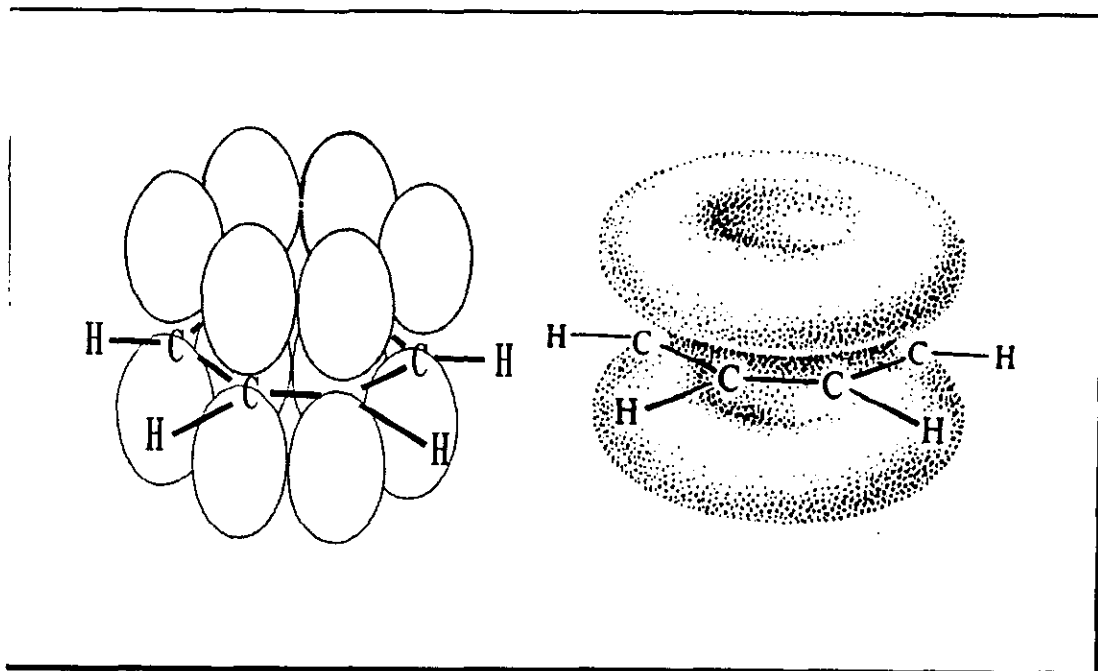


Figura 2.5: Sistema de orbitales π . De acuerdo a la teoría de Huckel, los orbitales $2p_z$ del carbón forman orbitales deslocalizados que se extienden sobre el plano de la molécula.

- El sistema π es tal que es capaz de acomodar todos los electrones en orbitales enlazantes y la energía de delocalización es fuerte.

2.7 Arreglo de los Núcleos

La eigenfunción vibrónica (conjunción de la función electrónica y vibracional) de la molécula está dada por la aproximación de Born-Oppenheimer como un producto

$$\psi_{ev} = \psi_e(q, 0)\psi_v(Q)$$

Donde q son las coordenadas de los electrones y Q las coordenadas de los núcleos, en la función $\psi(q, 0)$ los núcleos están en su posición de equilibrio y su movimiento entra a la función electrónica como un parámetro. Cada una de las dos funciones tienen propiedades de simetría de acuerdo al grupo puntual de simetrías, por tanto la eigenfunción vibrónica

debe pertenecer a una especie de la representación irreducible del grupo. Para saber la especie a la que pertenece la función vibrónica, se "multiplican"³ las especies de la función electrónica y vibracional. De esta manera se obtiene la especie a la que pertenece la función. Esta información es útil para calcular los elementos de matriz que dan la probabilidad de transición a otro estado si se sabe a que especie pertenece el estado final de la transición.

En una mejor aproximación, un término $\chi(q, Q)$ debe ser añadido, este término engloba a los términos que dependen de las coordenadas nucleares y electrónicas y que no pueden ser separados. En algunos fenómenos dinámicos de la molécula, este término no puede despreciarse como se hace para la configuración de equilibrio.

Los núcleos de las moléculas se mueven relativamente entre si, debido a la energía térmica. Las vibraciones que suceden en la molécula son muy importantes para comprender como sucede la fragmentación de una molécula.

2.7.1 Vibraciones de la molécula

El ejemplo más simple de vibración es el de dos núcleos que forman una molécula. Tres de las coordenadas se utilizarán para la translación del centro de masas que no es importante para esta discusión, el movimiento más importante es el relativo entre los dos núcleos. El modelo de vibración más simple entre dos moléculas es el oscilador armónico, donde la energía potencial está dada por:

$$V = \frac{1}{2}k(R - R_e)^2$$

La coordenada R es la separación internuclear y R_e es la distancia de equilibrio. La ecuación de Schrödinger para este potencial es:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial R^2} \right) + V\psi = E\psi$$

Donde μ es la masa reducida. La ecuación corresponde al oscilador armónico cuántico con masa μ , los niveles de energía resultantes son:

³Se realiza el producto directo entre las especies de la representación irreducible del grupo al que pertenecen las funciones

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega; \quad \omega = \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2}; \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

Estos niveles de energía son aproximados, ya que la aproximación por una parábola del mínimo en una superficie de potencial es sólo válido para vibraciones muy pequeñas. A excitaciones de vibración elevadas, la oscilación de los átomos permite a la molécula explorar regiones de la superficie potencial donde la aproximación parabólica es pobre. Se introduce entonces una constante anarmónica que tiene como consecuencia acercar a los niveles de energía y hacer que no estén uniformemente espaciados.

El potencial de Morse introduce la anarmonicidad y es más aproximado a la energía potencial real de la molécula. Este potencial se escribe como:

$$V = D_e \{1 - e^{-a(R-R_e)}\}^2$$

D_e es la profundidad del mínimo del potencial y $a = (\mu/2D_e)^{1/2}\omega$. Para vibraciones muy pequeñas se recupera de nuevo la forma del potencial armónico que se vio anteriormente. La ecuación de Schrödinger se resuelve para este potencial y se obtienen los siguientes niveles de energía.

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x_e \hbar\omega$$

El término x_e es la constante anarmónica ($x_e = a^2 \hbar / 2\mu\omega$). El número de niveles de energía es finito con $v = 0, 1, 2, \dots, v_{max}$. En la práctica se utiliza una expansión más grande para ajustar datos experimentales dada por:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x_e \hbar\omega + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 y_e \hbar\omega + \dots$$

Para moléculas diatómicas heteronucleares, las transiciones entre estados, están dadas por la regla de selección

$$\Delta v = \pm 1$$

Esto refleja que el dipolo que se produce entre las dos moléculas cambia de acuerdo con la vibración, las transiciones permitidas $v + 1 \leftarrow v$

corresponden a variaciones de energía dadas por:

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = \hbar\omega - 2(v+1)x_e\hbar\omega + \dots$$

Un fotón que induzca esta transición tendrá un número de onda de

$$\tilde{\nu}(v+1 \rightarrow v) = \tilde{\nu}_0 - 2(v+1)x_e\tilde{\nu}_0 + \dots$$

Con $\tilde{\nu}_0 = \omega/2\pi c$ Esta última expresión muestra que los niveles de energía están más cerca entre más crece v y convergen a un límite. La regla de selección es sólo una aproximación ya que se deriva de el modelo de oscilador armónico, esto da lugar a la existencia de transiciones con $\Delta v > 1$ pero estas transiciones son mucho más débiles e inexistentes si la constante de anarmonicidad x_e es grande.

Para moléculas poliatómicas como la que nos ocupa, existen $3N - 6$ coordenadas relativas, ya que tres de los $3N$ grados de libertad son las coordenadas de translación de el centro de masa y otras 3 dan la orientación global de la molécula. Estos $3N - 6$ son los grados de libertad de vibración.

La manera en que se muevan los núcleos estará dada por la forma de la hypersuperficie en un estado electrónico dado, es decir que las fuerzas que experimenten será producto del arreglo de la molécula y de los electrones.

Cada tipo de vibración en la molécula puede ser clasificado en una de las especies de simetría del grupo puntual de la molécula. Dada la composición de la molécula y su geometría, el número de vibraciones de cada simetría está determinado completamente. Las coordenadas más apropiadas para describir las vibraciones son la de los modos normales, en estas coordenadas el valor cero está dado por el punto de equilibrio, es decir el mínimo de energía en un pozo de la superficie de potencial que puede aproximarse por un oscilador armónico o anarmónico.

La simplificación que surge de estas coordenadas es que cualquier movimiento nuclear puede resolverse en un conjunto de movimientos cada uno identificado con una especie del grupo de simetría de la molécula.

El movimiento correspondiente a un modo normal debe ir acompañado de una variación en el momento dipolar de la molécula. Cuando los modos son complejos es mejor utilizar la teoría de grupos para juzgar

como cambian los dipolos, los dipolos desarrollan las mismas simetrías que las desarrolladas por (x, y, z) y estas se pueden ver en una tabla de simetrías. De esta tabla se puede saber si el modo normal es activo cuando se radia con luz láser. Si la especie de simetría del modo normal coincide con alguna de las especies de simetría (x, y, z) el modo activo es en el infrarrojo.

Si el estado electrónico es no degenerado, La energía potencial de vibración está dada por

$$\sum_i \omega_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik} \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \left(v_k + \frac{d_k}{2} \right) + \sum_i \sum_{k \geq i} g_{ik} l_i l_k + \dots$$

En esta ecuación v_i, v_k son los números cuánticos de vibración, ω_i la frecuencia para amplitudes muy pequeñas (donde vale la aproximación de oscilador armónico), x_{ik} y g_{ik} las constantes anarmónicas, d_i, d_k son las degeneraciones de las vibraciones i y k y por último l_i y l_k son los números cuánticos de momento angular de las vibraciones degeneradas

$$l_i = v_i, v_i - 2, v_i - 4, \dots, 1 \text{ o } 0$$

La frecuencia ω_i y la constante x_{ik} tiene un valor distinto en general para cada diferente estado electrónico.

Los modos activos están sujetos a la regla de selección $\Delta v = \pm 1$. En el análisis del proceso se usará continuamente la notación ν_i , esta se usa para representar el estado excitado con $v = i$, también es útil para la notación especificar a que especie de el grupo puntual de la molécula pertenece un modo normal de vibración.

2.8 Modos de vibración del benceno

Los modos de vibración del anillo de benceno se ilustran en la figura.

Estos modos vibracionales involucran mayoritariamente a los enlaces conjugados $C - C$. Así que basta mirar al anillo de carbonos, en éste hay seis enlaces equivalentes y por tanto habrá seis vibraciones de estiramiento.

Se piensa en el anillo como un resorte continuo helicoidal en forma de dona. Las componentes de vibración con 1588 cm^{-1} pueden describirse

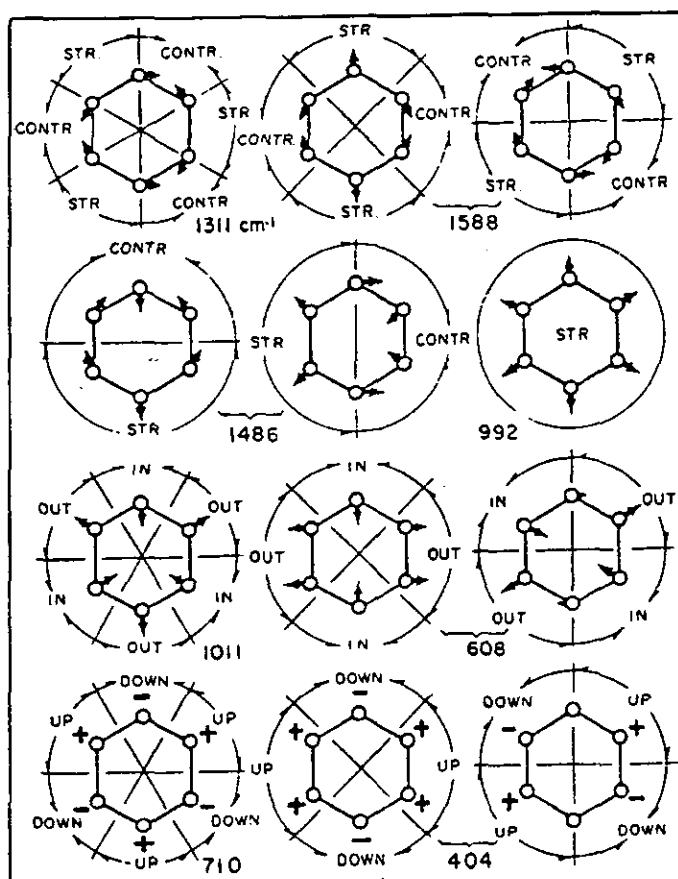


Figura 2.6: Modos vibracionales del hexagono cerrado de carbonos C_6 . Las frecuencias son idénticas si se incluyen los hidrogenos de la molécula real.

en términos de cuadrantes, donde los cuadrantes opuestos se estiran mientras los otros dos se contraen.

La vibración a 710 cm^{-1} se describe en términos de sextantes, donde todos los sextantes menos uno van hacia arriba del plano, mientras solo uno de ellos va hacia abajo. La forma de estas vibraciones es casi idéntica cuando se incluye a los hidrógenos, mas aún se conservan cuando un hidrógeno es reemplazado por otro elemento.

Cuando los ejes de rotación de $3/2\pi$ están presentes las vibraciones con dos componentes (1588 , 1486 , 608 y 404 cm^{-1}) son doblemente degenerados.

2.9 Simetría

Las consideraciones de la simetría son fundamentales para entender el espectro electrónico y la estructura de la molécula. Al considerar los núcleos de la molécula como puntos en el espacio, los arreglos geométricos que usan para formar la molécula tienen simetrías, es decir que cuando se aplican transformaciones rígidas al arreglo geométrico de la molécula esta queda indistinguible respecto a el arreglo antes de efectuar la transformación. Por tanto se dice que la molécula es simétrica respecto a esa transformación y el conjunto de todas las transformaciones que dejan a la molécula indistinguible forman la simetrías de la molécula

El arreglo de una molécula puede tener uno o más de los siguientes elementos de simetría:

1. Un plano de simetría llamado usualmente σ
2. Un centro de simetría llamado usualmente i
3. Un eje de rotación que gira cada vez un ángulo $2\pi/p$, este eje es usualmente llamado C_p donde $p = 1, 2, 3 \dots$; C_1 significa que no hay simetría rotacional, C_2 significa un eje de rotación con ángulo $2\pi/2 = \pi$; C_∞ significa un eje de simetría cilíndrica como en una molécula diatómica.
4. Un eje de rotación-reflexión p veces, usualmente llamado S_p . Una molécula con tal simetría se transformará en ella misma por una rotación de ángulo $2\pi/p$ seguida de una reflexión por un plano perpendicular al eje de rotación.
5. La identidad llamada I o E

En general las moléculas tiene varios de estos elementos de simetría. Las posibles combinaciones de simetría son llamados grupos. Una molécula en un arreglo de sus núcleos dado, debe pertenecer a uno de estos grupos. Los siguientes grupos son importantes para las moléculas poliatómicas.

- Grupo S_p tiene un eje de rotación con ángulo $2\pi/p$ grados seguido por una reflexión además de I. Estos grupos solo están definidos para p par.
- Grupo C_{pv} tiene un eje de rotación con ángulo $2\pi/p$: C_p y p planos de simetría σ_v a través del eje. El grupo C_{1v} solo tiene un plano de simetría y se escribe comúnmente como C_s .
- Grupo D_p (Grupos diédricos) Tienen un eje de rotación con ángulo $2\pi/p$ C_p y un eje de rotación con un ángulo $2\pi/2$: C_2 perpendicular a C_p .
- El grupo C_{ph} tiene un eje de rotación con ángulo $2\pi/p$: C_p y un plano horizontal σ_h perpendicular a este. En el grupo C_{2h} hay en adición a C_2 y σ_h un centro de simetría i .
- El grupo D_{pd} tiene ejes de rotación con ángulo $2\pi/p$: p ejes de rotación con ángulo $2\pi/p$ seguidos por una reflexión además de I. Estos grupos solo están definidos para p par. C_p , ejes de rotación con ángulo $2\pi/p$ C_2 ortogonales a C_p y planos de simetría σ_d bisectando los ángulos entre dos sucesivos ejes C_2 pasando a través de C_p .
- El grupo D_{ph} tiene ejes de rotación con ángulo $2\pi/p$, p planos verticales de simetría σ_v y un plano de simetría horizontal σ_h , perpendicular a C_p . El grupo D_{6h} , es el grupo de simetrías que tiene la molécula de benceno, esta molécula tiene un eje de rotación en un ángulo de $2\pi/6$, puesto que todos los carbonos e hidrógenos son idénticos, seis ejes C_2 perpendiculares a C_6 , seis planos de simetría que pasan por el eje C_6 y además el plano donde se encuentra la molécula es el plano de reflexión horizontal perpendicular al eje C_6 , Además tiene ejes de rotación C_2 C_3 y S_6 coincidentes con C_6 .

Existen más grupos de simetrías pero estos enumerados son más que suficientes para hablar acerca de la molécula en la que estamos interesados. La simetría de las moléculas es importante porque el potencial que sienten las moléculas será simétrico también y eso les dará diferentes propiedades.

2.10 Estados Electrónicos

En la ecuación de Schrödinger para la función de onda de los electrones, los núcleos permanecen fijos según la aproximación de Born-Oppenheimer, por tanto el potencial V_e que siente el electrón tiene la misma simetría que la molécula en un estado electrónico dado.

Si se lleva a cabo una operación de simetría, la ecuación de Schrödinger para los electrones permanece inalterada. Como consecuencia, una eigenfunción de esta ecuación sólo puede tener un carácter simétrico o antisimétrico, es decir, al aplicar un elemento de el grupo de simetría de la molécula a una eigenfunción, esta solo puede cambiar en signo o permanecer igual. Para estados degenerados, la eigen función solamente puede cambiar a una combinación lineal de dos o más eigenfunciones degeneradas, tal que la densidad electrónica total permanezca total.

Las diferentes eigenfunciones se pueden comportar de manera distinta respecto a los diferentes elementos del grupo de simetría de la molécula, pero puesto que no todos los elementos del grupo son independientes, sólo una cierta combinación de las eigenfunciones con respecto a los elementos del grupo de simetría son posibles. Estas combinaciones de simetrías características son llamadas *tipos o especies de simetría*. En la teoría de grupos estas especies de simetría son conocidas como representaciones irreducibles de un grupo.

Cada eigenfunción del hamiltoniano efectivo para los electrones (es decir que cada estado), pertenece a una de estas especies del grupo de simetrías de la molécula y su clasificación surge de esta propiedad. El benceno tiene simetría D_{6h} y a continuación se muestra la tabla de especies que conforman a este grupo y del cual se clasifican los diferentes estados electrónicos.

El benceno pertenece a el grupo de simetría D_{6h} , los elementos de este grupo son los siguientes I , $2C_6(z)$, $2C_6^2 \equiv 2C_3$, $C_6^3 \equiv C_2$, $3C_2$, $3C_2'$, σ_h , $3\sigma_d$, $2S_6$, $2S_3$, $S_6^3 \equiv S_2 \equiv i$. Cada uno de estos elementos es un operador que actua sobre los orbitales o la configuración geométrica de los núcleos. Cada elemento de simetría puede representarse como una matriz que actua sobre los distintos orbitales, por ejemplo en el sistema π del benceno, los orbitales son seis idénticos orbitales $2p_z$, si numeramos cada uno de ellos, digamos ϕ_1 , ϕ_2 , etc. y se aplica una rotación con un ángulo de $6/2\pi$, cada uno de los orbitales irá al siguiente, el ϕ_1

al ϕ_2 , el ϕ_2 al ϕ_3 y así sucesivamente. Esto se puede representar por medio de la siguiente matriz:

$$(\phi_2, \phi_3, \phi_4, \phi_5, \phi_6, \phi_1) = (\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4, \phi_5, \phi_6) \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

A cada uno de los elementos de simetría del grupo se le puede asignar una matriz bajo esta base de orbitales $2p_z$, y la multiplicación entre las matrices de los elementos de simetría, generarán la matriz de el elemento de simetría que corresponde a la multiplicación de los elementos de simetría en el grupo. Es decir que la tabla de multiplicación del grupo es reproducida por la multiplicación matricial de sus representaciones. Las matrices son la representación matricial del grupo bajo la base de los orbitales $2p_z$.

Se habla de un "carácter" de los elementos de simetría en base a las transformaciones que hacen sobre la molécula, es decir, asignamos el mismo carácter a todas las rotaciones, y el mismo carácter a todas las reflexiones perpendiculares a cierto plano, etc. La consecuencia de estos caracteres es que la traza de sus representaciones matriciales, será la misma si el carácter es el mismo, por ejemplo en la base de orbitales $2p_z$, las rotaciones serán todas ceros ya que ningún orbital permanece fijo bajo la rotación pero para reflexiones por planos que pasan por los átomos de carbono $3\sigma_v$, la traza será siempre 2, ya que siempre hay dos orbitales que no se mueven bajo estas tres transformaciones, así se puede cuantificar la igualdad de caracteres (χ) de las distintas transformaciones, a las distintas transformaciones se les agrupa en clases de acuerdo a su carácter.

El carácter de una transformación depende de la base de la representación, si en lugar de los seis orbitales $2p_z$, se toma otra base como la que se muestra en la figura 2.7, los caracteres de las simetrías será distinto, pero se seguirá conservando el hecho de que transformaciones de la misma clase tendrán el mismo carácter χ . Los orbitales de la

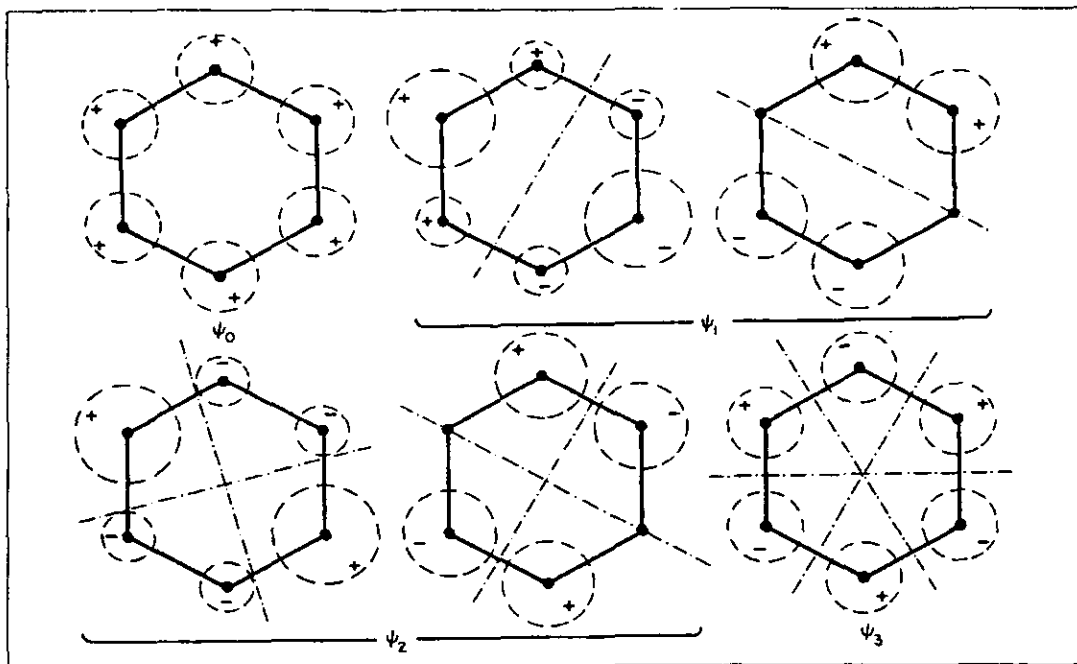


Figura 2.7: Carácter de simetría de distintos orbitales.

figura pueden escribirse de la siguiente manera:

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$$

$$\psi_1^a = \frac{1}{\sqrt{12}}(\phi_1 - \phi_2 - 2\phi_3 - \phi_4 + \phi_5 + 2\phi_6)$$

$$\psi_1^b = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2 - \phi_4 - \phi_5)$$

$$\psi_2^a = \frac{1}{\sqrt{12}}(-\phi_1 - \phi_2 + 2\phi_3 - \phi_4 - \phi_5 + 2\phi_6)$$

$$\psi_2^b = \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_4 - \phi_5)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(-\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 + \phi_4 - \phi_5 + \phi_6)$$

Cada uno de estos orbitales es antisimétrico respecto a la reflexión sobre el plano de la molécula σ_v , ya que solo se muestra la parte superior de los orbitales en la figura. En esta nueva base, se pueden realizar

facilmente las operaciones, por ejemplo σ_d la reflexión por un plano que divide en dos a la molécula por las aristas del hexágono, tiene la representación matricial en esta base.

$$(\psi_0, -\psi_1, \psi_2, \psi_3, -\psi_4, -\psi_5) = (\psi_0, \psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4, \psi_5) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

En esta representación, la matriz tendrá el carácter $\chi = 0$, por tanto, los otros dos elementos del grupo σ_v tendrán un carácter $\chi = 0$, aunque su matriz sea más complicada. En el grupo D_{6h} existen 12 clases de simetrías, es decir, doce grupos de simetrías que tienen el mismo carácter para una base dada.

Cada clase de simetría puede ser representada por una base de dimensión uno, es decir que existe un combinación lineal de orbitales, en donde el carácter da cada simetría no puede ser descompuesto en la suma de caracteres de otras bases, por ejemplo, el carácter de las simetrías para ψ_0 es facil de obtener.

Sim	I	$2C_6(z)$	$2C_6^2$	C_6^3	$3C_2$	$3C_2'$	σ_h	σ_v	$3\sigma_d$	$2S_6$	$2S_3$	S_6^3
χ	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1

Existen doce clases de en el grupo de simetría, por lo tanto en cada una de estas doce representaciones irreducibles, las simetrías tendrán un carácter que es imposible descomponer en términos de caracteres de otras representaciones irreducible. De esta manera se forma una tabla de especies de simetría.

Si utilizamos ahora la primera base, la de orbitales idénticos $2p_z$, tendremos que la tabla de caracteres de las simetrías es de la siguiente forma.

Sim	I	$2C_6(z)$	$2C_6^2$	C_6^3	$3C_2$	$3C_2'$	σ_h	σ_v	$3\sigma_d$	$2S_6$	$2S_3$	S_6^3
χ	6	0	0	0	-2	0	-6	2	0	0	0	0

Los caracteres de estas bases pueden ser "descompuestos" en la suma de los caracteres de las representaciones irreducibles A_{2u} , B_{2g} ,

Point Group D_{6h}												
Symmetry elements $I, 2C_6(z), 2C_6^2 = 2C_3, C_6^3 = C_2, 3C_2, 3C_2', \sigma_h, 3\sigma_v, 3\sigma_d, 2S_6, 2S_3, S_6^3 = S_2 = i$												
Symmetry types (or species)												
D_{6h}	I	$2C_6(z)$	$2C_6^2 = 2C_3$	$C_6^3 = C_2$	$3C_2$	$3C_2'$	σ_h	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	$2S_6$	$2S_3$	$S_6^3 = S_2 = i$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	1
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	1	1	-1	1
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	-2	0	0	-1	1	2
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	2	0	0	1	-1	-2
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	0	0	-1	-1	2
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	0	0	1	1	-2

Figura 2.8: Tabla de caracteres de simetría del grupo puntual D_{6h} . Ref [3]

E_{1g} , E_{2u} según la tabla. Por eso es que se llaman representaciones irreducibles, porque los caracteres de las simetrías en cualquier base pueden expresarse como la suma directa de los caracteres en estas representaciones irreducibles¹ o *repir*.

¹Estas representaciones nos dicen la clase de simetrías que tiene el sistema π de electrones del que se ha hablado.

Bibliografía

- [1] Gerhard Herzberg *Molecular spectra and molecular structure Vol. II. Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules* Ed. D. Van Nostrand Company (1966)
- [2] Luis de la Peña *Introducción a la mecánica cuántica* Ed. Fondo de Cultura Económica (1991)
- [3] Peter F. Bernath *Spectra of atoms and molecules* Ed. Oxford University Press (1995)
- [4] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley *Introduction to infrared and Raman spectroscopy* Ed. Academic Press (1990)
- [5] R.T. Morrison, R.N. Boyd *Química Inorgánica* Ed. Addison-Wesley iberoamericana (1990)
- [6] A. Gilbert, J. Baggott *Essential of molecular Photochemistry* Ed. CRC Press (1991)
- [7] Reinhard Schinke *Photodissociation Dynamics* Ed. Cambridge University Press (1993)

Capítulo 3

Interacción fotónica

Los fotones son cuantos de energía electromagnética. Una onda electromagnética sólo puede tener múltiplos enteros de la cantidad $h\nu$ donde ν es la frecuencia de la vibración del campo electromagnético que caracteriza a la radiación.

También el campo eléctrico de los átomos y moléculas generan un espectro de energías discreto.

Es posible entonces, transferir energía electromagnética de un láser a la molécula en paquetes de energía bien definidos por la frecuencia de la luz láser.

En el caso ideal, si la energía electromagnética proporciona la cantidad de energía igual a la diferencia de energías entre dos estados consecutivos de la molécula, habrá una transición, ya sea de un electrón a un orbital más alto, o se excitará un modo de vibración de la molécula.

Lo anterior se puede expresar mediante la relación:

$$E_f - E_i = h\nu$$

Donde E_f es el energía del estado final y E_i es la energía del estado inicial.

3.1 Procesos Fotónicos

Para una onda electromagnética que se propaga a través del espacio, podemos escribir la ecuación de onda para la componente eléctrica del

campo:

$$\nabla^2 E = \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 E}{\partial t^2}$$

El campo eléctrico puede expandirse en términos de monopolo, dipolo y órdenes más altos. La interacción más fuerte de la molécula y el fotón es aquella en que la componente eléctrica del campo electromagnético interactúa con el dipolo eléctrico de la molécula. Cuando la potencia del láser es muy alta, los órdenes más altos de la expansión del campo eléctrico deben ser tomados en cuenta.

La energía de interacción de un electrón en un átomo o una molécula con un campo láser, puede variar desde una pequeña fracción de la energía de interacción en el átomo o la molécula solos, hasta varias veces esa energía. A partir de eso, las teorías varían desde la simple teoría de perturbaciones en la interacción campo láser-electrón, hasta aquellas en las que se deben utilizar todos los órdenes. Para medir el tamaño de la interacción, una buena unidad puede ser el campo en el átomo de hidrógeno. Definimos:

$$E_0 = \frac{e}{a_0^2} \cong 51.4 \times 10^8 \text{ V/cm}^2$$

Con e la carga del electrón y a_0 el radio de Bohr, siendo ésta la magnitud del campo eléctrico que siente un electrón en el núcleo del átomo de hidrógeno. A partir de esta unidad se puede construir una unidad de intensidad:

$$I_0 = cE_0^2/8\pi \cong 3.52 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2$$

Por tanto si estimamos la interacción láser-molécula ó láser-átomo como:

$$eE\langle r \rangle \cong eEa_0 = Ht(I/I_0)^{1/2}$$

Con $Ht = 27.2 \text{ eV}$ un Hartree e I la intensidad del láser. Para intensidades de luz láser débiles, la interacción será mucho menor que la energía de ligazón del electrón con un núcleo, pero para láseres con una densidad de potencia del orden de $I > 10^{16} \text{ W/cm}^2$ la energía del láser es mayor que la de ligazón y ocurrirán diferentes cosas en ambos regímenes.

Cuando ocurre el caso en que el campo del láser es muy grande en comparación con el campo de ligazón, sucede que la molécula se distorsiona cuando está dentro del campo y aparecen estados "dressed" o disfrazados.

La energía en nuestro experimento, es de 450 mJ y 220 mJ. Pensando en un radio óptimo de enfoque de $r = 10^{-6}$ m, tendríamos, un área de $\pi r^2 \simeq 3 \times 10^{-12} \text{m}^2$. Por tanto la densidad de potencia un periodo de 5 ns es de $\sim 9 \times 10^{15} \text{W/cm}^2$. Ya hemos dicho que para esto se requiere una potencia del láser óptima y un enfoque perfecto; sin embargo se puede ver que estamos cerca del límite del régimen de distorsión del láser sobre la molécula.

A partir de esta precisión podemos describir como actúa un fotón sobre una molécula. Comenzaremos con el caso más sencillo de la interacción fotónica para ver cómo sucede la interacción: Tratamos el caso de transiciones entre estados por la absorción de un solo fotón, donde se hace uso de la teoría de perturbaciones en primer orden. Después de esto se tratará el caso más complicado y que nos ocupa de, interacciones multifotónicas.

3.2 Interacción fotónica.

En el régimen de un láser con potencia media, es posible aplicar la teoría de perturbaciones para obtener el comportamiento de la molécula en el campo láser.

Se comienza con la ecuación de Schrödinger para describir la evolución de la función de onda molecular sin perturbaciones que escribiremos como $\mathcal{F}(q, Q, t)$.

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H_{mol}(q, Q) \right] \mathcal{F}(q, Q, t) = 0$$

donde el Hamiltoniano H_{mol} contiene todos los grados de libertad referidos en el capítulo pasado, con q los grados de libertad de los electrones y Q los de los núcleos. Este Hamiltoniano es independiente del tiempo, así que podemos escribir la función de onda como:

$$\mathcal{F}(q, Q, t) = e^{-iEt/\hbar} F(q, Q)$$

En donde $F(q, Q)$ resuelve la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$[H_{mol}(q, Q) - E] F(q, Q) = 0$$

En este momento consideramos al espectro de energías de H_{mol} como discreto y normalizable.

Las funciones $F_\alpha(q, Q)$ son ortogonales.

$$\langle F_\alpha | F_{\alpha'} \rangle = \delta_{\alpha\alpha'}$$

y cumplen con la relación de cerradura

$$\sum_\alpha |F_\alpha\rangle \langle F_\alpha| = \sum_\alpha F_\alpha(q, Q) F_\alpha^*(q', Q') = \delta(q - q') \delta(Q - Q')$$

Por tanto los estados F_α forman una base para cualquier estado en la molécula. Cuando se establece el campo láser en el tiempo $t = 0$ tenemos un hamiltoniano total.

$$H_{tot}(t) = H_{mol} + h(t)$$

donde la perturbación $h(t)$ es la interacción dependiente del tiempo del campo electromagnético láser con la molécula. La perturbación induce transiciones entre los estados $|F_\alpha\rangle$ de la molécula.

Para resolver el nuevo hamiltoniano con la perturbación escribimos la función de onda general como una combinación lineal de la base de eigenfunciones.

$$\mathcal{F}(q, Q, t) = \sum_\alpha a_\alpha(t) F_\alpha(q, Q) e^{iE_\alpha t/\hbar}$$

Con los coeficientes $a_\alpha(t)$ dependientes del tiempo y $\sum_\alpha |a_\alpha(t)|^2 = 1$. Para encontrar los coeficientes de la nueva función de onda con la perturbación se introduce esta función en la ecuación de Schrödinger y se hace respectivamente la proyección sobre los diferentes $|F_\alpha\rangle$ para obtener un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas para los coeficientes $a_\alpha(t)$.

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_\alpha(t) = \sum_{\alpha'} h_{\alpha\alpha'}(t) a_{\alpha'}(t) e^{i\omega_{\alpha\alpha'} t}$$

donde los elementos de matriz dependientes del tiempo del operador perturbación

$$h_{\alpha\alpha'}(t) = \langle F_\alpha | h(t) | F_{\alpha'} \rangle$$

acoplan a los estados $|F_\alpha\rangle$ con otros estados $|F_{\alpha'}\rangle$. Se define una frecuencia de transición

$$\omega_{\alpha\alpha'} = (E_\alpha - E_{\alpha'})/\hbar$$

El conjunto de ecuaciones para los coeficientes $a_\alpha(t)$ describe la evolución de los sistemas moleculares en todo momento bajo la perturbación del láser. Dependiendo del problema, podemos hacer $a_1(t) = 1$ y $a_{\alpha \neq 1}(t) = 0$ para describir un sistema donde la molécula está en un estado específico antes de comenzar la perturbación aunque, se puede tener otro tipo de condiciones iniciales cuando ocurre la perturbación y varios coeficientes que son diferentes de cero. Cuando la perturbación cesa, los coeficientes $a_\alpha(t)$ se vuelven constantes. En realidad el proceso de encendido y apagado, requiere un formalismo más exigente, como puede encontrarse en capítulo 1 de Mittleman [8].

La perturbación está dada por $h(t) = d \cdot E_0 \cos \omega t$ donde d es el operador de dipolo de la molécula y E_0 el vector de campo eléctrico.

Las contribuciones de ordenes más altos del desarrollo multipolar son menos importantes, en especial cuando la intensidad del campo es pequeña. Hacemos la sustitución en el elemento de matriz para obtener:

$$h_{\alpha\alpha'}(t) = d_{\alpha\alpha'} \cos \omega t$$

Donde se redefinen los elementos de matriz.

$$d_{\alpha\alpha'} = \langle F_\alpha | E_0 \cdot d | F_{\alpha'} \rangle = E_0 \langle F_\alpha | e \cdot d | F_{\alpha'} \rangle$$

con e el vector de polarización del campo. Usando esta nueva notación se escribe la ecuación diferencial para $a_\alpha(t)$ como:

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_\alpha(t) = \sum_{\alpha'} d_{\alpha\alpha'}(t) a_{\alpha'}(t) \cos(\omega t) e^{i\omega_{\alpha\alpha'} t}$$

Bajo la suposición de que los elementos de acoplamiento $d_{\alpha\alpha'}$ son muy pequeños, la ecuación anterior se puede resolver por teoría de

perturbación de primer orden: el coeficiente $a_{\alpha'}(t)$ del lado derecho de la ecuación se reemplaza por su valor inicial en $t = 0$. La evolución de cada estado final ($f \neq i$) está gobernada por la ecuación desacoplada.

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_f(t) = d_{fi}(t) \cos(\omega t) e^{i\omega_{fi}t}$$

Con esa aproximación se asume explícitamente que las probabilidades $|a_{\alpha}|^2$ no cambian significativamente mientras se enciende el láser, es decir $|a_i(t)|^2 \approx 1$ y $\sum_{f \neq i} |a_f(t)|^2 \ll 1$. Bajo esta restricción cada estado molecular final $|F_f\rangle$ está solamente acoplado a el estado inicial $|F_i\rangle$. La ecuación diferencial se puede integrar para encontrar la solución de la forma:

$$a_f(t) = \frac{d_{fi}}{2\hbar} \left[\frac{1 - e^{i(\omega_{fi} + \omega)t}}{\omega_{fi} + \omega} + \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{\omega_{fi} - \omega} \right]$$

Para la absorción ($\omega_{fi} > 0$) el primer término es mucho más pequeño que el segundo y se desprecia (aproximación de la onda rotante). Para la emisión estimulada ($\omega_{fi} < 0$) se tiene lo contrario. Con esta aproximación dependiente del tiempo, la probabilidad de transición de $|F_i\rangle$ a un estado final $|F_f\rangle$ bajo la influencia de el haz de fotones con frecuencia ω está dada por:

$$P_{fi}(t) = |a_f(t)|^2 = \left(\frac{d_{fi}}{\hbar} \right)^2 \frac{\sin^2[(\omega_{fi} - \omega)t/2]}{(\omega_{fi} - \omega)^2}$$

Esta última ecuación es una función complicada dependiente del tiempo, la frecuencia ω y la frecuencia de transición ω_{fi} . Apenas se enciende la perturbación del campo láser, todos los estados moleculares se pueblan. Sin embargo, mientras el campo eléctrico continúa actuando sobre la molécula con frecuencia constante ω , sólo las transiciones con $\omega_{fi} \approx \omega$ prevalecen, mientras que las probabilidades de transición no resonantes son despreciables. La excitación de una molécula por el campo láser se puede representar como la excitación de un oscilador por una perturbación periódica con frecuencia constante.

Utilizando la siguiente igualdad

$$\delta(\omega_{fi} - \omega) = \frac{2}{\pi} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2[(\omega_{fi} - \omega)t/2]}{(\omega_{fi} - \omega)^2 t}$$

se puede escribir la probabilidad de transición como:

$$P_{fi}(t) = \frac{\pi}{2} \left(\frac{d_{fi}}{\hbar} \right)^2 t \delta(\omega_{fi} - \omega)$$

La probabilidad es una función lineal del tiempo, así que podemos definir una tasa constante de transición, la probabilidad de transición por unidad de tiempo:

$$k_{fi} = \frac{d}{dt} P_{fi} = \frac{\pi}{2} \left(\frac{d_{fi}}{\hbar} \right)^2 \delta(\omega_{fi} - \omega)$$

Es importante volver a mencionar las condiciones en las que es válido este enfoque: Se debe utilizar una densidad de potencia menor que la unidad definida I_0 para poder utilizar la teoría de perturbaciones en primer orden. En segundo lugar el pulso debe ser lo suficientemente largo para que la molécula "identifique" la perturbación como periódica. En nuestro caso para $\lambda_1 = 532\text{nm}$, tenemos una frecuencia del orden de $\nu = 5.6 \times 10^{16}\text{Hz}$, lo que hace que en los 5ns de el pulso sucedan $\sim 3 \times 10^6$ oscilaciones.

3.2.1 Sección eficaz

El parámetro experimental que se asocia a casi todos los procesos atómicos y moleculares es la sección eficaz. Esta es una medida de la probabilidad de que suceda un fenómeno dado y se representa en este caso como $\sigma(\omega)$.

Supongamos que un haz de luz láser se propaga en la dirección z y atraviesa una nube de gas con densidad uniforme. El volumen del gas es V y el número total de partículas en el volumen es N . Se asume una fuente láser monocromática con $\omega = \omega_{fi}$. Consideramos una sección del gas con área A y ancho dz suficientemente delgada para que la intensidad I (energía por unidad de área por unidad de tiempo) y la densidad de energía W son constantes en toda la sección. La energía del haz en esta sección es $S = AdzW$, como resultado de la transición entre estados $|F_i\rangle$ a $|F_f\rangle$, ésta decrece por la cantidad.

$$dS = -N \frac{Adz}{V} \hbar \omega_{fi} k_{fi} dt$$

O bien

$$dS = Adz dW$$

Dentro de un intervalo dt , puesto que cada transición ocupa $\hbar\omega_{fi}$ de energía. La cantidad $N \frac{Adz}{V}$ es la cantidad de moléculas en la sección. De esta manera obtenemos que

$$dW = -\omega_{fi}\delta(\omega_{fi} - \omega)dt \frac{\pi N E_0^2}{2\hbar V} |\langle F_f | e \cdot d | F_i \rangle|^2$$

donde e es el vector de polarización de campo eléctrico y E_0 la magnitud del campo. Utilizamos ahora la relación entre energía y campo: $E_0^2 = 2W/\epsilon_0$ con ϵ_0 la permitividad del vacío para escribir.

$$\frac{dW}{dt} = -\omega_{fi}\delta(\omega_{fi} - \omega) \frac{\pi N W}{\hbar\epsilon_0 V} |\langle F_f | e \cdot d | F_i \rangle|^2$$

La intensidad del láser I y la densidad de energía W están relacionados por $dW/dt = dI/dz$ y $W = I/c$, con esto se puede escribir.

$$\frac{dI}{dz} = -\rho\sigma(\omega)I$$

Con $\rho = N/V$ la densidad de partículas y finalmente la sección eficaz para este proceso queda definida como:

$$\sigma(\omega) \equiv \frac{\pi}{\hbar\epsilon_0 c} \omega_{fi}\delta(\omega_{fi} - \omega) |\langle F_f | e \cdot d | F_i \rangle|^2$$

Esta sección eficaz tiene unidades de área.

3.2.2 Aproximación de Born-Oppenheimer

En el capítulo anterior ya hemos visto como funciona esta aproximación que separa los movimientos nucleares y electrónicos en el hamiltoniano de la molécula. La manera en que se acoplan los distintos estados de la molécula por la interacción láser, también utiliza la aproximación. Dentro de la aproximación las funciones moleculares se escriben como:

$$F_{kl}(q, Q) = \Phi_{kl}^{nu}(Q)\Psi_k^{el}(q, Q)$$

Con una función electrónica y otra nuclear. El índice k en la función electrónica $\Psi_k^{el}(q, Q)$ representa la solución k de la ecuación de Schrödinger. Y la función $\Phi_{kl}^{nu}(Q)$ son las soluciones de la ecuación de Schrödinger nuclear para un estado electrónico particular con energía E_{kl} . El índice l se refiere a los números cuánticos de las vibraciones y rotaciones de los núcleos para cada función nuclear. Por tanto la sección eficaz de transición entre un estado inicial $|F_{k_i l_i}\rangle$ a un estado final $|F_{k_f l_f}\rangle$ por un fotón está dada por:

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{\hbar \epsilon_0 c} \omega_{k_f l_f k_i l_i} \delta(\omega_{k_f l_f k_i l_i} - \omega) |\langle \Phi_{k_f l_f}^{nu}(Q) | e \cdot \mu_{k_f k_i}(Q) | \Phi_{k_i l_i}^{nu}(Q) \rangle|^2$$

Donde la integración se realiza sobre las coordenadas nucleares Q . La función del momento dipolar de transición se define como:

$$\mu_{k_f k_i}(Q) = \langle \Psi_k^{el}(q, Q) | d | \Psi_k^{el}(q, Q) \rangle$$

Donde la integración se realiza sobre las coordenadas electrónicas q , y la función μ es un vector.

El momento dipolar depende paramétricamente de Q las coordenadas nucleares. Su magnitud determina la probabilidad de las transiciones electrónicas $k_i \rightarrow k_f$. Si la simetría de la función electrónica hace que $\mu_{k_f k_i}$ sea cero, la transición se llama prohibida por dipolo. El cálculo de estos elementos es muy complicado y en la mayoría de las veces no existe. La transición entre estados por un fotón depende de la función electrónica y la función nuclear.

3.3 Fotodisociación

El siguiente paso a revisar son las transiciones entre estados ligados \rightarrow continuos, que son más complicadas porque se deben tratar de manera más cuidadosas las funciones del continuo. Estas funciones aparecen cuando la molécula se disocia. Si la función de onda de uno de uno o varios de los átomos de la molécula están muy lejanos de la molécula, entonces se habla de disociación.

3.3.1 Canales de disociación

Existe un umbral de disociación definido. Si el fotón o fotones excita estados con energía por encima de este umbral, el espectro de absorción se convierte en una función continua de la energía $E_f = E_i + \hbar\omega$. La diferencia entre transiciones entre estados ligados y transiciones entre estados ligados-continuos son las siguientes:

- Para las funciones de onda nucleares del continuo, se aproximan asintóticamente a ondas planas. Es decir se comportan como partículas libres porque no están localizadas como en los caso de estados ligados.
- Por cada energía final $E_f = E_i + \hbar\omega$ hay diversos canales de disociación, que son soluciones degeneradas, es decir funciones que tienen la misma energía. Se distinguen por sus diferentes comportamientos asintóticos.

El ejemplo más sencillo ocurre en la disociación de una molécula triatómica que se disocia en una molécula diatómica y unátomo, el sistema está caracterizado por dos distancia (r, R) con R la coordenada entre el centro de masa de la molécula y el átomo restante y r la distancia entre las componentes de la molécula diatómica.

En el límite de de distancias muy grandes el sistema se desacopla y el potencial de interacción entre el átomo y la molécula diatómica se hace cero. Esto se expresa de la siguiente forma.

$$H_0(R, r) \equiv \lim_{R \rightarrow \infty} H(R, r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + h_{vib}(r)$$

Es decir que el movimiento translacional y el vibracional es independiente como se espera suceda en la disociación.

Por tanto la función de onda de la molécula en esta región asintótica es

$$\Psi_0^\pm(R, r, E, n) = \left(\frac{m}{\hbar k_n} \right)^{1/2} e^{\pm i k_n R} \psi_n(r)$$

Donde la función $\psi_n(r)$ es la eigenfunción del hamiltoniano vibracional $h_{vib}(r)$, las distintas soluciones se etiquetan con el índice n y tienen respectivamente energía ϵ_n . La otra parte de la función es una onda plana

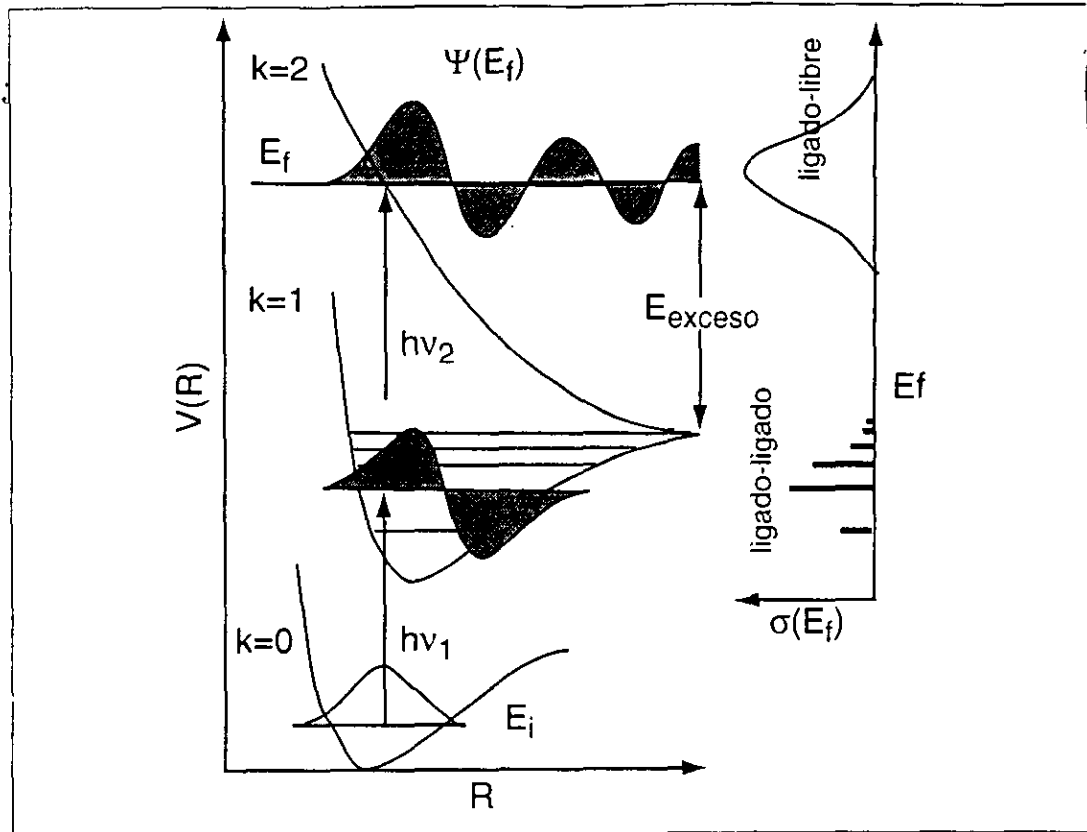


Figura 3.1: Esquema de la disociación molecular.

que representa el movimiento de translación libre sobre la cordenada R , con el signo \pm para diferenciar la dirección de el movimiento. Los números de onda, de esta onda plana están dados por:

$$k_n = \left[2m(E - \epsilon_n)/\hbar^2 \right]^{1/2}$$

La energía total del sistema es por tanto

$$E = \hbar^2 k_n^2 / 2m + \epsilon_0$$

Existe un límite n_{max} de estados posibles de vibración permitidos por consideraciones energéticas, se llaman canales abiertos de disociación. El número de canales abiertos de disociación está dado por $N = n_{max} + 1$. Las distintas funciones $\Psi_0^\pm(R, r, E, n)$ son ortogonales con , tal que $s, s' = \pm$.

$$\langle \Psi_0^s(R, r, E, n) | \Psi_0^{s'}(R, r, E', n') \rangle = 2\pi \delta_{ss'} \delta(E - E')$$

Y satisfacen la relación de cerradura.

$$\int dE \sum_{n=0}^{n_{max}} |\Psi_0^s(R, r, E, n) \langle \Psi_0^{s'}(R, r, E', n') | = 2\pi \hbar \delta(R - R') \delta(r - r')$$

Por tanto constituyen una base para las funciones de onda en el límite asintótico y entonces, cualquier función tiene la forma general.

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \Psi_0^\pm(R, r, E) = \sum_{n=0}^{n=n_{\max}} \left[A_n^+ \Psi_0^+(R, r, E, n) + A_n^- \Psi_0^-(R, r, E, n) \right]$$

En principio, las soluciones son tantas como coeficientes distintos A_n^\pm existen. Pero se definen N soluciones particulares de la siguiente manera.

$$\begin{aligned} \lim_{R \rightarrow \infty} \Psi(R, r, E, n) &= \Psi_n^+ + \sum_{n'=0}^{n_{\max}} \Psi_{n'}^- \\ &= \Psi_0^+(R, r, E, n) + \sum_{n'=0}^{n_{\max}} S_{nn'}^* \Psi_0^-(R, r, E, n') \end{aligned}$$

El término $S_{nn'}$ es el elemento de la matriz de dispersión. El primer término es una onda plana que se aleja en el canal de vibración n , y el segundo término es la suma de las ondas que se acercan en todos los canales de vibración.

En contraste con la forma general, donde los coeficientes son arbitrarios, los elementos de la matriz de dispersión están definidos únicamente por las condiciones a la frontera. La manera de elegir las condiciones a la frontera es considerando la corriente de probabilidad J , que se define para una función $\phi(R)$ como:

$$J = \frac{\hbar}{m} \Re \left[\frac{1}{i} \phi^* \frac{d}{dR} \phi \right]$$

Donde $\Re[]$ significa la parte real del bracket. A partir de esta ecuación se puede calcular, para valores grandes de R la corriente de probabilidad que se aleja en el canal vibracional n en la función Ψ_n^+ y la probabilidad que se acerca en el canal n' para obtener por medio de la expresión anterior

$$J_n^+ = 1, \quad J_{n'}^- = -|S_{nn'}^*|^2$$

Donde el índice $+, -$ indican corriente de salida y de entrada. Como se debe cumplir que la corriente de probabilidad total es siempre cero, eso impone condiciones sobre la matriz de dispersión.

$$\sum_{n'=0}^{n_{\max}} |S_{nn'}|^2 = 1$$

Las soluciones en cada canal $\Psi(R, r, E, n)$ son soluciones de la ecuación completa de Schrödinger en la región asintótica donde el potencial de interacción es cero, estas representan estados continuos con un flujo de entrada en todos los canales vibracionales n' y un flujo de salida con solo un canal vibracional n .

Para una energía dada E , se define un conjunto de N canales abiertos $\{\Psi(R, r, E, n), n = 0, 1, 2 \dots n_{max}\}$. Estas funciones de onda forman una base ortogonal de la parte continua de el espacio de Hilbert para el hamiltoniano nuclear $H(R, r)$ y cualquier función continua puede expandirse en esta base de canales específicos de salida se lellama a estas *funciones de onda parciales de disociación*.

La sección eficaz parcial para absorber un fotón y producir el fragmento diatómico en un canal vibracional n es prporcional a el módulo cuadrado de el translope de estas funciones continuas con la función de onda nuclear en el estado base electrónico. Puesto que la función de onda ligada de la molécula original está confinada, sólo una pequeña parte de la función continua se toma en la integral de translope. La elección de las funciones de onda de dispersión adecuada para la descripción de colisión completa $A + BC(n) \rightarrow A + BC(n')$ está definida de tal manera que las corrientes de probabilidad de salida y de entrada son:

$$J_{n'}^- = -1, J_n^+ = |S_{n'n}|^2$$

Con los índices $-, +$ indicando corriente de salida y de entrada respectivamente. Las funciones de onda de dispersión representan estados con un flujo de entrada en un canal particular n' y un flujo de salida en todos los canales vibracionales n . La probabilidad de transición de el canal inicial n' a el canal final n está dada por $|S_{n'n}|^2$.

3.3.2 Sección eficaz de fotodisociación.

Con la definición que hemos hecho de las funciones de onda parciales de disociación, podemos derivar la sección eficaz de la misma manera que se hizo para las transiciones entre estados ligados.

Escribimos la función total de la molécula como una combinación lineal $\mathcal{F}(t)$ incluyendo los grados de libertad nucleares (Q) y las coor-

denadas electrónicas (q), de esta manera escribimos la función como:

$$\mathcal{F}(t) = a_i(t)\Phi_i(Q, E_i)\Psi_i(q, Q)e^{-iE_it/\hbar} + \int dE_f \sum_{n=0}^{n_{max}} a_f(t, E_f, n)\Phi_f(Q, E_f, n)\Psi_i(q, Q)e^{-iE_ft/\hbar}$$

El primer término es el estado inicial antes de que se encienda el láser y el segundo término representa la función total en el estado electrónico superior. La condición inicial para los coeficientes dependientes del tiempo son $a_i(0) = 1$ y $a_f(0, E_f, n) = 0$ para todas las energías y todos los canales vibracionales n . La suma sobre α en la ecuación (referencia) se sustituye por la integración sobre E_f y la suma sobre n . La integral sobre E_f refleja el hecho de que el espectro en el estado electrónico superior es continuo y la suma sobre n toma en cuenta la degeneración de las funciones de onda continuas.

Puesto que todos los estados degenerados finales están gobernados por la misma fase $e^{-iE_ft/\hbar}$ el campo electromagnético excita a todos los estados con la misma energía final E_f pero diferentes canales vibracionales de salida. Esto debe ser tomado en cuenta en la transferencia de energía dS de el campo electromagnético a la molécula al sumar sobre todos los posibles n . Por tanto la sección eficaz es:

$$\sigma_{tot}(\omega) = \sum_n \sigma(\omega, n)$$

con la sección eficaz parcial de fotodisociación definida como

$$\sigma(\omega, n) = \frac{\rho\pi}{\hbar\epsilon_0 c} \omega_{fi} \delta(\omega_{fi} - \omega) |\langle \Phi_f(E_f, n) | \mu_{fi}^{(e)} | \Phi_i(E_i) \rangle|^2$$

$\mu_{fi}^{(e)}$ es la componente del dipolo de transición en la dirección del campo eléctrico. El factor que aparece en esta ecuación $\rho = (2\pi\hbar)^{-1}$ tiene que ver con la normalización de las funciones de onda continuas. Puesto que E_f es una variable continua, no tiene significado considerar la probabilidad de excitar un estado con una energía única E_f , por lo tanto se realiza la integración sobre un intervalo dE_f lo suficientemente pequeño para que la sección eficaz no cambie. De esto se obtiene

$$\sigma(\omega, n) = \mathcal{C} E_{foton} |t(E_f, n)|^2$$

Con $\mathcal{C} = \rho\pi/\hbar\epsilon_0 c$ constante y

$$t(E_f, n) = \langle \Phi_f(E_f, n) | \mu_{fi}^{(e)} | \Phi_i(E_i) \rangle$$

es la amplitud parcial de fotodisociación.

3.4 Reacciones fotónicas

Las secciones anteriores hacen una descripción cuántica de los procesos de disociación y de transiciones de estado. Sin embargo existe otro enfoque para observar éstos fenómenos, utilizando el comportamiento macroscópico de las moléculas.

El concepto de reacción es el concepto más importante en esta sección. De acuerdo a la tradición, los químicos utilizan este esquema para describir los diferentes procesos moleculares.

Para que una reacción se lleve a cabo, debe existir una coordenada de reacción. Una coordenada de reacción es un conjunto de posiciones nucleares cambiantes que lleva a la descomposición de la molécula. Un ejemplo simple sería la separación reativa de dos núcleos de la molécula.

Dado un potencial de energía de la molécula, el punto de equilibrio es el punto mínimo. Si en una superficie de potencial existen varios puntos mínimos estos puntos corresponden a los varios productos de reacción que esa molécula puede formar.

Comunmente el mínimo existe en largos valles que se extienden al infinito. Esto es porque los átomos se encuentran separados y el incrementar las distancias no afecta a la energía. Es decir que si la distancia internuclear es tan grande, los átomos no sienten ya el campo eléctrico de los demás átomos y se dice que la molécula se disocia.

Hasta aquí los conceptos de reacción de disociación son los mismos que en la concepción cuántica. Pero la manera de interpretar el paso de la molécula hacia los estados disociativos varía considerablemente.

Los mecanismos de reacción está relacionado con la descripción de como los núcleos pasan de un valle a otro más rápidamente.

De acuerdo a la figura 3.2, dos valles (dos mínimos) están separados por un paso de montaña. El lugar más alto del paso es llamado "saddle point" o punto silla. Una colección de núcleos cerca de este punto es llamado un complejo activado. El complejo activado se dice estar en un estado de transición.

El punto silla usualmente tiene una energía más alta que las paredes del valle. Esta diferencia de energía es la barrera que se debe pasar para llevar a cabo la reacción. El complejo activado debe tener al menos esta energía para pasar al otro lado.

Un proceso en el cual la molécula pasa por el punto silla, se llama

una reacción elemental. Puesto que la probabilidad de reacción es una función lineal del tiempo se puede definir una tasa constante de reacción. Tres factores determinan la tasa de reacción.

1. El alto de la barrera de energía
2. La probabilidad o entropía del complejo activado.
3. Los efectos dinámicos.

Experimentalmente, la tasa de de reacción está caracterizada por una constante k que obedece la ley de Arrhenius.

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

El factor de frecuencia A está dado por los factores 1 y 3, y la energía de activación de Arrhenius E_a está relacionada con la barrera energética.

Se habla de una reacción molecular pensando una población de moléculas, que entra en equilibrio estadístico con una población de moléculas ya disociadas. Este equilibrio define la constante de reacción k y en este caso, los fotones que reciben las moléculas son los encargados de proporcionar la energía para formar complejos activados que se disociarán si absorben una energía mayor que la barrera energética.

Este concepto de la reacción está muy relacionada con el desarrollo histórico del estudio de las moléculas. Es de cierta forma una manera de resumir la información cuántica del sistema que gobierna el proceso.

Es importante mencionar estos mecanismos ya que se utilizaran en el modelo de disociación del capítulo 5.

Bibliografía

- [1] Gerhard Herzberg *Molecular spectra and molecular structure Vol. II. Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules* Ed. D. Van Nostrand Company (1966)
- [2] Luis de la Peña *Introducción a la mecánica cuántica* Ed. Fondo de Cultura Económica (1991)
- [3] Peter F. Bernath *Spectra of atoms and molecules* Ed. Oxford University Press (1995)
- [4] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley *Introduction to infrared and Raman spectroscopy* Ed. Academic Press (1990)
- [5] R.T. Morrison, R.N. Boyd *Química Inorgánica* Ed. Addison-Wesley iberoamericana (1990)
- [6] A. Gilbert, J. Baggott *Essential of molecular Photochemistry* Ed. CRC Press (1991)
- [7] Reinhard Schinke *Photodissociation Dynamics* Ed. Cambridge University Press (1993)
- [8] Marvin H. Mittleman *Introduction to the teory of Laser-Atom Interactions* Ed. Plenum Press (1993)

Capítulo 4

Aparato Experimental

4.1 Introducción

En este capítulo se hace una descripción del sistema experimental utilizado. Revisaremos la manera en que funcionan cada uno de los componentes del aparato experimental al tiempo que se explica como funciona el experimento en conjunto.

El objetivo central del experimento es obtener información sobre la fotoionización y fotodisociación al hacer interaccionar los fotones con las moléculas. Para esto se debe controlar el mayor número de variables que intervienen en el experimento. Por un lado la fuente láser garantiza la coherencia de la radiación electromagnética, es decir, que existe un grupo muy grande de fotones con las mismas características. Por otro lado, la muestra de gas es enfriada por medio de una expansión adiabática para garantizar que existe una gran cantidad de moléculas en el estado base.

Después de la interacción, los fragmentos producidos por la fotodisociación son detectados e identificados de acuerdo a su cociente masa y carga m/q . El sistema de detección consiste de un tubo de tiempo de vuelo, conocido por sus siglas en inglés TOFT. Este aparato experimental es un espectrometro de masas y es utilizado en muchos laboratorios. Las especificaciones de nuestro sistema en particular se describen a lo largo de este capítulo y se mencionan los arreglos que implementamos para obtener los resultados que presntamos en las con-

clusiones. En la figura 1 se presenta el esquema general del arreglo experimental.

4.1.1 Esquema general

A continuación se presenta un esquema general del arreglo experimental para después analizar en detalle cada una de las partes del arreglo.

El proceso físico que investigamos: La ionización y fragmentación del benceno suceden de manera controlada en la cámara de interacción.

La cámara de interacción se encuentra al vacío, a una presión base de alrededor de 10^{-7} Torr, este vacío es suficiente para garantizar que nuestras observaciones concierne únicamente a la interacción de los fotones y la molécula del benceno.

Desde la parte superior de la cámara el gas de benceno es inyectado por medio de un jet a la zona de interacción, este haz molecular interseca en su camino con un haz colimado láser que entra lateralmente en la cámara y es perpendicular al haz de gas como lo muestra la figura 2. Es en este punto donde se produce la interacción.

El proceso sucede miles de veces y de él se obtiene una muestra estadística muy grande de los iones producidos en esta zona.

El haz láser proviene de la fuente sintonizable MOPO. Por medio de un sistema de conversión paramétrica esta fuente MOPO emite fotones con diferentes "colores", en una gran porción de el visible y del ultravioleta cercano. Esta fuente tiene intensidades y potencia altas, lo que significa una densidad fotónica muy alta en la zona de interacción. De esta manera los procesos de interés pueden ser detectados aún si la probabilidad de que ocurran es muy pequeña. Estas son las características más importantes de la fuente, más adelante se detallaran las mismas.

Una vez que se lleva a cabo el proceso, los nuevos iones producto de la interacción son acelerados por un potencial constante y arrojados a una zona libre de campo que es el tubo de vuelo.

El tubo de tiempo de vuelo, funciona en base a los siguientes principios: Una partícula puntual cargada en un campo eléctrico constante experimenta una fuerza constante:

$$F = ma = Eq$$

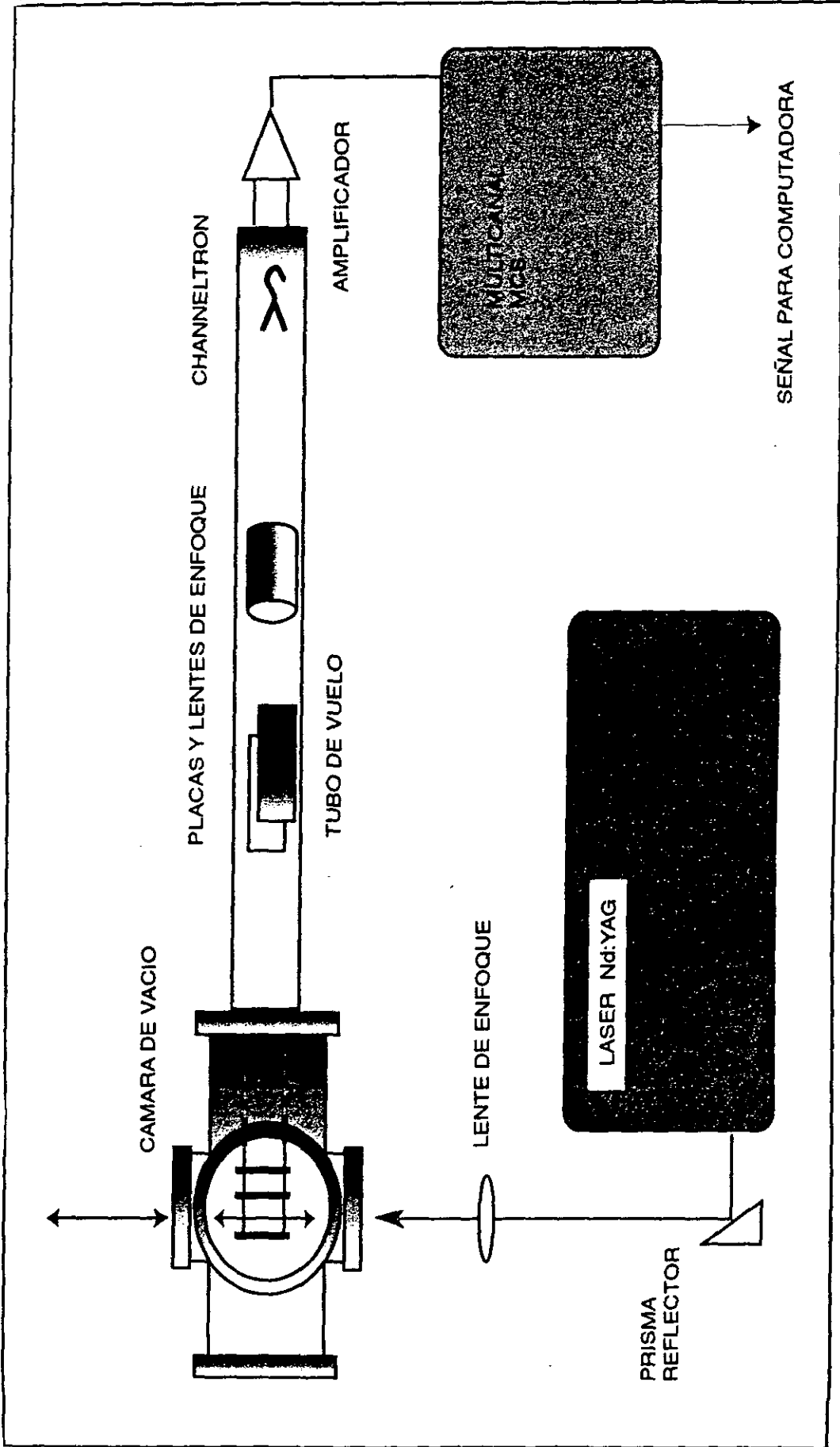


Figura 4.1: Aparato experimental. Se muestra esquemáticamente los distintos elementos del arreglo. Las líneas al centro de la cámara de interacción representan las placas de aceleración (sec.4.3.1). El jet molecular se encuentra sobre estas placas y no se presenta en este diagrama.

Con E el campo eléctrico y q su carga. La aceleración es proporcional a la relación carga masa.

$$a = E \left(\frac{q}{m} \right)$$

El tiempo que tarda en recorrer una partícula con carga q y masa m una distancia x_0 es, considerando una posición inicial y velocidad 0:

$$t = \left(\sqrt{\frac{2x_0 m}{E q}} \right)$$

El principio que utiliza nuestro experimento es el siguiente: Si tenemos dos partículas de masa m_1 y m_2 con carga q , el tiempo que les tomará llegar a una distancia x_0 es:

$$t_1 = A \left(\sqrt{\frac{m_1}{q}} \right)$$

$$t_2 = A \left(\sqrt{\frac{m_2}{q}} \right)$$

con $A = 2x_0/E$. La diferencia en tiempo de vuelo de cada partícula es una función del cociente m/q , esta diferencia la podemos medir e identificar de que partícula se trata por su cociente masa carga.

La energía cinética de todas las partículas es idéntica puesto que todas son aceleradas por el mismo potencial. A partir del tiempo de arribo al detector podemos calcular la velocidad con la que llega al detector.

Esto constituye el principio básico de la medición, sin embargo llevarlo a la práctica presenta nuevos problemas y detalles técnicos.

Al final de este tubo está un channeltron, un dispositivo para detectar cada uno de los iones que se describirá adelante. la señal que emite el channeltron es amplificada y procesada en un multicanal que

graba la información del arribo de los iones y muestra en tiempo real los resultados del experimento mediante una computadora.

Esto es de manera muy general como funciona el experimento. En este arreglo podemos agrupar en dos categorías a los distintos elementos del dispositivo experimental completo: Aquellos que se utilizan para llevar a cabo la interacción y aquellos que tienen como objetivo la detección de partículas cargadas producto de la interacción.

En la siguiente sección se describen los elementos que se utilizan para llevar a cabo la interacción.

4.2 Elementos para la interacción.

4.2.1 Fuente de haces moleculares.

La fuente de haces moleculares (conocida como jet molecular) es la encargada de inyectar el gas en la cámara de interacción, su primordial función es asegurar una muestra de gas con la mayoría de las moléculas de benceno estén en el estado base.

La importancia de este elemento tiene que ver con el análisis que se realizará sobre los datos experimentales.

De la fuente de haces moleculares se obtiene una muestra de gas "frio" por medio de una expansión adiabática. Con la expansión la temperatura total de la muestra del gas disminuye. El camino libre medio entre moléculas crece y la probabilidad de inducir estados excitados por colisiones disminuye y así se garantiza una gran población de moléculas en el estado base.

Si existe una temperatura alta del gas, habrá moléculas en muy diversos estados excitados, donde la absorción de fotones lleva a diferentes canales de ionización y fragmentación. Lo que nos interesa es controlar la población de estados vibracionales iniciales.

Otro problema que resuelve este inyector de haces moleculares tiene que ver con la detección de iones. Un embudo en la salida del inyector de haces moleculares llamado skimmer proporciona una distribución angosta de velocidades en la muestra del gas. De esta manera se reduce el error en la detección de iones provocado por la diferencia de velocidades iniciales de iones de la misma especie.

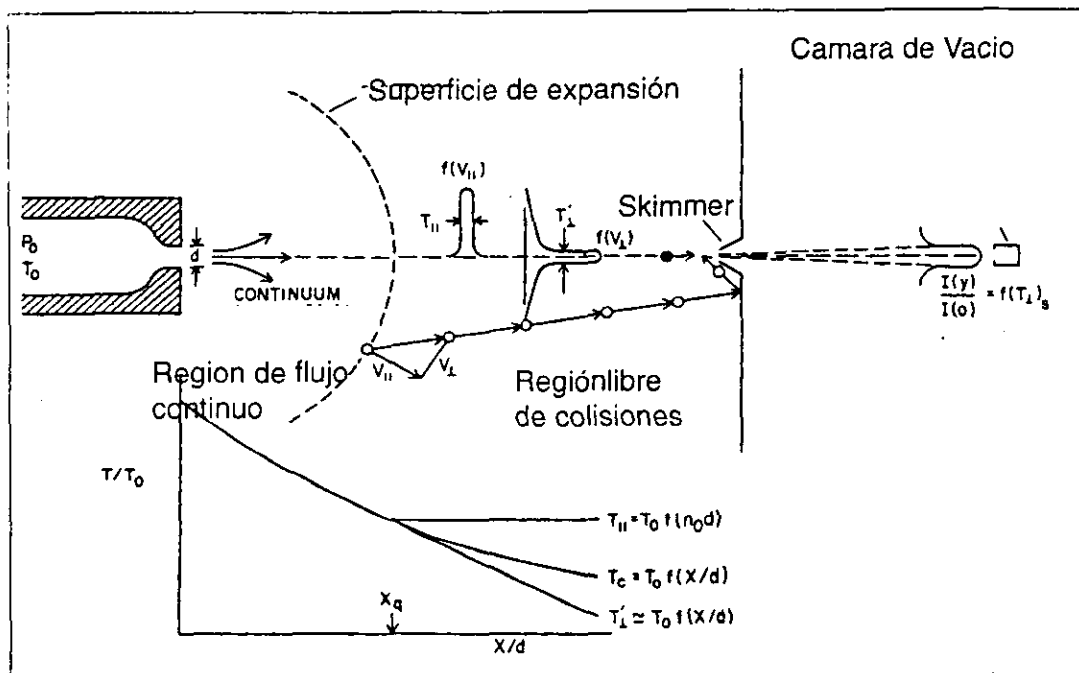


Figura 4.2: Fuente de haces moleculares. El láser y el haz molecular se intersectan en direcciones perpendiculares. Se muestra en la figura las distintas características del inyector de haces moleculares.

El inyector funciona de la siguiente manera: El gas de benceno se produce al evaporar una muestra líquida de benceno por presión de vapor. Este gas pasa por una manguera a la válvula de el inyector de haces moleculares. La válvula funciona por medio de pulsos electricos que la abren y cierran. La presión a la entrada de la válvula es alta respecto a la presión de vacio dentro de la cámara. Cuando se abre la válvula se produce una expansión adiabática del gas en la cámara: una onda expansiva se encarga de compensar la presión en el gas. En el centro de esta onda expansiva, la presión en el gas se reduce y las colisiones son menos probables.

Después de esta sección un embudo conocido como skimmer colima el haz. Puesto que sólo deja pasar la parte central del gas que se expande, es decir, la porción con componente transversal de velocidad mínima pasará y se evitará que la interacción con el láser, sea afectada por el efecto Doppler, ya que se garantiza que el láser y las moléculas viajen en direcciones aproximadamente ortogonales.

El haz molecular resultante es intenso, pero no compromete el sistema de vacío: La presión sube dos órdenes de magnitud y para éste experimento es adecuada.

El tiempo de apertura y cerrado de la válvula de entrada puede controlarse exteriormente. El sistema se pone en marcha por medio de un pulso TTL proveniente indirectamente del láser. Este pulso es útil cuando se realiza la sincronía de las distintas partes del experimento.

4.2.2 Cámara de vacío.

En la cámara de vacío se realiza la interacción entre el láser y el haz molecular, se requiere vacío en esta cámara para evitar que otros procesos influyan en la medición.

La presión base que logramos para las mediciones es de $\sim 10^{-7}$ Torr y cuando se utiliza el haz molecular, se reduce a $\sim 10^{-5}$ Torr. Este vacío se logra por medio de dos bombas de vacío turbomolecular VARIAN con velocidad media de bombeo de 450 l/s, que funcionan por medio de turbinas con rotores hechos de aleaciones especiales de aluminio y que giran con una frecuencia de 30KHz. Antes de estas bombas de alto vacío, se encuentra una bomba mecánica de diafragma ALCATEL con una pequeña bomba turbomolecular integrada que reduce la presión desde presión del aire hasta $\sim 10^{-3}$.

La cámara está construida con acero inoxidable ced. 316 que es no magnético. En su interior cabe un volumen aproximado de 50 l, por lo que el vacío tarda un poco en conseguirse. La presión es monitoreada constantemente en la cámara por un ion-gauge. Estos medidores son básicamente un diodo, consistente de un filamento incandescente que ioniza a su alrededor, por medio de una corriente se mide la cantidad de partículas a su alrededor. Este medidor se utiliza en la región de $10^{-5} - 10^{-8}$ Torr. Medidores termoelectrónicos tipo Pirani se utilizan de manera auxiliar en la región de 10^{-3} Torr.

4.2.3 Fuente Láser y arreglo óptico

Como se comentó en la introducción, las fuentes láser han sido las que han facilitado el desarrollo de este tipo de experimentos. La fuente con que se realizaron estos experimentos es una arma muy poderosa para

la investigación ya que cuenta con la posibilidad de sintonizar sobre un rango continuo de frecuencias (250 – 560 nm), con gran potencia (220 – 450mJ), sin perder la un ancho de banda muy delgado para cada frecuencia ($1.0 \text{ cm}^{-1} = .124 \text{ meV}$). Estas características la hace superior en muchos aspectos a las fuentes de luz habituales. El nombre de esta fuente es Nd:YAG-MOPO por sus siglas en inglés y su funcionamiento se detalla a continuación.

El sistema cuenta con dos partes: La primera es un láser Nd:YAG que bombea a la segunda, un oscilador paramétrico MOPO. El láser Nd:YAG, funciona como cualquier láser normal, el sistema activo es una barra de Neodimio dopada con granadina de aluminio-ytrio. Este elemento activo es ionizado tres veces y en esta configuración cuatro niveles son los encargados de generar la inversión de población que produce la luz coherente láser.

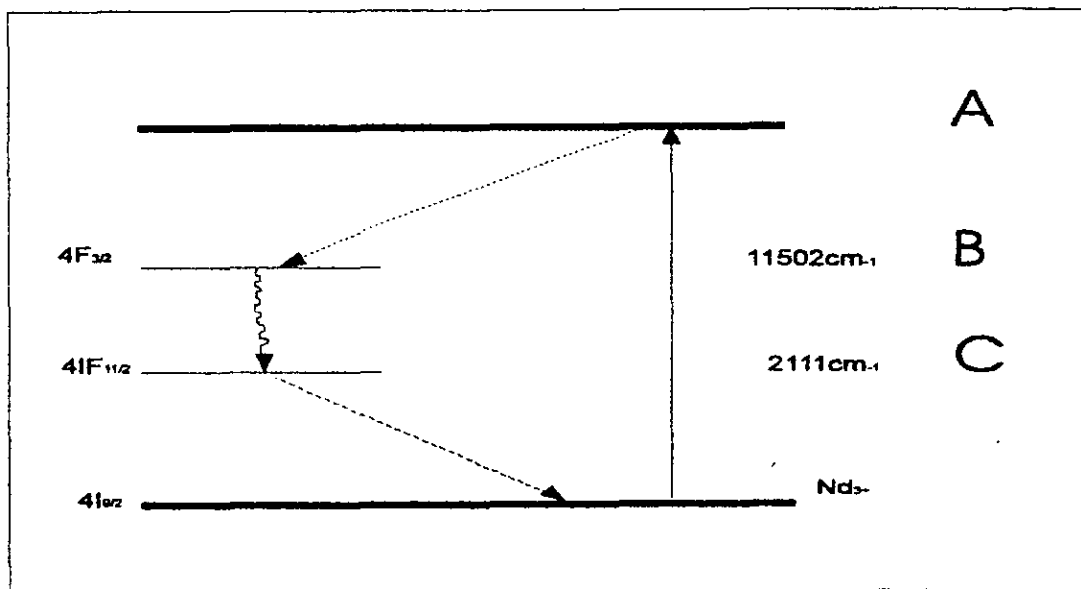


Figura 4.3: Niveles de energía que participan en la inversión de población que produce los fotones del láser.

El medio activo es bombeado de su estado base por medio de lámparas pulsadas que excitan las resonancias en el infrarrojo del neodimio. Los electrones excitados en el nivel A decaen a un estado más estable B ($(F_{3/2})$), la vida media de los electrones en este nivel es $\sim 230 \mu\text{s}$.

La transición más probable es la que lleva a los electrones al nivel C, ($(I_{11/2})$), es en este paso donde se produce la caída de la inversión de

población, este proceso emite un fotón en el infrarrojo con $\lambda = 1064\text{nm}$

La salida de este láser Nd:Yag tiene mucha potencia (i.e. la densidad fotónica es muy alta en cada disparo). Esto es gracias a un sistema llamado Q-Switch, que como su nombre lo indica almacena mucha energía del láser para entregarla en un instante muy corto de tiempo.

Después de la inversión de población los fotones quedan atrapados en la cavidad óptica que cuenta con dos espejos donde los fotones rebotan. Estos espejos reflejan luz polarizada en una dirección y dejan pasar la luz en la dirección ortogonal. El Q-Switch es un interruptor electroóptico: al aplicar alto voltaje a las celdas pockels, se cambian las características de retardo. El interruptor funciona de esta manera: Un polarizador lineal horizontal polariza la luz en la entrada de el sistema Q-switch, enseguida una placa de cuarto de onda la polariza circularmente, lo que permite emitir en un tiempo muy corto (8 ns), a todos los fotones almacenados durante dos pulsos consecutivos de las lámparas. La segunda parte, la

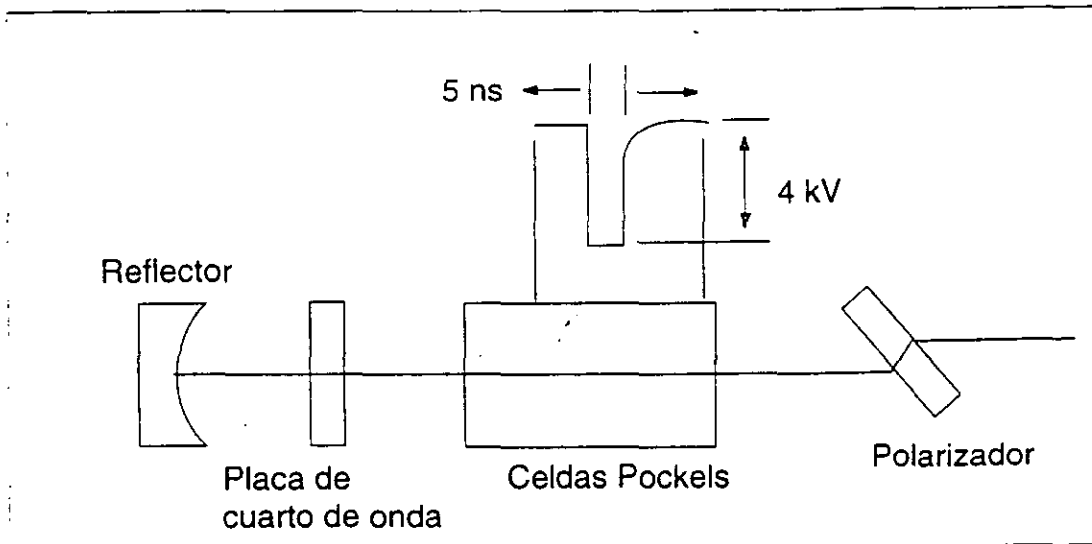


Figura 4.4: Sistema Q-Switch del láser Nd:Yag.

más importante del sistema es el oscilador paramétrico MOPO, que está constituido por dos elementos, el MO Oscilador Maestro y el PO Oscilador de Potencia.

El oscilador maestro MO se conoce también como una cavidad

de Littman, esta consta de un monocromador que es una rejilla de difracción donde incide el tercer armónico de la salida del láser Nd:Yag, un haz de $\lambda = 355\text{nm}$ que se llama haz de bombeo. Después el haz pasa a un cristal no lineal BBO (Borato Beta), el cual tiene la propiedad de dividir la frecuencia del haz incidente, para obtener dos haces, cuya suma de frecuencias es la del haz original. Al rotar el cristal en un eje perpendicular a el haz incidente, la frecuencia de cada uno de los haces resultantes cambia. Este proceso no lineal es la clave para contar con distintas frecuencias, la capacidad de "sintonizar" distintas frecuencias reside en la exactitud con que se realice la rotación del cristal para obtener distintas frecuencias.

El oscilador de potencia PO es el encargado de escalar la intensidad del haz. Este consiste de un resonador óptico inestable formado por espejos de reflexión selectiva. En este oscilador se aumenta la potencia de uno de los haces proporcionados por el oscilador maestro recombiniándolo con el haz de bombeo proveniente de el láser Nd:Yag.

El sistema MOPO tiene una intensidad de salida del orden de 50mJ para una intensidad de bombeo de 500mJ.

Por último, la sincronía necesaria para la condición simultanea para ajuste de fases entre el oscilador maestro y el de potencia lo realiza un mecanismo digital integrado al MOPO. Este láser cuenta con una interfase que permite variar la frecuencia del láser a voluntad, ya sea manualmente o por medio de una computadora. A continuación se presenta en una tabla los diferentes números que caracterizan a este sistema.

Ancho del pulso	5-8 ns
Diámetro del haz	< 10 mm
Divergencia del haz	< 100 mrad
Ancho de banda	$1.0 \text{ cm}^{-1} = .124 \text{ meV}$
Frecuencia de repetición	10 Hz
Long. de onda	Potencia
532 nm	450 mJ
355 nm	220 mJ

4.3 Elementos de Detección

A diferencia de la zona de interacción, los elementos de detección entran en juego después de que la interacción se lleva a cabo. Es en esta etapa donde se recaba la información acerca del proceso.

4.3.1 Tubo de Vuelo

El tubo de vuelo es la parte más importante en el proceso de medición. Como puede apreciarse en la figura, este sistema está formado por tres placas paralelas que aceleran a los iones producto de la interacción. Después de esta aceleración, vuelan en una región libre de campo donde viajan una distancia de un metro hasta el channeltron que los detecta.

Esta configuración de voltajes en el tubo de tiempo de vuelo, fue una idea de Willey y McLaren [?].

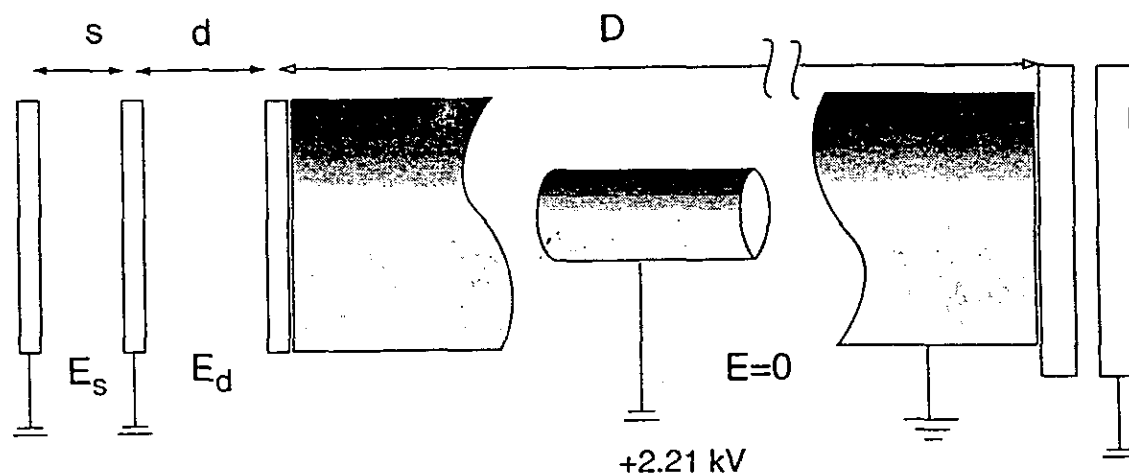


Figura 4.5: Configuración de voltajes y distancias entre elementos al interior de el tubo de tiempo de vuelo. La configuración está fue diseñada por de Willey y McLaren.

Los iones se producen en una región alrededor de la zona de inter-

acción. El campo E_s acelera a estos iones a través de la malla 2 donde son acelerados por E_d . Cuando los iones alcanzan la malla 3 entran en una región libre de campo de 1 metro de distancia hasta que llegan a el detector al final del tubo, donde son detectados por un multicanal.

El enfoque de el haz de iones se logra aplicando el voltaje correcto a la malla 1. Los iones cercanos a la malla 1 reciben más energía cuando salen por la malla 2 que los iones más alejados de la malla 1, estos se juntan en un punto llamado de enfoque, que es donde se coloca el detector.

Además de las placas. En la parte media del tubo de vuelo, una lente electromagnética comprime sobre el eje x a la nube de iones, para incrementar la efectividad de detección.

El tiempo de vuelo para un ion positivo con velocidad inicial U_0 en la posición inicial x , asumiendo un campo uniforme entre las placas es la suma de los tiempos que les toma en cada uno de los espacios:

$$t(U_0, x) = t_1 + t_2 + t_3$$

La expresión analítica para el tiempo en cada región es:

$$t_1 = \frac{\sqrt{2m}}{qE_s} \left[\sqrt{U_0 + qx E_s} \pm \sqrt{U_0} \right] \quad (4.1)$$

$$t_2 = \frac{2}{m} qE_d \left[\sqrt{U_0 + qx E_s + qd E_d} - \sqrt{U_0 + qx E_s} \right] \quad (4.2)$$

$$t_3 = D \sqrt{\frac{m}{2(U_0 + qx E_s + qd E_d)}} \quad (4.3)$$

El \pm en la primera expresión indica si el ion se acerca o se aleja respecto a la malla 1.

Una gráfica de $t(U_0, x)$ vs x con diferentes voltajes muestra el comportamiento de los iones en el tubo de vuelo.

Esta figura muestra que no se puede compensar totalmente la diferencia en tiempo de vuelo entre dos iones producidos en distintos lugares entre la malla uno y dos. La curva ideal sería una curva plana donde la diferencia para iones producidos en distintos lugares sea despreciable.

Restringiendo el ancho del pulso láser a una región cercana al máximo de la curva, la diferencia en tiempos de vuelo Δt puede hacerse lo suficiente pequeña para despreciarse.

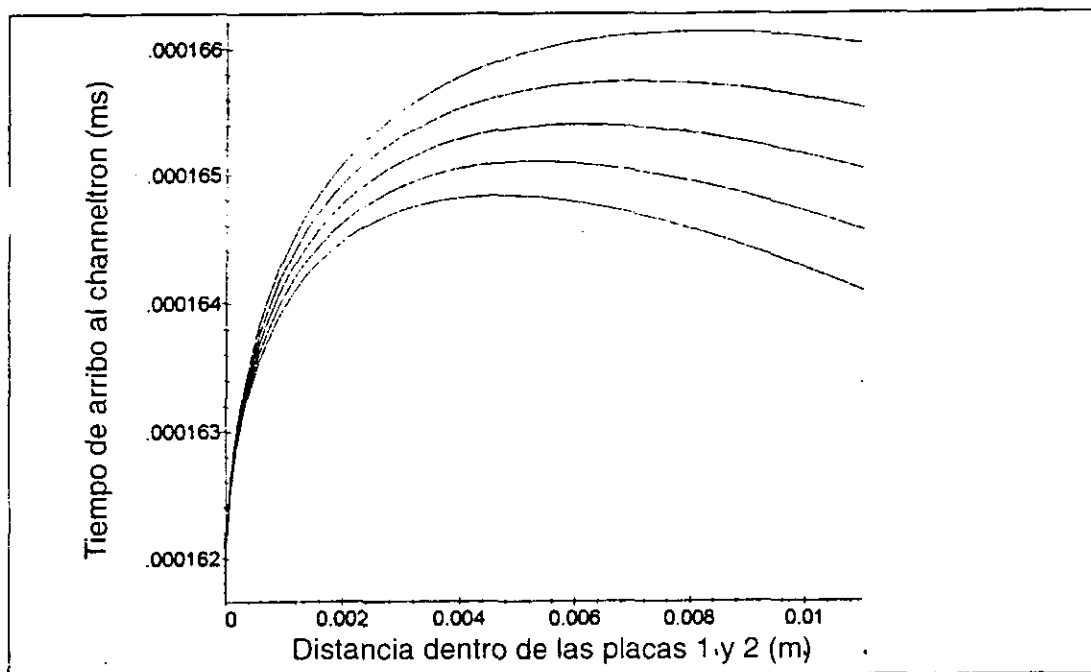


Figura 4.6: Curvas de tiempo de vuelo contra distancia entre la placa uno y dos para diferentes voltajes entre las placas. La configuración ideal es aquella en que la diferencia de tiempos sea mínima alrededor del máximo de la curva.

4.3.2 Calibración.

Se realizaron los cálculos para el arreglo final de voltajes por medio de un programa para matemáticas **Maple**, de donde se obtuvieron las gráficas presentadas. También se realizó una simulación del comportamiento de los iones en los campos eléctricos dentro del tubo de vuelo utilizando el software **SimIon**. A partir de estos datos pudimos hacer una aproximación muy buena de lo que sucede con los diferentes iones al interior del tubo de tiempo de vuelo. De acuerdo a un ajuste realizado sobre estos tiempos experimentales, una raíz cuadrada describe el comportamiento de los iones confirmando así los cálculos ab initio realizados anteriormente. Para ahorrar tiempo en el uso de expresiones largas, utilizamos este ajuste para obtener una constante que nos indica la masa del ión que observamos experimentalmente. Esta es una expresión simplificada de la expresión exacta, pero es más útil y reproduce de manera muy confiable el comportamiento general de la ex-

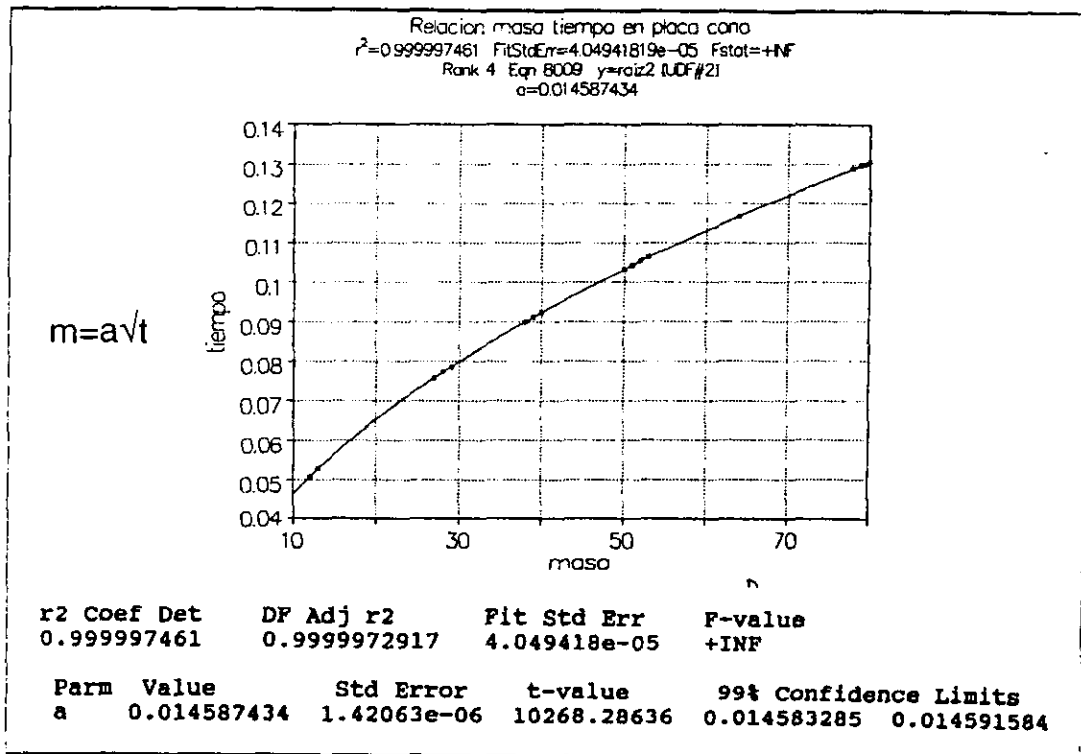


Figura 4.7: Tiempos de vuelo según la simulación en el programa Simlon. La curva que se ajusta es una raíz de m por a para conseguir un valor de a .

presión analítica. Como resultado de los cálculos y la disposición final de distancias entre placas y voltajes aplicados, se obtiene una resolución de masas de $m/\Delta m = 300$ para $m = 52$ m.a.

4.3.3 Channeltron, Multicanal e interface

El channeltron es el dispositivo que registra la llegada de iones, por cada ion que arriba, se produce una emisión secundaria de electrones que genera una corriente eléctrica en el extremo del channeltron. Esta corriente puede ser transformada a voltaje y por medio de un amplificador, dirigirse al multicanal en forma de un pulso. El multicanal, es un conjunto de contadores habilitados en el tiempo. La conjunción de todos los canales nos dan un histograma de cuentas del channeltron de acuerdo al tiempo de arribo de los distintos iones. Las secciones eficaces de los procesos que estudiamos son muy pequeñas

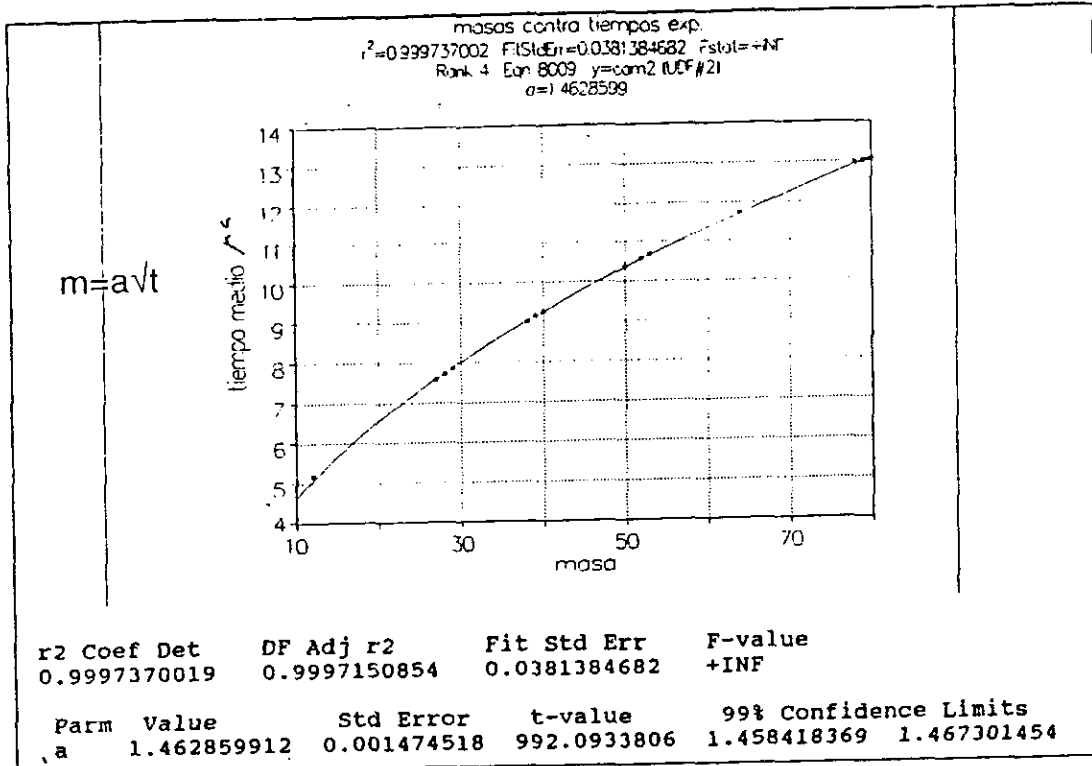


Figura 4.8: Tiempos de vuelo registrados experimentalmente. Se ajusta la curva raíz de m por a . El parámetro a es casi idéntico a el esperado según la simulación.

por tanto el experimento se repite muchas veces para obtener un número de cuentas mucho mayor que el nivel de ruido existente.

4.4 Sincronía y obtención de datos

El experimento es pulsado, el láser se dispara a una frecuencia de 10 Hz. Lo que hace que las observaciones se repitan varias veces.

El experimento puede funcionar de distintas maneras ya que el programa de software creado para controlar los distintos elementos es muy versátil. Cada disparo del láser dispara distintos mecanismos que nos permiten realizar la medida. Al mismo tiempo que el láser se dispara, una señal TTL sale hacia el multicanal y hacia un elemento electrónico que retrasa el pulso y lo entrega a el jet con un tiempo de retraso que se puede controlar. En el segundo ciclo del láser, el gas se encuentra en la cámara en coincidencia con el pulso del láser tras haber viajado

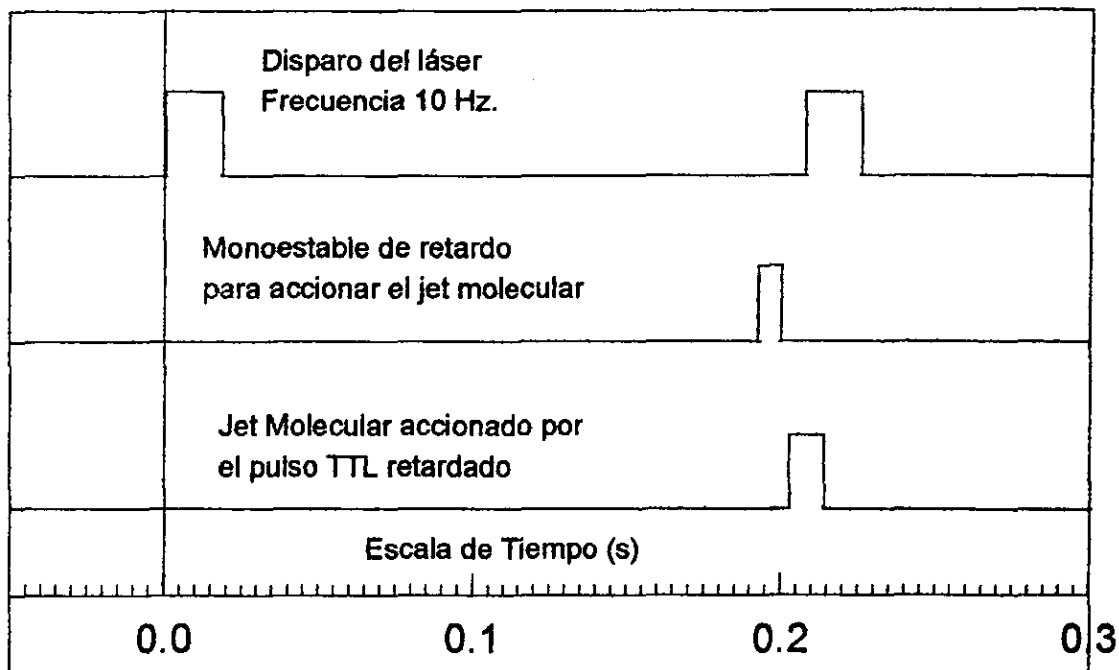


Figura 4.9: Esquema de sincronía de los distintos elementos, las señales que encienden y activan los distintos elementos.

hasta la intersección del gas y el láser. Este retraso es necesario para que suceda la reacción. El tiempo de retraso se puede ver claramente en un osciloscopio al rastrear la señal del láser y la que activa el jet.

El multicanal comienza la cuenta cada vez que recibe un pulso del láser. Acumulando cuentas durante 5 ns por canal. El número de ciclos puede ser programado en el software del multicanal, este número de ciclos se escoge grande para obtener muestras estadísticas significativas.

El experimento puede adecuarse a varios modos de operación, entre ellas se puede controlar es de manera automática por un programa utilizando una tarjeta de control DAS-20 y una computadora. Sin embargo en estos experimentos no fue necesario utilizar este modo de operación y por eso no se menciona en detalle aquí.

Capítulo 5

Modelo Estadístico

5.1 Introducción.

A partir de las observaciones experimentales de la MFD del benceno surge la pregunta sobre cuales son los mecanismos que llevan a la fragmentación extensiva del benceno y del porque es más efectiva la fragmentación para distintas frecuencias aún cuando la potencia del láser en las observaciones es comparable.

Para tratar la fragmentación del benceno se pueden utilizar diferentes modelos. En principio, se podría pensar en un cálculo cuántico del transito de la función de onda por las diferentes superficies de potencial de los estados excitados a los que accede la molécula por la interacción fotónica. Pero tales cálculos son, hasta ahora, imposibles de realizar.

Los modelos que existen no plantean la fragmentación en términos de superficies de potencial que llevan a la fragmentación. Tradicionalmente, los modelos que se han utilizado son modelos cinéticos de flujo, tratamientos estadísticos o una combinación de ambos.

Lo primero es identificar los pasos más elementales que suceden en la Multifotoionización y Multifotofragmentación. En principio, la fragmentación puede ocurrir de dos maneras:

- Fragmentación en productos neutros y posterior ionización de los productos ó
- Ionización de la molécula principal y posterior fragmentación.

De manera excepcional, en la mayoría de las moléculas estudiadas con esta técnica, ocurre primero la ionización y entonces la fragmentación [4]. En un experimento de dos colores Boesl *et al.* demostraron que el benceno se ioniza primero y después se disocia.

El experimento funciona de la siguiente manera: Dos haces láser con diferentes frecuencias, son enfocados sobre un haz molecular de benceno en un punto espacial. Las longitudes de onda utilizadas fueron 241.6 nm (UV) y 483.22 nm (visible).

La longitud de onda en UV se escoge de manera que se produzcan iones por la absorción de dos fotones a través del estado real $6^1 1^3$ como estado intermedio.

El experimento funciona de la siguiente manera. Se bloquea el haz láser de UV para que solo los fotones visibles interactúen con la molécula. En este paso, no se detectan iones. Por lo tanto se concluye que la ionización o fragmentación es poco probable para esta frecuencia y esta densidad de potencia de alrededor de 4×10^8 W/cm².

De la misma manera en el siguiente paso se bloquea el láser visible y se observa señal de el ion principal $C_6H_6^+$ solamente. La potencia de este láser UV es de 3×10^6 W/cm². Esto muestra que la ionización se produce a esta frecuencia.

En el siguiente paso se utilizan los dos haces láser dirigidos al mismo punto focal pero retrasando el haz láser visible respecto al UV por 17 ns, suficiente para garantizar que no se traslapen temporalmente los pulsos de ambos láseres. La observación es ahora sorprendente. Una extensiva fragmentación se logra. Fragmentos tan pequeños como C^+ se observan.

Las moléculas de benceno son ionizadas después de absorber dos fotones UV. En este proceso solamente se ioniza a la molécula sin disociarla. Debido a la baja potencia de el láser UV ($\sim 10^6$) y de la pequeña sección eficaz de absorción (6×10^{-18} cm²) se garantiza que la molécula no absorba más de dos fotones.

La fragmentación del benceno se produce por el intenso haz láser en el visible, que interacciona con la molécula después de la ionización. La fragmentación que se produce es idéntica si la señal se retrasa o si los dos láseres actúan al mismo tiempo.

La conclusión que surge de los experimentos es que no hay absorción de luz visible cuando la molécula es neutra sino cuando está ya ionizada.

Este es un resultado razonable puesto que los estados autoionizantes tienen una vida media menor a 10^{-13} seg. Aún con una sección eficaz tan grande como 10^{-16} cm² y una intensidad de 10^9 W/cm² la tasa de absorción es solo 10^{11} seg⁻¹ y por tanto dos ordenes de magnitud más pequeña que la tasa de autoionización que compete.

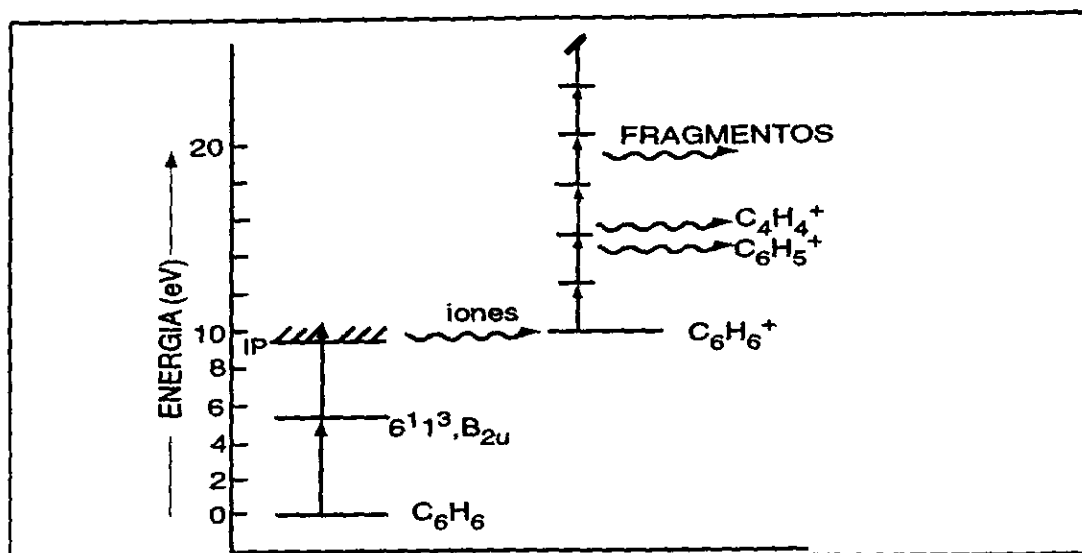


Figura 5.1: Diagrama del experimento de dos colores de Boesl. La excitación con fotones UV ioniza al benceno y los fotones visibles induce la fragmentación.

La importantísima conclusión del experimento es que no hay estados autoionizantes del benceno. Tan pronto como se rebasa el límite de ionización de 9.24 eV, la molécula se ioniza y la posterior absorción de fotones ocurre en el ion de benceno, lo que implica un cambio de escala¹. Este cambio de escala es un punto clave en la descripción del proceso de fragmentación. Como consecuencia de lo anterior, se produce una distribución angosta de energía cercana al potencial de ionización. Por lo tanto, la absorción de más fotones puede excitar al ion principal a una energía bien definida en contraste a el rango de energías que se producen en experimentos convencionales

¹El cambio de escala se refiere a que no se avanza en la excitación del benceno, la molécula se ioniza y la excitación es ahora sobre el benceno

de fotoionización. En resumen: puede analizarse de manera separada la ionización del benceno y la excitación del ion.

A partir de esta información se puede plantear un modelo estadístico de la disociación con el ion de benceno como punto de partida. El modelo más aceptado por sus resultados es el modelo de Dietz *et. al.* [1]. En esta parte se presenta el modelo de forma general para después discutir en detalle cada una de sus partes.

De acuerdo al modelo, la MFD del benceno ocurre a través de "escalas" de excitación fotónica. El modelo plantea una absorción por pasos que lleva a la molécula hacia estados excitados, desde donde se siguen absorbiendo fotones para avanzar en la escala de excitación. Se habla de escalas neutrales cuando se excita a la molécula neutra y de escalas iónicas cuando se excita a los iones.

En este modelo la fragmentación es un mecanismo de postionización que se entiende por medio de un "cambio de escala". La idea es la siguiente: Cuando un ion sigue absorbiendo fotones llega un punto en el que no avanza más en la escala de excitación, sino que se fragmenta y se cambia a la escala de excitación del ion producto, desde donde el ion producto sigue absorbiendo fotones. La figura 5.2 ayuda a ilustrar lo anterior.

En la figura se puede ver una imagen esquemática de como funciona el proceso y de como los distintos cambios de escala que representan la disociación son los encargados de generar el espectro de masas producto de la MFD.

5.2 Modelo Estadístico.

Uno de los primeros modelos propuestos para la multifotofragmentación del benceno fue propuesto por Rebentrost *et. al.* [2]. En este modelo se supone que solo se excita el ion principal $C_6H_6^+$. Este ion translada esta energía a un estado vibracional y la fragmentación ocurre en paralelo. Cuando los fragmentos retienen suficiente energía, entonces puede suceder una disociación secundaria. El modelo está basado en la idea de un ion principal rico en energía de excitación que la cede a los iones fragmentos, y éstos no toman energía de los fotones.

Este modelo proporciona tasas de fragmentación y energía para cada

ion dada una energía de excitación del ion principal, por medios estadísticos.

El modelo de Rebentrost es idéntico a aquel para la fragmentación por impacto electrónico y por eso puede cuestionarse su validez. En el impacto electrónico, la suposición de que sólo el ion principal se excita es correcta porque sólo hay un evento donde se deposita energía en el sistema; pero en la MPI, los fotones siguen arribando por un tiempo largo a comparación del tiempo de una reacción molecular de disociación.

En el modelo de Rebentrost se requiere que el ion de benceno absorba una energía de excitación de 60 eV para poder observar fragmentos atómicos C^+ . A esta energía de excitación, es muy probable que exista competencia entre la excitación y fragmentación durante la duración del pulso láser de nanosegundos.

Estas consideraciones fueron hechas por Dietz *et. al* [1] y propone un modelo que considera la fragmentación y absorción de energía por los iones fragmentos durante el periodo del pulso láser. El argumento es que las reacciones unimoleculares de fragmentación toman lugar en un tiempo muy corto 10^{-10} y 10^{-11} s aún cerca del umbral de disociación y por tanto algunas reacciones unimoleculares competirán con la fotoabsorción durante la duración del pulso de nanosegundos. Se trata el caso en que la escala de energía de excitación se trunca en un punto en el cual la tasa unimolecular de fragmentación gana sobre la tasa de excitación. Esto significa que un ion no puede llegar arbitrariamente alto en la escala de excitación. Las reacciones unimoleculares de fragmentación se dice producen un cambio de escala (switching ladder).

El cambio de escala tiene un fuerte efecto en la distribución de energía y el espectro de masas resultante, éste favorece la formación de productos secundarios y restringe los posibles caminos de fragmentación. Esta restricción resulta en una energía máxima de excitación en cada uno de los iones.

Este límite superior también previene que abran canales de reacción con energía fotónica arriba del umbral de fragmentación más bajo y tiene influencia en los posibles caminos de fragmentación como se muestra en la figura 5.2.

A continuación se presenta el modelo con más detalle, y se describe

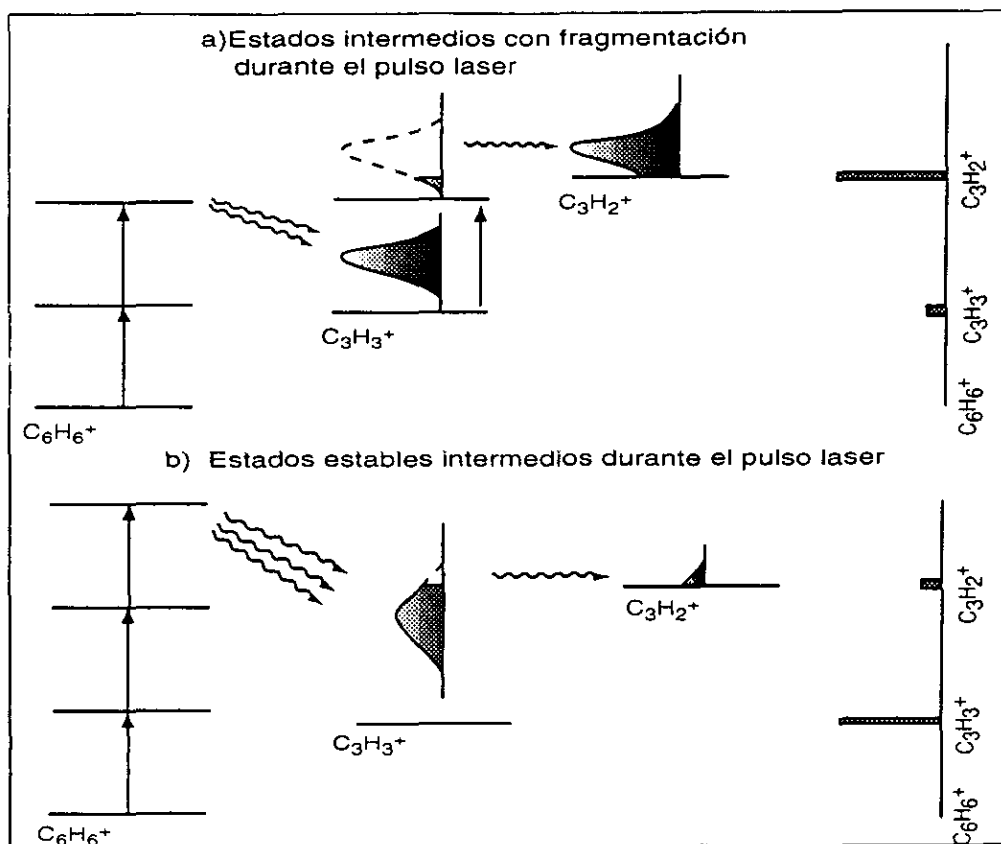


Figura 5.2: Esquema del mecanismo en comparación a la depositación de energía en el ion principal y consecuente fragmentación.

el cambio en la población microcanónica² debido a la absorción de fotones y la fragmentación en términos de las ecuaciones de flujo. Las soluciones de las ecuaciones pueden ser calculadas numéricamente utilizando relaciones de recurrencia. Su interpretación muestra que su característica particular es el efecto de "cambio de escala" como una consecuencia de la competencia entre excitación y fragmentación.

²La población microcanónica se refiere a un volumen alrededor de la superficie determinada por $E = cte$ en el espacio fase de velocidades y posiciones de la molécula con un ancho dE alrededor de $E = cte$

5.3 Ecuaciones de Flujo

Ecuaciones de flujo para una cadena de reacciones unimoleculares consecutivas incluyendo la fotoabsorción

Se considera el siguiente esquema de fragmentación en cadena, a diferencia del modelo de Rebentrost *et al.*:



Donde A_1^+ tiene más átomos que A_2^+ y así sucesivamente. Además del fragmento iónico, siempre hay un fragmento neutro. Para la ionización del benceno hay experimentos que muestran que la ionización de los fragmentos neutros puede despreciarse [4]. **La cantidad total de iones queda determinada por la ionización del benceno;** más ionización por otros medios (colisiones, campo eléctrico en la cámara) no contribuye a una cantidad significativa de iones extra. Por tanto se excluye la fotoionización de los productos neutros de la siguiente derivación.

La energía de excitación del ion A_i^+ puede ser dividida en la contribución electrónica y la contribución nuclear siguiendo las ideas de Born y Oppenheimer. La siguiente es una lista de hipótesis que lleva el modelo.

1. **la fragmentación ocurre desde un estado altamente excitado vibracional del estado base electrónico para todos los iones excepto el ion de benceno.** Un posible mecanismo para iones poliatómicos sería la relajación directa o por pasos (tasa γ) desde un estado electrónico excitado a un estado vibracionalmente excitado en el estado base electrónico. Esta relajación se asume ser más rápida que la absorción de más fotones desde el estado electrónico excitado y que la tasa de excitación k_{ex} por fotoabsorción desde los estados electrónicos más bajos. Y esto es porque la conversión interna (CI) es rápida para los iones. Se estima que los procesos de CI toman lugar en tiempos de orden de 10^{-11} . Asumiendo una energía de $h\nu = 5\text{eV}$ por fotón y una sección transversal de absorción por los iones $\sigma \approx 10^{-20}\text{cm}^2$ la intensidad de la luz debe ser menor que 10^{15}W/cm^2 para cumplir la condición $\sigma I/h\nu = k_{ex} \ll \gamma$ de excitación óptica lenta.

2. **No existen efectos de coherencia que aumenten los canales de reacción.** El ancho de decaimiento no radiativo Γ_{NR} de los estados electrónicamente excitados es mayor que la frecuencia de Rabi Ω_R . Puesto que también $\Gamma_{NR} > \gamma$ esto asegura la erosión intramolecular de efectos de coherencia de fase. $\Gamma_{NR} > \Omega_R$ es siempre válida si el estado electrónico se excita más allá de un punto crítico que es el quasicontinuo vibracional. Esta es la hipótesis que se mencionó, necesita este tipo de modelos.
3. **Relajación de las reglas de selección.** De acuerdo a la teoría de procesos unimoleculares (de fragmentación), la energía rovibracional E del movimiento nuclear se distribuye entre los estados moleculares disponibles entre E y $E + dE$ con una probabilidad igual, dada. La reacción ocurre desde el estado base via un "cuello de botella" de subestados llamados los estados de transición o complejos activados, algo así como estados predisociativos. El equilibrio estadístico de un estado de transición con el reactante lleva a una tasa unimolecular promedio del ensamble $k(E)$ como función de E solamente.

Las hipótesis enumeradas entran en la derivación de ecuaciones de flujo para la poblaciones microcanónicas. Puesto que se está interesado en moléculas poliatómicas, se supone que el campo del láser no acopla pares de eigenestados moleculares sencillos sino más bien pares de grupos de eigenestados que están muy cercanos. La pérdida en población total r_L debido a la interacción de la molécula y el campo de tal grupo de estados rovibracionales r_l con energía E_l está dado por:

$$\dot{r}_L = -r_L k_{LF} \quad (5.1)$$

con la población total r_L definida por

$$r_L = \sum_{E \leq E_l \leq E + \Delta E} r_l \quad (5.2)$$

Donde r_l es la población de un estado simple $|l\rangle$. Los r_l son idénticos con los elementos diagonales de la matriz de densidad. La constante de flujo k_{LF} está dada por:

$$k_{LF} = \sum_{(E \leq E_l \leq E + \Delta E)} \sum_{(E' \leq E_j \leq E' + \Delta E)} \frac{2\pi |V_{lf}|^2}{\hbar} \frac{1}{\Delta E^2 N(E)} \quad (5.3)$$

ESTO TESTA NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

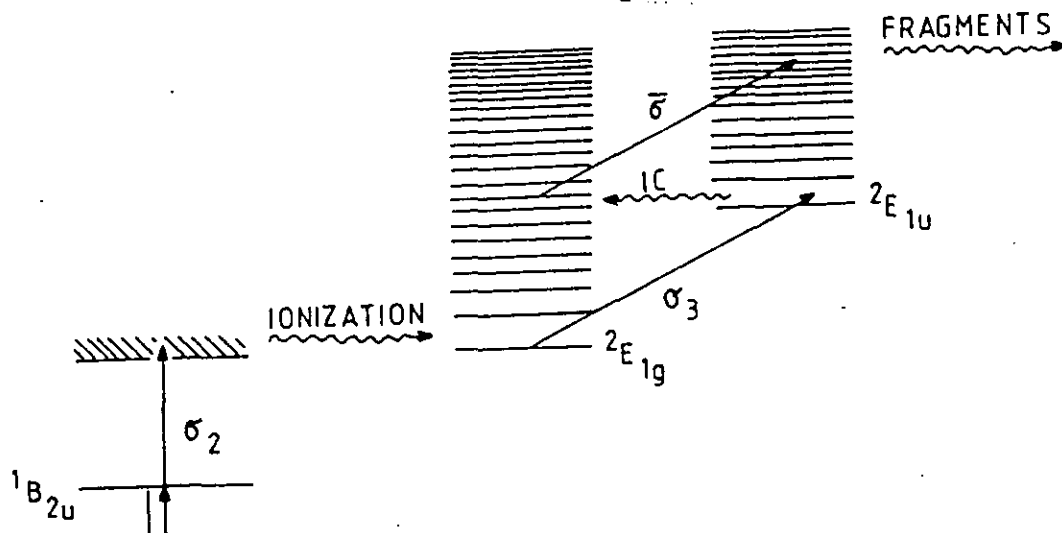


Figura 5.3: a) Hipótesis 1. Los fotones inducen una transición a el siguiente estado electrónico. Por IC la molécula translada esta energía a un estado vibracional excitado del estado base. b) Hipótesis 3. Se pueblan con probabilidad igual todos los estados en dE .

Con $V_{lf} = \langle l | \hat{\mu} \mathbf{E}_0 | f \rangle$ y $E' = E + h\nu$

Donde \mathbf{E}_0 es la amplitud de el campo electrico del láser, ν la frecuencia de radiación $\hat{\mu}$ el operador del dipolo. $N(E)$ es la densidad de niveles rovibracionales a la energía de excitación E . La ecuación 5.1 es solo válida si se utiliza la hipótesis 3 y los estados r_l están igualmente ocupados con fases irregulares, y si V_{lf} está independientemente distribuido sobre el rango de energía ΔE . La población del estado final $|f\rangle$ que corresponde a un estado electrónico excitado se relaja en un tiempo corto comparado con el cambio de la población r_L a un grupo r'_L de estados rovibracionales del estado base electrónico con energía rovibracional $E + h\nu \leq E' \leq E + h\nu + \Delta E$ Las transiciones de vuelta $|f\rangle \rightarrow |l\rangle$ no ocurren. Por tanto la ganancia de la población L' está dada por:

$$\dot{r}'_{L'}{}^{gana} = r_L k_{LF} \quad (5.4)$$

Se repite el argumento de poblaciones iguales y fase irregular para el grupo L' y se obtiene la pérdida en población L' analoga a la ecuación 5.1:

$$\dot{r}'_{L'}{}^{pierde} = -r_{L'} k_{L'F'} \quad (5.5)$$

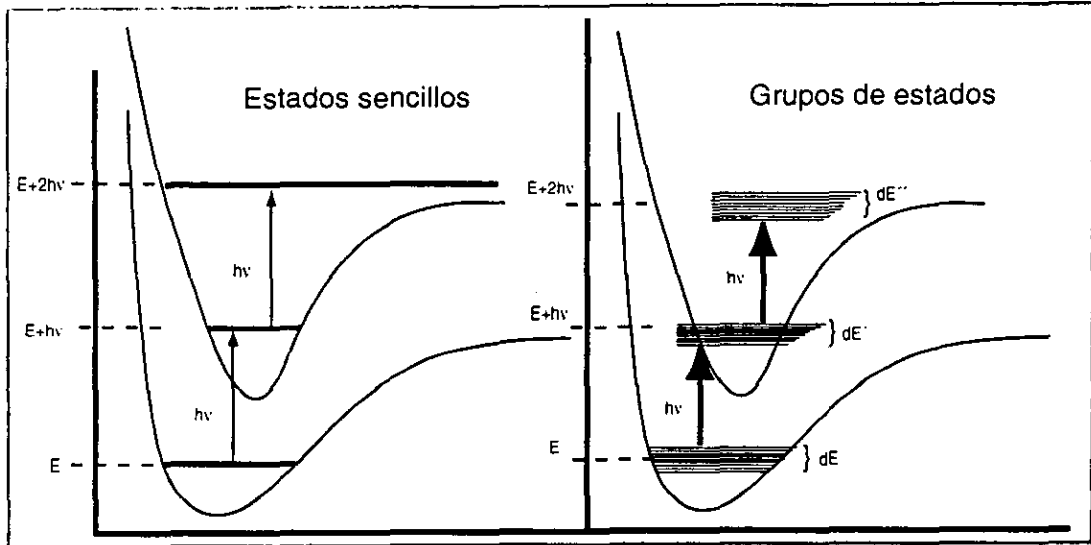


Figura 5.4: El campo láser no acopla eigenestados sencillos sino grupos de estados cercanos.

por tanto se obtiene que la población total es:

$$\dot{r}_L = -r_L k_{LF} + r_L k_{LF} \quad (5.6)$$

O con $\Delta = h\nu$

$$C(E + \Delta, t)\Delta E = -k^{po}(E + \Delta)C(E + \Delta, t)\Delta E + k^{po}(E)C(E, t)\Delta E \quad (5.7)$$

En esta notación $C(E, t)\Delta E$ significa la población total r_L de estados rovibracionales $|l\rangle$ con energía E_l entre E y $E + \Delta E$, y $k^{po}(E)$ significa la tasa promedio constante k_{LF} definida anteriormente.

La población (probabilidad de ocupación po) por unidad de energía $C(E, t)$ es llamada función de distribución de energía. La ecuación anterior describe la evolución temporal de esta distribución de energía $C(E, t)$ debido a la interacción con el campo de la luz. En lo siguiente se designa la distribución de energía $C(E, t)$ del ion i como $C(E_i, t)$.

Si el ion alcanza energías E_i mayores que el umbral $E_{i,j}^0$ para la fragmentación $i \rightarrow j$ se debe añadir un término más de pérdida debido a esta reacción:

$$\dot{C}_i(E_i, t) = -C_i(E_i, t) \int_0^{E_i - E_{i,j}^0} k_{ij}(E_i, E_j) dE_j = -k_i(E_i)C_i(E_i, t) \quad (5.8)$$

$k_{ij}(E_i, E_j)$ es la tasa unimolecular de la población del ion precursor a una energía E_i que se transforma en la población de iones con energía E_j . Este término es el que engloba la información de los estados predisociativos y disociativos de la molécula. El producto neutral acepta una parte $E_i - E_{i,j}^{00} - E_j$ de la energía de exceso $E_i - E_{i,j}^{00}$.

$E_{i,j}^{00}$ es la diferencia en "calor de formación" entre el ion producto j más el correspondiente producto neutro con respecto al ion precursor i . $k_i(E_i)$ es la tasa unimolecular constante para el ion precursor con energía E_i . De acuerdo a la asunción 1 E_i se refiere a la energía rovibracional del estado electrónico base. Añadiendo una pérdida unimolecular a el ion producto y la ganancia unimolecular de el ion precursor, obtenemos como total:

$$\begin{aligned} \dot{C}_i(E_i, t) = & \overbrace{-k_i(E_i)C_i(E_i, t)}^{\text{frag:i} \rightarrow \text{j}} + \underbrace{\int_{E_{i-1,i}^u}^{\infty} k_{i-1,i}(E_{i-1}, E_i)C_{i-1}(E_{i-1}, t)dE_{i-1}}_{\text{frag:i-1} \rightarrow \text{i}} \\ & - \overbrace{k_i^{\text{po}}(E_i)C_i(E_i, t)}^{\text{excit:E}_i} + \underbrace{k_i^{\text{po}}(E_i - \Delta)C_i(E_i - \Delta, t)}_{\text{excit:E}_{i-1}} \end{aligned}$$

con

$$E_{i-1,i}^u = \max\{E_{i,j}^0, E_j + E_{i,j}^{00}\} \quad (5.9)$$

$E_i = 0$ se refiere a el punto cero vibracional donde no hay vibraciones en el estado base electrónico. Al principio ($t = 0$) de el pulso rectangular del láser sólo el ion precursor A_1^+ , con una distribución inicial de energía $C_1(E_1, 0)$, está presente. Lo que se busca es calcular la distribución de energía $C_i(E_i, \tau_p)$ para todos los iones i durante la duración τ_p del pulso rectangular del láser. La abundancia del ion i se obtiene simplemente por integración de la distribución en energía:

$$\int_0^{\infty} C_i(E_i, \tau_p)dE_i \quad (5.10)$$

Lo que sigue es conseguir soluciones de la ecuación de flujo planteada.

Puesto que la tasa unimolecular $k_i(E_i)$ aumenta muy rápido con la energía de exceso $E_i - E_{i,i+1}^0$, se supone que la región de energía donde compite la absorción de más fotones con la fragmentación es pequeña

comparada con la energía del fotón Δ (En contraste con la absorción en IR). Por tanto se desprecia la extensión de esta región y existe un punto, donde la tasa unimolecular $k_i(E_i)$ es cero debajo de este punto y la tasa de absorción es cero arriba del punto. Este punto en la energía denotado de competencia E_i^M (switching point) se define como:

$$k_i^{po}(E_i^M) = k_i(E_i^M) \quad (5.11)$$

Utilizando el hecho de que encima del punto de competencia los procesos unimoleculares son rápidos comparados con el proceso de absorción, la integración de la ecuación (5.9) resulta en:

$$C_i^>(E_i, t) = k_i^{-1}(E_i) \left[k_i^{po}(E - \Delta) C_i^<(E_i - \Delta, t) + \int_{E_{i-1}^M}^{E_{i-1}^M + \Delta} k_{i-1,i}(E_{i-1}, E_i) C_{i-1}^>(E_{i-1}, t) dE_{i-1} \right] \quad (5.12)$$

$$C_i^<(E_i, t) = \int_0^t \exp\{-k_i^{po}(E_i)(t - \tau)\} \times \left[k_i^{po}(E_i - \Delta) C_i^<(E_i - \Delta, \tau) + \int_{E_{i-1}^M}^{E_{i-1}^M + \Delta} k_{i-1,i}(E_{i-1}, E_t) C_{i-1}^>(E_{i-1}, \tau) dE_{i-1} \right] d\tau \quad (5.13)$$

Se designan la la distribución de energía por arriba y debajo del punto de competencia como $C_i^>(E_i, t)$ y $C_i^<(E_i, t)$ respectivamente. Como se muestra, las dos integrales dependen una de otra.

El límite superior de la integral se extiende solo hasta $E_{i-1}^M + \Delta$ puesto que el ion no puede absorber más fotones para exitar más allá del punto de competencia. Aplicando varias veces $C_i^>(E_i)$ en $C_i^<(E_i, t)$ se llega a una conexión entre las distribuciones estables $C_i^<(E_i, t)$:

$$i > 1$$

$$C_i^<(E_i, t) = \hat{T}_i(E_i, t) \left[C_i^<(E_i - \Delta, \tau) + \sum_{s=1}^{i-1} \hat{J}_s^i(E_i) \frac{k_s^{po}(E_s - \Delta)}{k_i^{po}(E_i - \Delta)} C_s^<(E_s - \Delta, \tau) \right] \quad (5.14)$$

$i = 1$:

$$C_1^<(E_1, t) = \hat{T}_1(E_1, t) C_1(E_1 - \Delta, \tau) + \exp[-k_1(E_1)t] C_1(E_1, 0) \quad (5.15)$$

Donde los nuevos términos son para mejorar la notación y significan:

$$\hat{T}(E_i, t) f(\tau) = k_i^{po}(E_i - \Delta) \int_0^t \exp\{-k_i^{po}(E_i)(t - \tau)\} f(\tau) d\tau \quad (5.16)$$

y $\hat{J}_s^i(E_i)f(E_s) =$

$$\int_{E_{i-1}^M}^{E_{i-1}^M+\Delta} q_{i-1}(E_{i-1}, E_i) \int_{E_{i-2}^M}^{E_{i-2}^M+\Delta} q_{i-2}(E_{i-2}, E_{i-1}) \dots \int_{E_s^M}^{E_s^M+\Delta} q_s(E_s, E_{s+1}) dE_s \dots dE_{i-1} \quad (5.17)$$

Donde

$$q(E_i, E_{i+1}) = k_{i,j+1}(E_i, E_{i+1})/k_i(E_i) \quad (5.18)$$

El operador $\hat{J}_i^s(E_i)$ tiene el siguiente significado, aplicando $\hat{J}_i^s(E_i)$ a una distribución $f_s(E_s)$ en el ion s , se obtiene la distribución $f_i(E_i)$ en el ion i después de la absorción en el ion s y después de $i - s$ procesos unimoleculares consecutivos. El comportamiento temporal de $C_i(E_i, t)$ dado en las ecuaciones (5.12 y 5.13) está determinada por las tasas de absorción $k_i^{po}(E_i)$. La tasa unimolecular sólo aparece en el cociente $q(E_i, E_{i+1})$ e indirectamente en E_i^M .

Otra suposición sobre la energía de dispersión $q(E_i, E_{i+1})$ y la dependencia en energía de $k_i^{po}(E_i)$ puede simplificar la ecuación integral. Por ejemplo si la tasa de absorción es independiente de la energía de excitación E_i .

$$k_i^{po}(E_i) = k_i \quad (5.19)$$

Entonces

$$\hat{T}_i(E_i, t) = k_i \int_0^t \exp\{-k_i(t - \tau)\} \equiv \hat{T}_i(t) \quad (5.20)$$

también es independiente de la energía de excitación E_i y la ecuación integral puede resolverse escribiendo $C_i(E_i, t)$ como un producto.

$$C_i(E_i, t) = \sum_{l_1=0, \dots, l_i=0}^{n'_1 \dots n'_i} \rho_{l_1 \dots l_i}^i(E_i) H_{l_1 \dots l_i}^i(t) \quad (5.21)$$

donde $n'_s = n + 1$ si $s < i$

$n'_s = n_i$ si $s = i$

$n_s = \{E_s^M/\Delta\}$

n_s es el número máximo de fotones que pueden absorber el ion s sin pasar el límite de competencia E_s^M de energía interna. Insertando la ecuación anterior en la solución lleva a fórmulas de recurrencia para $\rho_{l_1, \dots, l_i}^i(E_i)$ y $H_{l_1, \dots, l_i}^i(t)$.

5.4. TASAS DE FRAGMENTACIÓN PARA BENCENO Y SUS PRODUCTOS 85

El significado de la ecuación anterior se vuelve más transparente si se rempazan las tasas de absorción k_i para los diferentes iones i por un valor medio \hat{k} se puede encontrar una solución para la distribución de energía con esta forma de producto.

$$C_i(E_i, t) = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}^i(E_i) H_{\alpha}(t) \quad (5.22)$$

con

$$\rho_{\alpha}^i(E_i) = \rho_{\alpha-1}^i(E_i - \Delta) + \sum_{s=1}^{i-1} \hat{J}_s^i(E_i) \rho_{\alpha-1}^s(E_s - \Delta) \quad (5.23)$$

$$H_{\alpha}(t) = \hat{T}(t) H_{\alpha-1}(\tau) \quad (5.24)$$

$$\hat{T}(t) = k \int_0^t \exp\{-k(t - \tau)\} \quad (5.25)$$

De acuerdo con la relación de recurrencia, $\rho_{\alpha+1}^i(E_i)$ se obtiene corriendo la distribución $\rho_{\alpha}^i(E_i)$ por una energía Δ y anadiendo la contribución de todos los iones $s < i$ que también se corren por Δ más allá de su punto de competencia E_s^M y reccionan vía $\hat{J}_s^i(E_i)$ hacia el ion i en $i - s$ pasos. Esto significa en términos prácticos que la absorción de fotones que forma iones A_i^+ más allá de un punto de cambio de escala E_i^M es seguido por una rección para producir nuevos iones, donde más absorción fotónica toma lugar. Este cambio en la escala de excitación de iones primarios a secundarios es la clave de este modelo.

5.4 Tasas de Fragmentación para Benceno y sus productos

En esta sección se revisará como se encuentran o se calculan las tasas de fragmentación del benceno y sus productos necesarias para implementar el modelo. También se habla aquí de los diferentes canales de fragmentación que están en competencia y que deben ser tomados en cuenta para realizar el esquema de fragmentación.

Experimentos anteriores proporcionan tasas de descomposición absolutos para el benceno. Estas tasas de reacción están determinadas por el análisis de la energía cinética expulsada o por espectros de tiempo

de vuelo. De estas mediciones se observó que que la tasa de fragmentación total de $C_6H_6^+$ (benceno) se incrementa aproximadamente de 10^5 a $10^7 s^{-1}$ al incrementar la energía de excitación de 5 a 6 eV. De estos resultados se concluye que se puede despreciar la fragmentación de los iones $C_6H_6^+$ que sólo ha absorbido una energía de excitación de 4.66 eV, durante los 5 ns de el pulso láser. La pregunta es si lo mismo es verdad después de los siguientes pasos de absorción que producen cerca de 7 eV de energía de excitación sobre el ion de Benceno.

En esta región de energía no hay medidas experimentales. Solo existe reportada [1] una extrapolación de las tasas medidas con un cálculo RRKM para diferentes energías.

A partir de estos cálculos se encuentra que a 9.7 eV de excitación sobre el ion los canales $C_3H_3^+$ y $C_4H_4^+$ son fuertemente dominantes. No se han hecho cálculos para los canales $C_6H_5^+$ y $C_6H_4^+$ puesto que su probabilidad es ínfima.

La tasa de fragmentación total después de absorber 9.7 eV de energía de los fotones, excede los $10^{11} s^{-1}$. Una potencia más alta que la utilizada en nuestro experimento sería necesaria para una mayor absorción de fotones dentro de la variedad de este nivel. Esto significa que el punto de competición E_1^M , es entre el quinto y sexto fotón de $\lambda = 532$ nm, y es poco posible que más de tres fotones sean absorbidos por un ion de benceno.

Para los demás iones que aparecen en el proceso hay menos información que para el benceno, pero se puede decir algo en general para todos ellos. El incremento de las tasas de disociación en función de la energía depende de tres parámetros: la energía crítica de la reacción E_0 , el factor preexponencial de Arrhenius (Factor A) A_∞ y los grados vibracionales de libertad v . Para una energía fija E arriba de E_0 una energía mínima crítica para la reacción, un factor A grande y en muchos casos un tamaño molecular pequeño v resulta en una tasa de disociación alta.

Si uno asume que el punto cero de la energía aumenta por una frecuencia media de $\bar{\omega}/2$ el tamaño de la molécula aumenta por un grado de libertad, y se usa la expresión semiclásica de Marcus-Rice para la densidad de estados vibracionales en la ecuación RRKM para

$k(E)$, se puede derivar la ecuación:

$$\left. \frac{d}{dv} \ln k(E) \right|_{A_{\infty}, E, E_0} < 0 \quad (5.26)$$

Se puede demostrar que para un valor constante de energía crítica E_0 y un factor $A = A_{\infty}$, la constante de disociación incrementa con tamaños moleculares pequeños a una energía fija E por encima del umbral. **Esto significa que la tasa unimolecular de fragmentación de los iones fragmentos crece más rápido con la excitación que la de $C_6H_6^+$.**

En conclusión, es muy poco probable que los iones fragmentos que tienen energía interna mayor que la E_0 (el umbral de fragmentación) tomen otro fotón más. Una conclusión similar ha sido encontrada para el ion principal por Rebentrost [2].

Este resultado simplifica el esquema de absorción del mecanismo de multifotoabsorción.

5.5 Cálculo de espectro de masas

De acuerdo al modelo planteado anteriormente, la dependencia temporal y en energía de la distribución de energía $C_i(E_i, t)$ de el ion A_i^+ con energía vibracional E_i puede calcularse por separado si se desprecia la dependencia en energía de la sección transversal para la absorción. Si el transporte de energía en los iones está determinada por la misma sección transversal modelo, la ecuaciones simplificadas son válidas.

La abundancia $C_i(t)$ del ion i puede obtenerse por integración:

$$C_i(t) = \int_0^{E_i^M} C_i(E_i, t) dE_i \quad (5.27)$$

$$= \sum_{\alpha} \int_0^{E_i^M} \rho_{\alpha}(E_i) dE_i H_{\alpha}(t) = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}^i H_{\alpha}(t) \quad (5.28)$$

ρ_{α}^i es la abundancia del ion i después de la absorción de α fotones en la escala de excitación. El conjunto de los diferentes ρ_{α}^i para un α fijo, es un espectro de masas que se puede comparar con el experimento. El espectro final de masas se obtiene "pesando" en la suma los espectros ρ_{α}^i para diferentes

valores de α fotones, con la probabilidad de absorber α fotones $H_\alpha(t)$.

Para calcular las abundancias, se utilizan las ecuaciones del modelo. De nuevo se etiquetan los iones de 1 a N con de mayor a menor masa, y se aplica la siguiente iteración. $i = q$

$${}^{(q)}\rho_\alpha^q(E_q) = \rho_{\alpha-1}^q(E_q - \Delta) \quad (5.29)$$

$i > q$

$${}^{(q)}\rho_\alpha^i(E_i) = \hat{J}_q^i(E_i) {}^{(q)}\rho_\alpha^q(E_q) + {}^{(q+1)}\rho_\alpha^i(E_i) \quad (5.30)$$

Después de haber realizado la ecuación anterior para todas las $i \geq q$ hacemos: ${}^q\rho_\alpha^i(E_i) = 0$ Si $E_i >$ que el umbral de reacción. Empezamos con $q = N$, es decir tomamos el ion más ligero.

$${}^{(N)}\rho_\alpha^N(E_N) = \rho_{\alpha-1}^N(E_N - \Delta) \quad (5.31)$$

Si se aplican las ecuaciones anteriores sucesivamente para $q = N, N - 1, \dots, 1$ obtenemos un espectro de masas después de la absorción de α fotones de la expresión $\rho_{\alpha-1}^i(E_i)$.

La reacción de varios pasos $\hat{J}_q^i(E_i)$ en la expresión anterior pueden realizarse en varios pasos aplicando 5.3 y 5.4 lleva a una iteración con índice i que puede servir para calcular ${}^{(q)}\rho_\alpha^i(E_i)$ en la ec. 5.29 y 5.30 para la constante q : $i = q$

$${}^{(q)}\rho_\alpha^q(E_q) = \rho_{\alpha-1}^q(E_q - \Delta) \quad (5.32)$$

$i > q$

$$\rho_\alpha^i(E_i) = \sum_{j=q}^{i-1} \hat{A}_{1j}^i(E_i) \rho_\alpha^j(E_j) + {}^{(q+1)}\rho_\alpha^i(E_i) \quad (5.33)$$

Con la expresión para una reacción en un paso

$$\hat{A}_{1j}^i(E_i) \rho_\alpha^j(E_j) = \int_{E_j^M}^{E_i^M - \Delta} q_j(E_j, E_i) \rho_\alpha^j(E_j) dE_j \quad (5.34)$$

La iteración para el índice i comienza con $i = q$ y prosigue de mayor a menor masa. La iteración α comienza con la distribución de el ion de benceno, después de la absorción de $\alpha = 6$ fotones.

$$\rho_6^1(E_1) = 1 \quad (5.35)$$

Para $E_1 = 4.9$ eV y cero para cualquier otro índice

$$\rho_3^i = 0 \quad (5.36)$$

Para $i = 2, 3, \dots, 20$. Los cálculos anteriores involucran competencia entre canales de disociación y distribuciones de energía, esta información entra en $q_i(E_i, E_k)$. La competencia de canales se calcula usualmente en la base de estado de transición. La dispersión de energía $q_i(E_i, E_k)$ para una reacción de un paso unimolecular de $A_i^+ \rightarrow A_k^+$ tiene su origen en el cálculo estadístico de la densidad de estados rovibracionales en el producto ion y neutro de la reacción.

Bibliografía

- [1] W. Dietz, H.J Neusser, U. Boesl, E.W. Schlang y S.H. Lin *Chemical Physics* 66 (1982) 105-127.
- [2] F. Rebentrost, A. Ben-Shaul *J. Chem. Phys* 74-6 (1981) 3255-3264.
- [3] K. Walter, R. Weinkauff, U. Boesl y E.W. Schlang *Chemical Physics Letters* 155-1 (1989) 8-14.
- [4] U. Boesl, H.J: Neusser y E.W. Schlang *Chemical Physics Letters* 87-1 (1982) 1-5.
- [5] M. Kellman *J. Phys. Chem* 87 (1983) 2161-2167.
- [6] B.D. Koplitz y J.K McVey *J. Chem. Phys.* 80-6 (1984) 2271-2262.
- [7] C.E. Otis, J.L. Knee y P.M. Johnson *J. Phys. Chem* 87 (1983) 2232-2239.
- [8] K.R. Newton y R.B. Bernstein *J. Phys. Chem* 87 (1983) 2246-2255.
- [9] Y. Achiba, A. Hiraya y K. Kimura *J. Chem. Phys.* 80-12 (1984) 6047-6051.
- [10] R.G. Neuhauser, K. Siglow y H.J. Neusser *J. Chem. Phys.* 106-3 (1997) 896-907.
- [11] U. Boesl, H.J Neusser, R. Weinkauff y E.W. Schlang *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 4857-4863
- [12] U. Boesl, H.J. Neusser y E.W. Schlang *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 4327-4332

Capítulo 6

Resultados y Conclusiones.

6.1 Introducción

El interés teórico y experimental acerca de los fenómenos de MPI y MFD, ha crecido en los últimos años. El rápido desarrollo de técnicas experimentales y el avance en el poder computacional de los teóricos han revolucionado este campo. Mucha información acerca de estos fenómenos existe. Sin embargo, dada la complejidad de los distintos procesos, aún queda mucha investigación por realizarse.

El interés fundamental de estos fenómenos radica en explorar más allá de los tratamientos perturbativos, cuando las interacciones son con campos intensos i.e. cuando los campos eléctricos son comparables a los del sistema estudiado. También es de interés el comportamiento de moléculas ionizadas gracias a la multifotoionización que es una técnica poderosa y útil para crear iones con condiciones específicas.

En este trabajo se estudia la MPI y MFD en el benceno. La molécula de benceno es una molécula prototípica en muchos aspectos, diferentes estudios de MPI y MFD se han realizado en los últimos años (ver bibliografía comentada). Como se describe en capítulos anteriores, el proceso de disociación de la molécula es complejo y contiene diversos aspectos a los que se debe prestar atención.

La primera característica relevante de los experimentos que tratan la MFD del benceno es que la disociación es significativamente distinta a aquella realizada con electrones de 70 eV. En la MFD del benceno,

los iones más abundantes son los más pequeños. En contrapartida, en la disociación con electrones, el ion de benceno es el más abundante. Este hecho ha sido confirmado por distintas observaciones reportadas en la literatura. [14, 8, 17]

El grado de fragmentación está fuertemente ligado a la densidad de potencia utilizada. Existe además un límite bien establecido que diferencia interacciones con campos muy intensos y aquellos campos que pueden ser tratados perturbativamente. La fragmentación depende de la duración del pulso y la dinámica de la molécula principal para completar la ionización. Además, la frecuencia de el pulso láser puede jugar un papel importante aún no establecido claramente en la literatura.

El trabajo de Schlang *et. al.* [1] da la primera clave para entender la dinámica de la MFD del benceno al establecer claramente que la ionización ocurre primero en el benceno y después comienza la fragmentación y que en este proceso no se produce una cantidad significativamente de iones extra.

Bajo la premisa anterior, se puede desarrollar un modelo llamado de "cambio de escala" o "switching ladder" para describir el desarrollo temporal de las distintas especies de iones que aparecen por la disociación. Con este modelo se busca interpretar los resultados experimentales de la MFD y MFI. A continuación se presentan los distintos resultados que obtuvimos.

6.2 Resultados

Los espectros de masas obtenidos concuerdan cualitativamente con los trabajos presentados en la literatura. La fragmentación es extensiva para el caso de los fotones de $\lambda = 532$ nm con un esquema de 2+2 fotones para ionizar el benceno y una densidad de potencia de 10^{13} W/cm². Para esta frecuencia, el ion más abundante es C^+ y se observan iones de H^+ .

En un proceso de 3 fotones para la ionización del benceno y una potencia menor, la disociación no es extensiva y el ion principal (benceno) es el más abundante en $\lambda = 355$ nm.

Las anteriores son de manera general las características más importantes de los espectros de masa que presentamos.

Figura 6.1: Espectros de tiempo de vuelo para $\lambda_1 = 532$ nm. La extensiva fragmentación hace que el ion ms abundante sea C^+

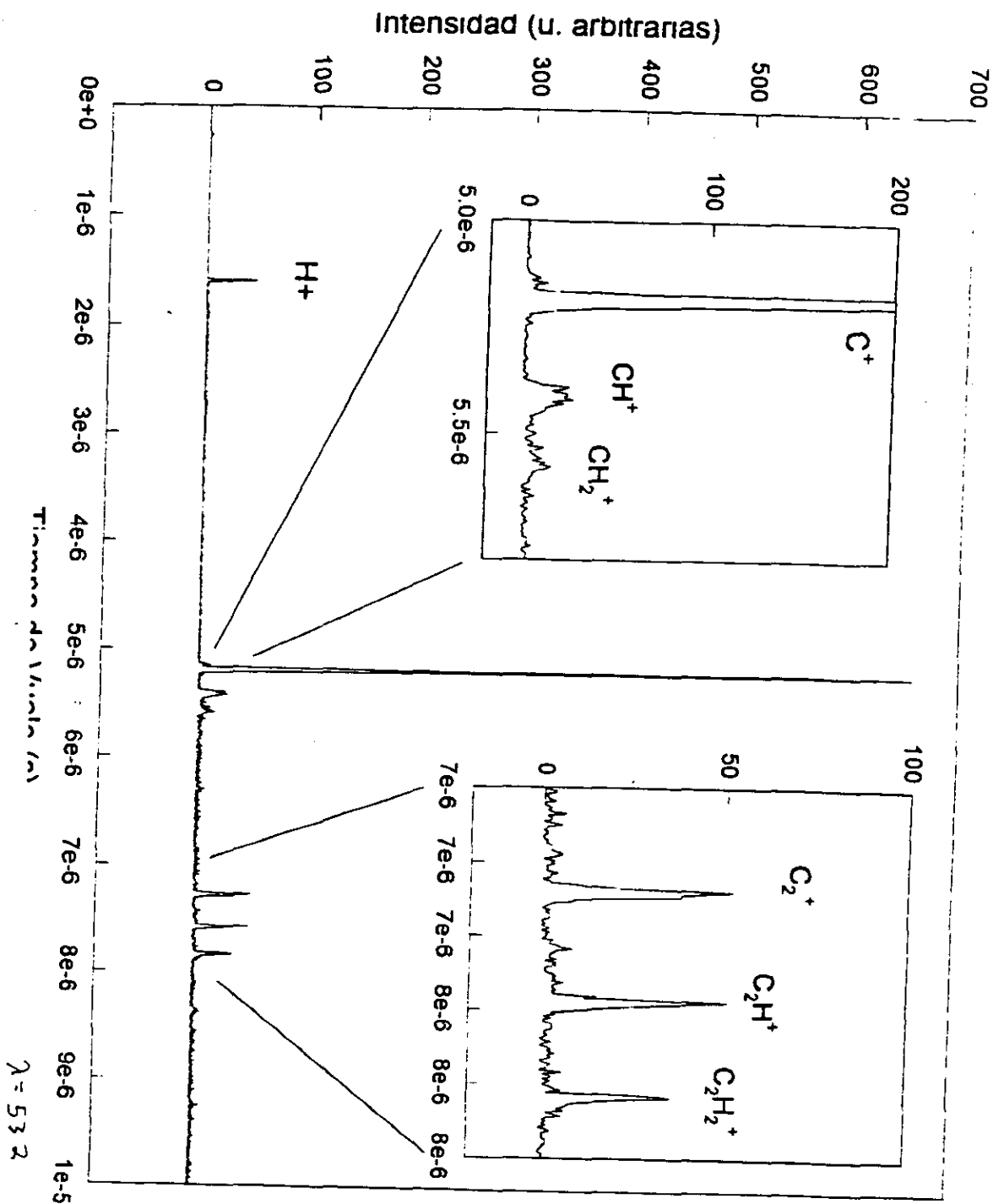


Figura 6.2: Espectros de tiempo de vuelo para $\lambda_2 = 355$ nm. El ion más abundante es $C_6H_6^+$, iones de la familia CH_x^+ y C^+ no se observan

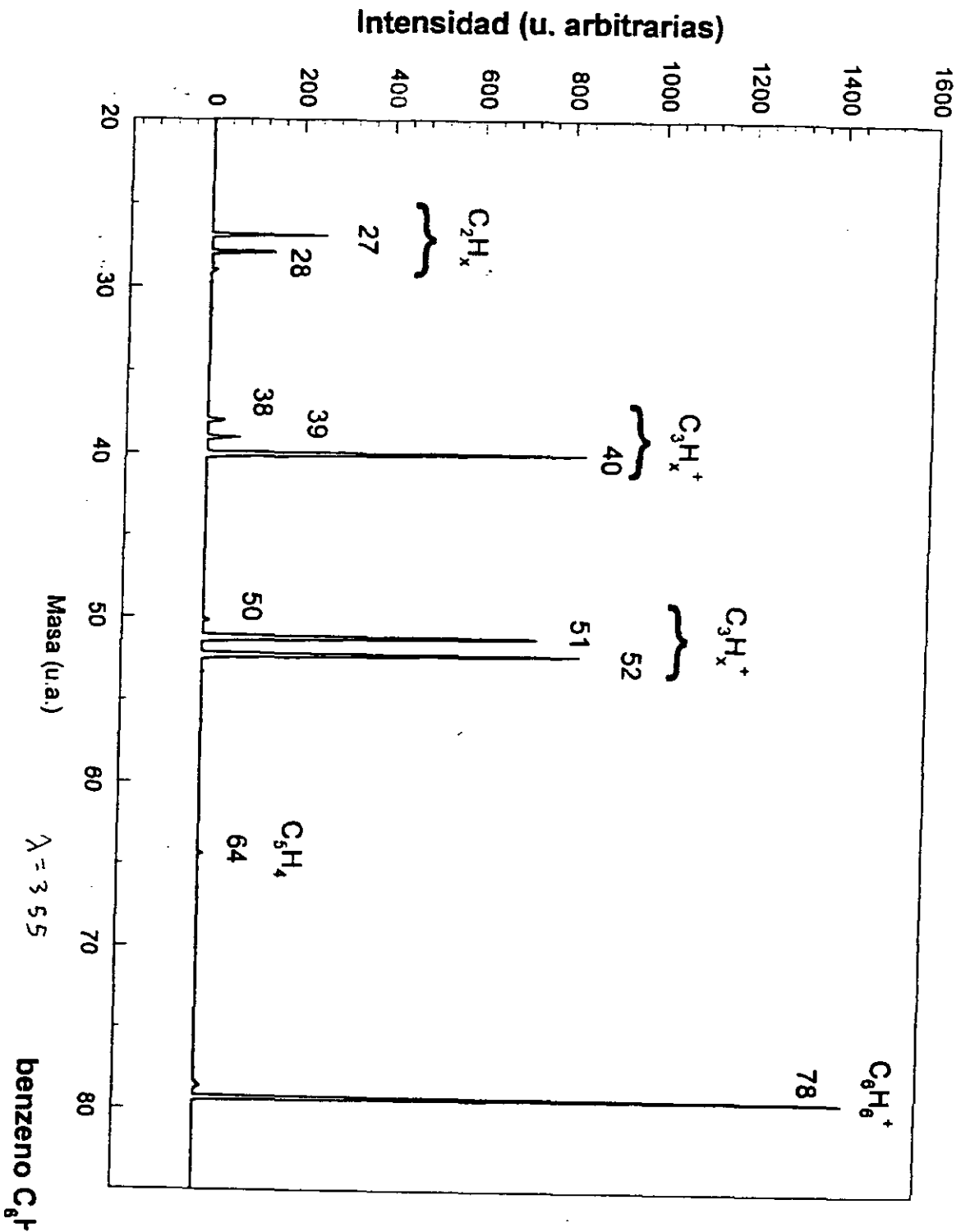
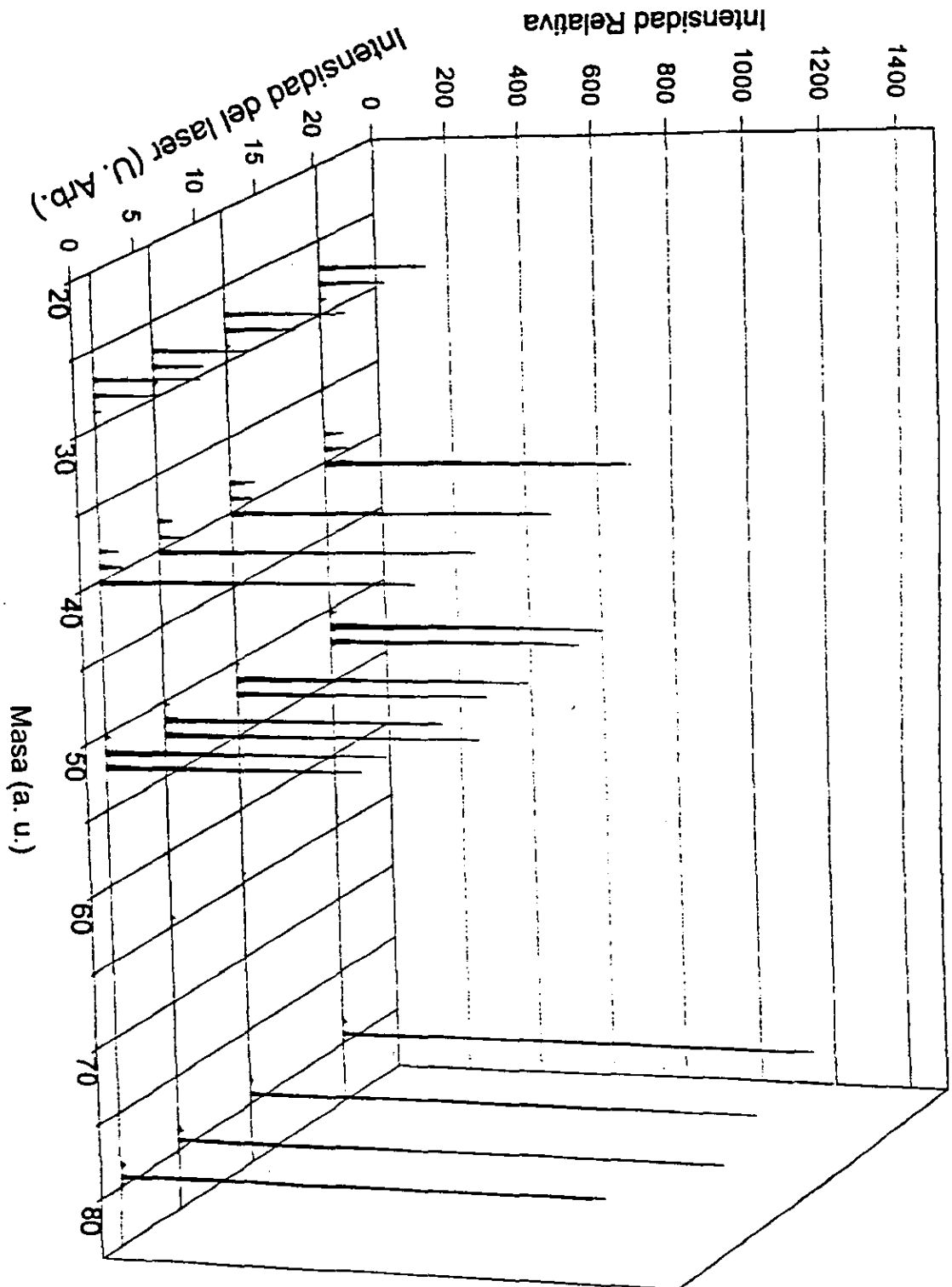


Figura 6.3: Espectros de tiempo de vuelo tomados para diferentes aperturas de un diafragma para $\lambda_2 = 355$ nm. No se observan cambios cualitativos debido a la concentracin de la potencia en torno al eje donde viaja el haz láser.



Los detalles experimentales se encuentran en el capítulo 4, por lo tanto aquí solo se mencionan las condiciones en que fueron tomados los espectros.

El gas molecular de benceno se obtiene por la evaporación de benceno líquido con una pureza de 99%. La evaporación se logró por medio de la presión de vapor al conectar una manguera desde el líquido a la cámara de interacción al vacío.

Cuando se logra una cantidad suficiente de gas, se pone en marcha el jet molecular. La presión base fue en todos los espectros presentados del orden de 10^{-7} Torr. La presión incrementa en dos ordenes de magnitud con el jet molecular funcionando para tener una presión de trabajo del orden de 10^{-5} Torr.

La distribución de estados de la molécula depende de la presión inicial y de la geometría de nuestro inyector de gases como se explicó en el capítulo 4. Se estima que la temperatura del benceno en la cámara es alrededor de 100-150 K. A esta temperatura se obtiene un 90% de la población total de moléculas con energía por debajo de .075 eV y una población de alrededor de 5% con energía de .075 eV [3], lo que será importante en el análisis de ionización.

En la tabla se presentan los voltajes utilizados en el tubo de tiempo de vuelo para obtener los espectros:

Voltaje Placa 1	3.21 kV
Voltaje Placa 2	2.9 kV
Voltaje Lente	2.21 kV
Channeltron	3.5 kV

Con este arreglo se obtiene una resolución de masas de $m/\Delta m = 1000$ para 52 u.m.a.. La potencia del láser es de $\sim 10^{13}$ W/cm² y se utilizó una lente de 15 cm de distancia focal para enfocar el haz láser. Para $\lambda_2 = 355$ nm se realizaron varias medidas variando el radio del haz láser. Es claro de la figura 6.3 que se presenta que no existe un cambio significativo para las distintas aperturas del iris que se usó.

Esta regularidad de los espectros se puede explicar debido a el perfil gaussiano del haz que concentra la mayoría de los fotones en torno al eje por donde viaja el haz por lo tanto al reducir el radio de entrada del haz no se disminuye significativamente la densidad de potencia.

De acuerdo a la figura 6.1 de los iones producto de la MFD, para

$\lambda_1 = 532$ nm, hay tres grupos claramente identificables H^+ , C^+ y $C_2H_x^+$. No se observan cuentas de iones más pesados lo que nos permite inferir que la disociación es muy efectiva y la larga duración del pulso láser (9 ns) permite a la molécula avanzar en la cadena de fragmentos que se plantea en el modelo del capítulo anterior.

En contrapartida, para $\lambda_2 = 355$ nm (figura 6.2) el ion más abundante es el benceno y se aprecian claramente los grupos $C_4H_x^+$, $C_3H_x^+$ y $C_2H_x^+$. No se observan fragmentos $C_5H_x^+$, lo que significa que no existen canales que fragmenten al benceno de esta manera, como ya se ha observado en diversos experimentos reportados en la literatura [8, 3]

6.3 Discusión

Como se menciona al inicio del capítulo 5. Los experimentos de Boesl[4] demuestran que el proceso de fragmentación comienza después de la ionización del benceno. En la siguiente sección se hace una descripción de la escala de excitación que sigue la molécula de benceno para ionizarse.

La importancia de conocer detalladamente la escala de excitación que lleva a la ionización es que el número de iones que se produce en las cadenas de fragmentación queda totalmente determinada por el número inicial de iones de benceno como se explica en detalle en el modelo para la fragmentación.

En este análisis serán importantes las funciones vibronicas, que son la conjunción de las funciones vibracionales y electrónica.

En los experimentos realizados, se utilizaron dos frecuencias del láser Nd:Yag, $\lambda_1 = 532$ nm y $\lambda_2 = 355$ nm, para energías por fotón de 2.33 eV y 3.49 eV respectivamente.

La MultiFotoIonización del Benceno por fotones de $\lambda_1 = 532$ nm depende de la población inicial de la molécula neutra. Si la temperatura de la molécula neutra antes de la interacción es alta, entonces estados vibracionales excitados estarán ocupados por algún porcentaje de las moléculas. Si la simetría de estos estados es la correcta. Entonces se permitirán las transiciones y se iniciará una escala de excitación para ionizar al benceno por la absorción de 4 fotones.

La MPI por fotones de $\lambda_2 = 355$ nm ha sido observada con anterioridad. La absorción de dos fotones están en resonancia con el estado

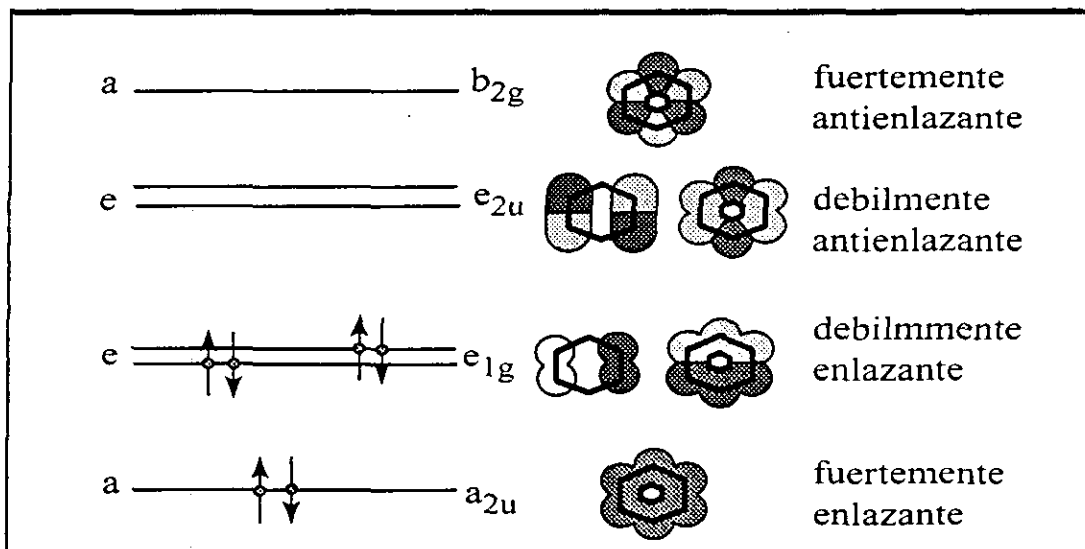


Figura 6.4: Configuración del primer estado electrónico excitado S^1 .

de Rydberg $n = 3$. El tercer fotón ioniza el benceno dejando un exceso de energía de 1 eV.

6.3.1 Escalas de excitación λ_1

A continuación se presenta un análisis cualitativo de los estados a los que accede la molécula del benceno cuando utilizamos una longitud de onda de $\lambda_1 = 532$ nm. Los orbitales π son los orbitales enlazantes más debiles de la molécula de benceno, y por tanto el estado base y el primer estado electrónico excitado están determinados por ellos. Puesto que hay seis electrones π en el estado más bajo ellos forman la configuración $(a_{2u})^2(e_{1g})^4$ formando un estado $^1A_{1g}$ totalmente simétrico¹. El primer estado excitado se obtiene tomando un electrón de el orbital e_{1g} y poniendolo en el siguiente orbital superior e_{2u} . Con esto se obtiene la configuración $(a_{2u})^2(e_{1g})^3(e_{2u})$ que lleva a seis estados:

$$^3B_{1u}, ^3B_{2u}, ^3E_{1u}, ^1B_{1u}, ^1B_{2u}, ^1E_{1u}$$

La separación en energía se debe a la repulsión interelectrónica que no está contemplada en la idea simple de los orbitales moleculares que

¹Ver tabla de caracteres Cap. 2

se han revisado. Los estado electrónicos superiores del benceno, se logran poniendo los electrones π en orbitales π más altos, creando la configuración $(a_{2u})^2(e_{1g})^3(b_{2g})$ y $(a_{2u})(e_{1g})^4(e_{2u})$.

Es posible distinguir dos poblaciones de la molécula neutra de benceno antes de la interacción. Un 95% de la población total se encuentra en el estado base vibracional y un 5% tiene la energía suficiente (.075 eV) para activar un estado vibracional.

Esta diferencia es importante. La población que está en el estado base vibracional, necesitará de 4 fotones para ionizarse. La población que está en el estado vibracional ν_6 tomará 2 fotones para llegar al primer estado electrónico excitado. Absorberá 2 fotones más para ionizarse, completando un esquema de 2+2 fotones para ionizarse, pasando por un estado real intermedio S_1

El primer estado electrónico excitado² denotado S_1 o \tilde{A} corresponde a una energía de 4.72316 eV sobre el estado base (Dietz 82). Con el haz láser sintonizado en 532nm, cada uno de los fotones tiene una energía de 2.33 eV, por lo cual después de la absorción de dos de estos fotones la molécula tendrá una energía de excitación de 4.66 eV, apenas por debajo de la energía de estado S_1 . Sin embargo, si consideramos que estamos en el primer estado vibracional excitado en el estado base electrónico S_0 que corresponde a un cuanto de excitación $\nu_6=.075$ eV, entonces la absorción de dos fotones produce una energía de excitación de 4.7353 eV, que se encuentra entre el primer estado electrónico excitado S_1 y el primer estado vibracionalmente excitado de S_1 con energía de 4.752176 eV. La vida media de este estado es de 79 ns (Dietz 82) por lo que se considera que la molécula permanece ahí en la espera de más fotones.

Para la población inicialmente en el estado base, la subsecuente absorción de otros dos fotones lleva a una energía de excitación total de 9.32 eV. Comparando con la energía de ionización del benceno de 9.242092 eV, se obtiene una energía de exceso de 0.0779 eV. Hasta este momento la molécula del benceno se ioniza, pero el primer umbral de disociación es aún más alto.

²La notación S corresponde a un sigleto, y el subíndice 1 se refiere a que es el primer estado excitado, \tilde{A} denota también el primer estado excitado con el mismo spin que \tilde{X} el estado base

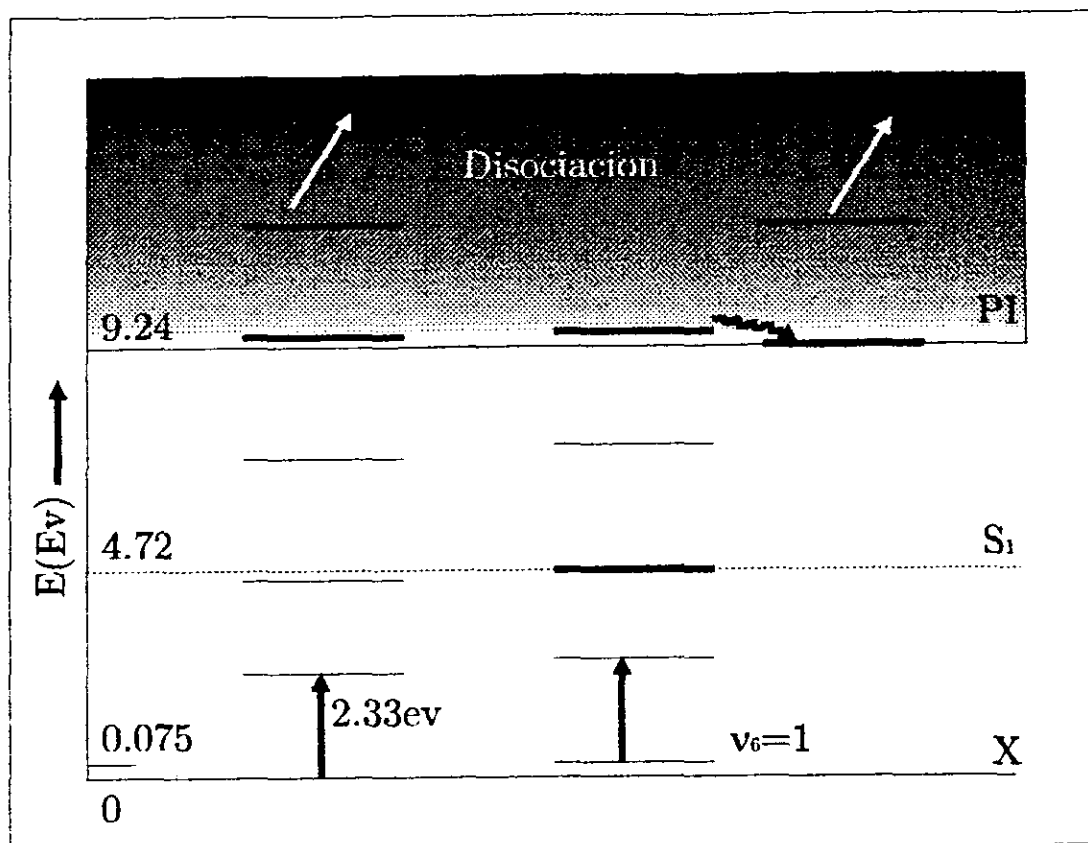


Figura 6.5: MPI del benceno. Escala de excitación para $\lambda_1 = 532 \text{ nm}$ con una energía de 2.33 eV . Se muestran los esquemas con v_6 como condición inicial y el estado base vibracional como condición inicial.

Para la población inicialmente en el estado v_6 , la energía después de 4 fotones es de 9.395 . Solamente 0.1529 eV por encima del umbral de ionización.

Al estado base del ion de benceno $C_6H_6^+$ le hace falta un electrón del orbital $1e_{1g}$ y forma por tanto un estado $^2E_{1g}$. Aún cuando el orbital $1e_{1g}$ es un orbital π enlazante, la promoción de este electrón al continuo, no cambia la energía de enlace total mucho, pues la molécula cuenta todavía con 17 electrones en orbitales enlazantes, sin contar los que forman los enlaces $C - H$.

Cuando se supera el potencial de ionización, las dos poblaciones pueden analizarse de la misma manera, ya que la energía de exceso es tomada por el electrón que se pierde al ionizar a la molécula.

La siguiente absorción de un fotón más lleva a una energía de 11.65 eV, que corresponden a una energía de exceso de 0.16 eV sobre el estado electrónicamente excitado \hat{B} del ion de benceno, (esta notación se refiere a que tiene la misma multiplicidad del estado base). Significa entonces que se accede a un estado vibracionalmente excitado de el estado electrónicamente excitado \hat{B} . En este punto la tasa de disociación es del orden de $k \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ por lo que se asume que todavía puede absorber fotones el ion de benceno.

El siguiente estado excitado se encuentra a una energía de excitación de 13.70 eV sobre el estado base. Por tanto la absorción de seis fotones lleva a una energía de excitación de 13.98 eV. En esta zona se considera que la molécula se disocia rápidamente, pues la tasa de disociación total es del orden de $k > 10^7 \text{ s}^{-1}$.

6.4 Acoplamiento vibracional

En esta sección se explica el porque de la consideración de dos poblaciones iniciales del benceno neutro. El motivo es que es más efectiva la ionización de las moléculas en el estado v_6 que las que están en el estado base vibracional por razones de energía y de simetría.

La absorción de fotones depende de las reglas de selección. Como se vio en el capítulo 3 las reglas de transición dependenden de la existencia de un dipolo eléctrico y de la simetría de el elemento de matriz correspondiente.

La transición del estado base al primer estado excitado $\tilde{A}^1B_{2u} \leftarrow \tilde{X}^1A_{1g}$ por fotones de 260 nm es un ejemplo de de transiciones prohibidas. La transición está prohibida, ya que el dipolo pertenece a la especie de simetría E_{1u} y A_{2u} .

La transición desde el estado base al estado base vibracional del primer estado electrónico denotada $0 - 0$ no se observa, sin embargo la misma transición con $\Delta v_6 = 1$ (Este modo³, el v_6 tiene simetría e_{2g}) es prominente (Ver Dietz 82). En adición cuando está presente el modo v_1 el llamado modo de respiración, también se observa la transición.

El modo v_1 es totalmente simétrico a_{1g} , por tanto la simetría no impide la transición y no hay restricción sobre Δv_1 . Para distintos

³Ver figuras de los modos normales del benceno Cap. 2

niveles de excitación de v_1 se conserva la simetría total D_{6h} en los niveles electrónicos \tilde{X} y \tilde{A} , la única diferencia es que el tamaño del anillo es diferente en ambos estados.

Un análisis rotacional realizado por Bernart confirma que el enlace $C - C$ crece 0.0353 \AA de su valor original de 1.397 \AA en el estado base \tilde{X}^1A_{1g}

La transición $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ que está electrónicamente prohibida, se vuelve posible gracias a el acoplamiento (coupling) vibracional.

Este hecho fue explicado por Herzberg y Teller. Es importante porque es una ruptura de la aproximación de Born-Oppenheimer, puesto que los grados de libertad vibracionales y electrónicos ya no pueden ser separados. Para hacer que esta transición al estado excitado sea posible se utiliza la simetría de la función vibrónica ($\Gamma^{el} \otimes \Gamma^{vib} = \Gamma^{vibronica}$)

Para la transición $\tilde{A}^1B_{2u} \leftarrow \tilde{X}^1A_{1g} 6_0^1$ se debe considerar el elemento de matriz:

$$\int \psi_{vibronica}^* \mu \psi'_{vibronica} d\tau$$

entre los estados que interactúan. La simetría vibrónica del estado base es A_{1g} mientras que la simetría vibrónica del estado excitado es $B_{2u} \otimes e_{2g} = E_{1u}$. Puesto que μ_x y μ_y tiene simetría E_{1u} , la integral de transición es ahora diferente de cero. Puesto que los grados de libertad vibracional y electrónico están mezclados la transición $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ es ahora permitida. La inclusión de un solo cuanto de vibración no simétrico cambia la simetría total del estado excitado y permite la transición.

La intensidad de la transición vibrónica depende de la mezcla de la función de onda vibracional y electrónica. Mientras esta mezcla no sea demasiado fuerte, se puede estimar por teoría de perturbaciones.

Se considera una función de orden cero electrónica y vibracional sin los efectos de la interacción vibracional.

$$\hat{H}_e^0 \psi_e^0 = E_e \psi_e$$

Aquí el hamiltoniano es el que describe la parte electrónica de el hamiltoniano total y depende paramétricamente de las coordenadas vibracionales. El acoplamiento vibracional se deriva expandiendo el hamiltoniano en una serie de potencias de las coordenadas vibracionales Q_i .

$$\hat{H}_e = \hat{H}_e^0 + \sum_i \left(\frac{\partial \hat{H}_e}{\partial Q_i} \right)_{Q_i=0} Q_i + \dots$$

Truncando la expansión al término lineal en Q_i , el operador de perturbaciones es

$$\hat{H}' = \sum_i \left(\frac{\partial \hat{H}_e}{\partial Q_i} \right)_{Q_i=0} Q_i$$

La función del estado excitado ψ_f^0 se mezcla con la función de orden cero a través del término de perturbativo

$$\psi_{e'} = \psi_f^0 + \sum_{k \neq f} c_k \psi_k^0$$

con

$$c_k = \frac{\langle \psi_k^0 | \hat{H}' | \psi_f^0 \rangle}{E_f^0 - E_k^0}$$

El grado de mezcla está determinado por la magnitud del elemento de matriz del acoplamiento $\langle \psi_k^0 | \hat{H}' | \psi_f^0 \rangle$ y la separación $(E_f^0 - E_k^0)$. La integral de transición es entonces

$$\begin{aligned} M_{e'e''} &= \int \psi_{e'}^* \mu \psi_{e''} d\tau \\ &= \int (\psi_f^*)^0 \mu \psi_{e''}^0 d\tau_e + \sum c_k \int (\psi_k^*)^0 \mu \psi_{e''}^0 d\tau_e \end{aligned}$$

Para la transición $\tilde{A}^1 B_{2u} \leftarrow \tilde{X}^1 A_{1g}$ el primer término de la ecuación es cero y la suma está dominada por la interacción con el cercano $\tilde{C}^1 E_{1u}$. La transición electrónica $\tilde{C}^1 E_{1u} \leftarrow \tilde{X}^1 A_{1g}$ está completamente permitida.

El modo v_6 de simetría e_{2g} se mezcla con el estado $\tilde{A}^1 B_{2u}$ para dar un estado de simetría E_{1u} .

El estado $\tilde{A}^1 B_{2u}$ con $v_0 = 1$ vibracional se mezcla con el estado electrónico $\tilde{C}^1 E_{1u}$ de la misma simetría. La transición electrónica $\tilde{A}^1 B_{2u} \leftarrow \tilde{X}^1 A_{1g}$ se observa gracias a la intensidad prestada por la transición $\tilde{C}^1 E_{1u} \leftarrow \tilde{X}^1 A_{1g}$ a través de la interacción vibrónica que involucra a v_1 y v_6 . El elemento de matriz de la interacción entre los dos estados determina la magnitud del efecto Herzberg-Teller. Este elemento de matriz puede expresarse como

$$\langle \psi_k^0 | \hat{H} | \psi_f^0 \rangle = \langle \psi_k^0 | \left(\frac{\partial H}{\partial Q_i} \right)_{Q_i=0} Q_i | \psi_f^0 \rangle$$

y es distinto de cero solo si la simetría

$$\Gamma^{u_j^0} \otimes \Gamma^{Q_i}$$

del estado \tilde{A} es la misma que la simetría del estado \tilde{C} . Ya que \hat{H} y $\left(\frac{\partial H}{\partial Q_i}\right)_{Q_i=0}$ son totalmente simétricos respecto a los operadores de simetría de el grupo puntual de la molécula.

Esto lleva a la regla de selección

$$\Delta v_i = \pm 1, (\pm 3, \pm 5, \dots)$$

6.5 Escala de excitación λ_2

Para la absorción de un fotón de $\lambda_2 = 355$ nm se tiene menos información en los artículos consultados, pero se puede especular sobre la escala de excitación que el ion sigue hasta la disociación. La fragmentación en esta frecuencia es menos extensiva que con $\lambda_1 = 532$ nm en parte esto sucede porque la potencia del láser es mucho más grande en λ_1 que en λ_2 , pero también se debe a que en la excitación por λ_2 encuentra más estados reales en la escala de excitación haciendolo un proceso de MPI resonante más o menos.

En la absorción de λ_2 encontramos un estado de Rydberg. Como se explico anteriormente los estados de Rydberg del benceno son muy estables por el gran número de electrones en orbitales de enlace en el ion de benceno.

Neuhauser *et. al.* [10] han encontrado recientemente 20 series de Rydberg para el benceno, pero tradicionalmente se sabía solo de cuatro de estas series y estas han sido analizadas con detalle mucho antes. De estas observaciones encontramos que el estado de Rydberg para $n = 3$ corresponde a una energía de excitación de 6.9292 eV. Si la molécula absorbe dos fotones de λ_2 tendrá una energía de excitación de 6.98 eV apenas 0.06 eV por encima de este estado. La subsecuente absorción de dos fotones lleva a una energía de excitación de 13.96 eV en la región donde la disociación es dominante.

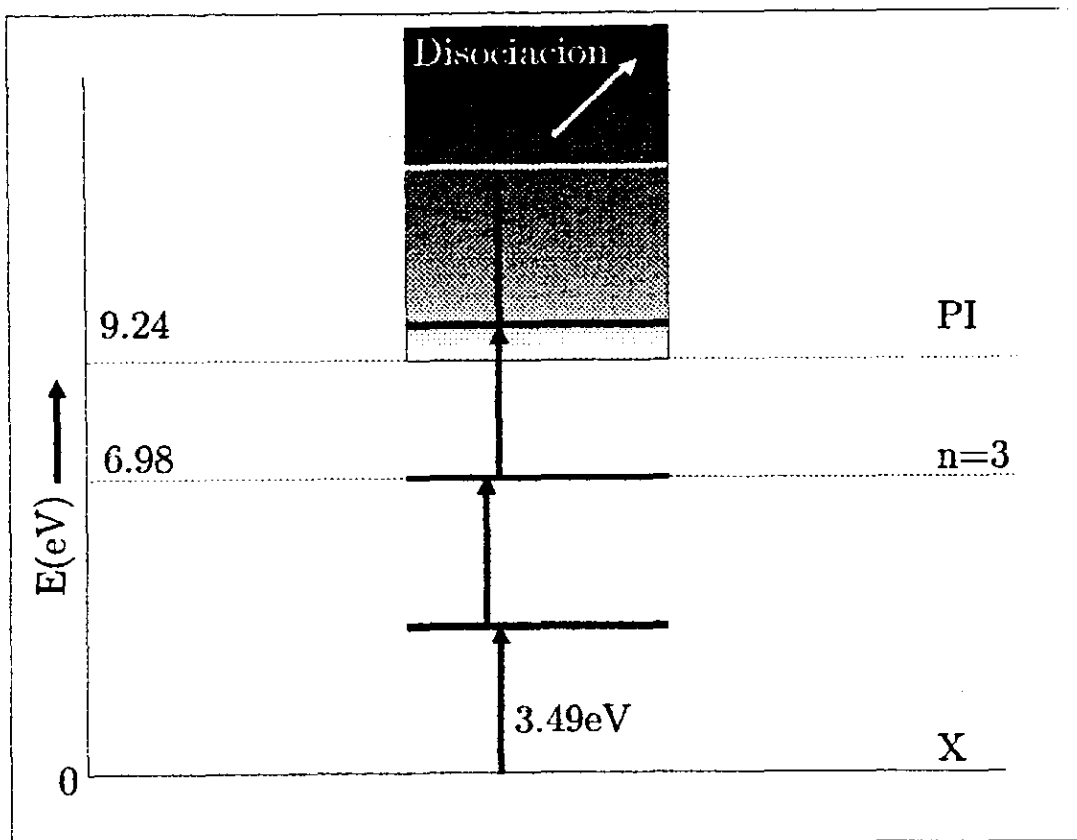


Figura 6.6: MPI del benceno. Escala de excitación para $\lambda_2 = 355$ nm con una energía de 3.49 eV.

6.6 Conclusiones

Es claro a partir de los espectros de masas que los pasos de la disociación son completamente distintos para ambas frecuencias. Mientras para $\lambda_1 = 532$ nm el ion más abundante es el carbón, C^+ , el ion más pequeño posible, para $\lambda_2 = 355$ nm el ion más abundante es el ion más grande, el benceno.

De acuerdo al modelo descrito en el capítulo pasado, el grado de fragmentación depende de la energía media por molécula. Si la energía media por molécula es alta, el grado de disociación será alto. Por el contrario, si la molécula no absorbe cierta cantidad de energía promedio, entonces la disociación no será extensiva.

La cantidad de energía promedio por molécula que se translada

a la molécula depende de la potencia de el haz láser y de la tasa promedio \hat{k} . Esta tasa promedio contiene la información cuántica de las transiciones entre estados entre los iones que participan en un canal de disociación.

A partir de las precisiones anteriores podemos utilizar los resultados reportados por Dietz para señalar particularidades de nuestro experimento. La razón para poder trasladar esta información a nuestro experimento radica en el hecho de que la información de las particularidades de el proceso para cada frecuencia se encuentra en la tasa promedio \hat{k} y la diferencia en tasas \hat{k} significa una translación de los resultados. Pero la información acerca de la energía promedio es válida para todas las frecuencias.

En la figura se muestran los canales de disociación que especifican como se avanza en el grado de excitación. Las líneas verticales significan la excitación por fotones y las líneas verticales significan la disociación de los iones. En la figura no se incluyen los fragmentos neutros ni canales más débiles como la producción de iones de hidrógeno.

De acuerdo a lo anterior se describen los canales de disociación que llevan a la producción de iones.

Lista de cadenas de reacción y energías de activación.

Reacción	Energía de activación
$C_6H_6^+ \rightarrow C_4H_4^+ \rightarrow C_4H_3^+ \rightarrow C_4H_2^+ \rightarrow C_4H^+ \rightarrow C_3H^+ \rightarrow C_3^+ \rightarrow C_2^+ \rightarrow C^+$	42.3 eV
$C_6H_6^+ \rightarrow C_4H_4^+ \rightarrow C_4H_3^+ \rightarrow C_4H_2^+ \rightarrow C_4H^+ \rightarrow C_3H^+ \rightarrow C_3^+ \rightarrow C^+$	36.1 eV
$C_6H_6^+ \rightarrow C_3H_3^+ \rightarrow C_3H_2^+ \rightarrow C_3H^+ \rightarrow C_2^+ \rightarrow C^+$	33.5 eV
$C_6H_6^+ \rightarrow C_3H_3^+ \rightarrow C_3H_2^+ \rightarrow C_3H^+ \rightarrow C_3^+ \rightarrow C^+$	27.3 eV
$C_6H_6^+ \rightarrow C_4H_4^+ \rightarrow C_3H^+ \rightarrow C_3^+ \rightarrow C_2^+ \rightarrow C^+$	30.0 eV
$C_6H_6^+ \rightarrow C_4H_4^+ \rightarrow C_2H_2^+ \rightarrow C_2H^+ \rightarrow C_2^+ \rightarrow C^+$	25.3 eV

Para la aparición por primera vez de C^+ en el espectro, se requieren, alrededor de 20-25 eV de energía interna por cada molécula de benceno, alrededor de 10-15 eV por ion de benceno. Para obtener esta energía media promedio se requiere la absorción de a 10 a 12 fotones de 2.33 eV. Sin embargo la contribución de estos canales no aporta cantidades significativas de C^+ . Es posible observar algo en el espectro de masas final por la contribución de canales de fragmentación que han absorbido más fotones, estos canales entran en el espectro ya que existen distintas

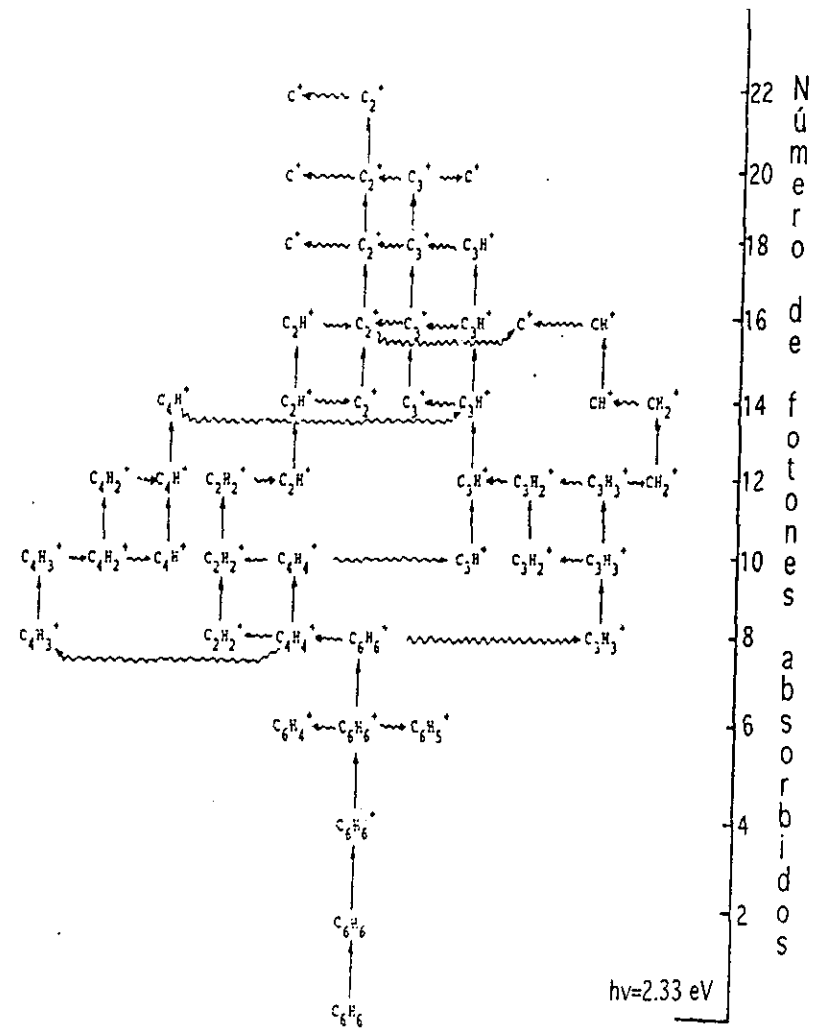


Figura 6.7: Canales de disociación como función de la energía media por molécula calculado de acuerdo a "branching ratios" reportados y a la asunción de una \bar{k} promedio.

probabilidades de absorción debido a la contribución de distintas $H_\alpha(\tau_p)$ para una intensidad de láser I fija.

Por tanto la aparición de abundancias de C^+ es posible por la participación de canales con energías de 40 eV o más que corresponden a 17 o más fotones. **Para obtener, como en nuestros espectros, abundancias relativas de C^+ del orden de 30 a 100% se requiere de energías promedio por molécula del orden de 40-48 eV.**

Debido a la saturación de C^+ para el espectro de masas de $\lambda_1 = 532$ nm la suposición es que la energía promedio por molécula de benceno alcanza los 48 eV, lo que supone la absorción de 20 a 21 fotones por molécula. Lo que se entiende gracias a la potencia muy alta en la interacción.

Para $\lambda_2 = 355$ nm los espectros muestran que la fragmentación no es tan extensiva, lo que significa que la cantidad de energía por molécula es poca. Por lo tanto la energía trasladada a las moléculas es menor debido a una menor tasa promedio de excitación y fragmentación y debido a que la potencia del láser en este experimento es menor que en la otra longitud de onda.

La aparición de C_2H^+ se da a una energía media de 18 eV. Puesto que el ion principal en este espectro es el benceno, podemos decir que la energía media es del orden de 15 eV, lo que corresponde a la absorción de 5 fotones en promedio.

6.7 Sumario

Se realizaron experimentos de Multifotodisociación y MultiFotolonización. Utilizando un arreglo experimental con un tubo de tiempo de vuelo como espectrometro de masas para identificar los iones producto de la disociación del benceno. La interacción fotónica en este caso utiliza fotones visibles y una potencia que situa a la interacción en el límite de campo intenso debido a la alta densidad fotónica en la interacción.

Se realizaron cálculos analíticos y simulaciones de el tránsito de los iones en el tubo de vuelo para calibrar el tubo de vuelo. En base a esta calibración se realizaron estudios de disociación.

De acuerdo a la literatura y al modelo estadístico de Dietz. La fragmentación ocurre en dos pasos bien diferenciados. El benceno se excita a través de una escala y cuando alcanza el potencial de ionización, aparece un cambio de escala al ion. Donde la absorción de fotones disocia la molécula.

De acuerdo al modelo, la energía media absorbida por molécula dicta el grado de fragmentación sobre los distintos canales de disociación. De acuerdo a este modelo, la absorción de hasta 20 fotones es necesaria para la saturación de C^+ en el espectro de masas resultante de la interacción con $\lambda_1 = 532$ nm a una potencia del orden de 10^{13} W/cm².

En contraposición, para $\lambda_2 = 355$ nm. la absorción de fotones es menos efectiva y por tanto no se transfiere a las moléculas suficiente energía y la fragmentación no es extensiva, obteniendo benceno como ion más abundante.

La MFD y MFI son un proceso espectroscópico poderoso porque permite el estudio detallado de distintos procesos atómicos y moleculares como la disociación de moléculas complejas.

Cuernavaca, Junio 1999

Bibliografía

- [1] W. Dietz, H.J Neusser, U. Boesl, E.W. Schlang y S.H. Lin *Chemical Physics* 66 (1982) 105-127.
- [2] F. Reberstrost, A. Ben-Shaul *J. Chem. Phys* 74-6 (1981) 3255-3264.
- [3] K. Walter, R. Weinkauff, U. Boesl y E.W. Schlang *Chemical Physics Letters* 155-1 (1989) 8-14.
- [4] U. Boesl, H.J: Neusser y E.W. Schlang *Chemical Physics Letters* 87-1 (1982) 1-5.
- [5] M. Kellman *J. Phys. Chem* 87 (1983) 2161-2167.
- [6] B.D. Koplitz y J.K McVey *J. Chem. Phys.* 80-6 (1984) 2271-2262.
- [7] C.E. Otis, J.L. Knee y P.M. Johnson *J. Phys. Chem* 87 (1983) 2232-2239.
- [8] K.R. Newton y R.B. Bernstein *J. Phys. Chem* 87 (1983) 2246-2255.
- [9] Y. Achiba, A. Hiraya y K. Kimura *J. Chem. Phys.* 80-12 (1984) 6047-6051.
- [10] R.G. Neuhauser, K. Siglow y H.J. Neusser *J. Chem. Phys.* 106-3 (1997) 896-907.
- [11] U. Boesl, H.J Neusser, R. Weinkauff y E.W. Schlang *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 4857-4863
- [12] U. Boesl, H.J. Neusser y E.W. Schlang *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 4327-4332

- [13] C.P. Safvan, R.V. Thomas, D. Mathur *Chemical Physics Letters* 286 (1998) 329-335
- [14] V.R. Bhardwaj, K. Vijayalakshmi, D. Mathur *Physical Review A* 59-2 (1999) 1392-1398.
- [15] Merrick J. De Witt, Robert J. Levis *J. Chem. Phys.* 102-21. (1995) 8670-8673
- [16] David P. Taylor, Jon G. Goode, Jeffrey E. LeClaire, Philip M. Johnson *J. Chem. Phys.* 103-14 (1995) 6293-6295
- [17] James P. Reily, Karl L. Kompa *J. Chem. Phys.* 73-11 (1980) 5468-5476
- [18] A. Talebpourt, S. Laroche, S.L. Chin *J. Phys. B* 31 (1998) 2769-2772