

Láseres y Reacciones Químicas: Cinética y Dinámica



Dr. Pedro Alberto Enríquez Palma
Departamento de Química,
Universidad de La Rioja

Grupo de Cinética y Dinámica de Reacciones

Depto. Química, Universidad de La Rioja

Laboratorio

Dra. M. Pilar Puyuelo
Dr. Pedro A. Enríquez
Dr. Javier Guallar

Teoría

Dr. Rodrigo Martínez
Dr. Rafael Francia
Dr. José Daniel Sierra
José Angel Martínez González

U.B.

Dr. Miguel González Pérez





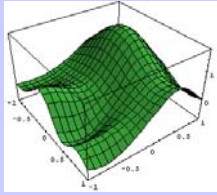
Dinámica de Reacciones Químicas.

¿Qué es la dinámica molecular de reacciones químicas?

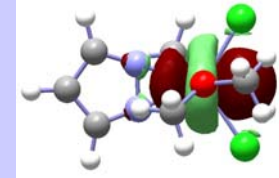
La dinámica molecular trata del estudio a nivel molecular del mecanismo de los procesos químicos elementales. Abarca los movimientos intramoleculares (fotodisociación, isomerización, etc) y las colisiones intermoleculares (colisión átomo-molécula, ión-molécula, molécula-superficie, etc).

La dinámica molecular proporciona un conocimiento detallado de las fuerzas y factores que controlan la reacción química.

La superficie de energía
potencial



Aproximación Born-Oppenheimer

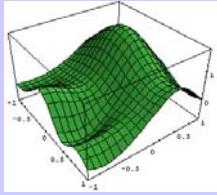


La ecuación de Schrödinger para una molécula.

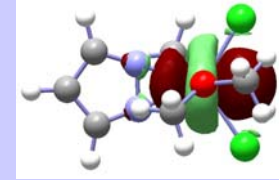
$$\hat{H}\Psi(r,R) = E\Psi(r,R)$$

El operador hamiltoniano general para un sistema de N núcleos y N electrones

$$\hat{H} = \left[\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_{r_i}^2}_{\hat{T}_e} \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M_L} \sum_L \nabla_{R_L}^2}_{\hat{T}_N} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{L \neq J} \frac{Z_L Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_L - R_J|}}_{\hat{V}_{NN}} - \underbrace{\sum_{i,L} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_L|}}_{\hat{V}_{Ne}} \right]$$



Aproximación Born-Oppenheimer



La masa de los núcleos M_L es mucho mayor que la de los electrones m_e , que se mueven a mayor velocidad. Parece razonable separar el movimiento electrónico y nuclear, de modo que

Función de onda completa $\rightarrow$

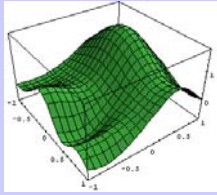
$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \cdot \chi(\mathbf{R})$$

coordenas electrones $\rightarrow$

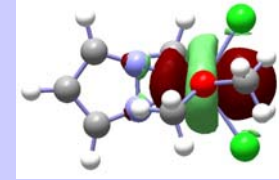
coordenadas núcleos (átomos) $\rightarrow$

función onda electrónica para posiciones fijas de los núcleos $\mathbf{R}$ $\rightarrow$

función onda nuclear $\rightarrow$



Aproximación Born-Oppenheimer

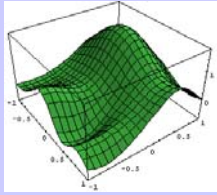


$\Phi(\mathbf{r};\mathbf{R})$ se obtiene resolviendo la parte electrónica de la ecuación de Schrödinger

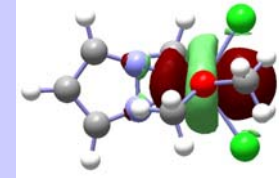
$$\left[\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_{r_i}^2}_{\hat{T}_e} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}}_{\hat{V}_{ee}} - \underbrace{\sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_l|}}_{\hat{V}_{NN}} \right] \Phi(\mathbf{r};\mathbf{R}) = E_{\text{el}}(\mathbf{R}) \Phi(\mathbf{r};\mathbf{R})$$

Esta ecuación describe el movimiento de los electrones cuando los núcleos están en posiciones fijas con coordenadas $\mathbf{R}$. La función de onda electrónica $\Phi(\mathbf{r};\mathbf{R})$ y la energía $E_{\text{el}}(\mathbf{R})$ dependen de las coordenadas nucleares $\mathbf{R}$.

“clumped nuclei approximation”



Aproximación Born-Oppenheimer



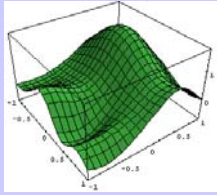
$\chi(\mathbf{r};\mathbf{R})$ se obtiene resolviendo la parte nuclear de la ecuación de Schrödinger

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2}_{\hat{T}_N} + \underbrace{U(\mathbf{R})}_{\text{potencial}} \chi(\mathbf{R}) = E \chi(\mathbf{R})$$

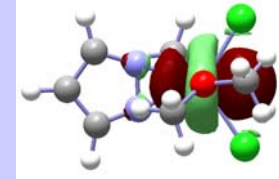
En esta ecuación $U(\mathbf{R})$ representa el potencial efectivo al que están sujetos los núcleos.

$$U(\mathbf{R}) = E_{\text{el}}(\mathbf{R}) + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_I - R_J|}}_{\hat{V}_{NN}}$$

$U(\mathbf{R})$ es conocida como la **superficie de energía potencial** o **función de energía potencial** de los núcleos.

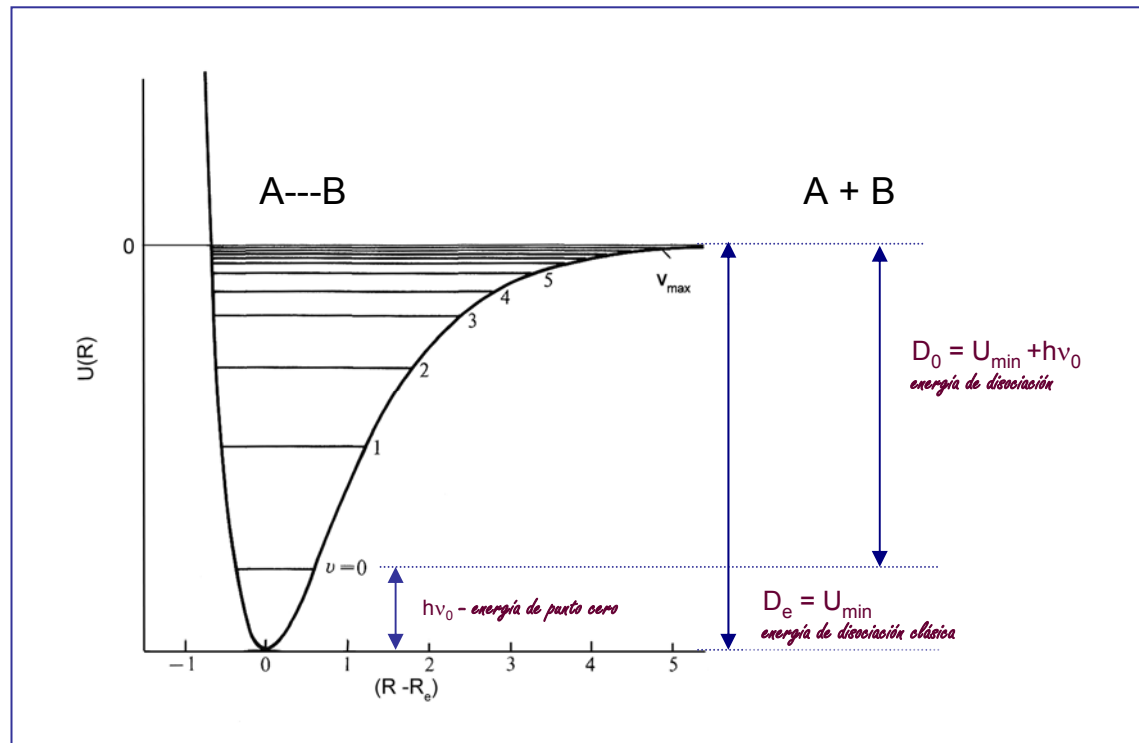


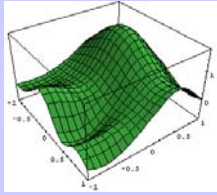
Superficies de Energía Potencial



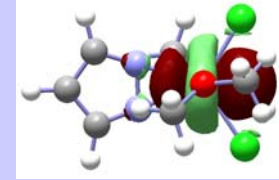
Moléculas diatómicas.

Para una molécula diatómica $U(\mathbf{R})$ es función de la distancia internuclear R y puede representarse con una curva de energía potencial.



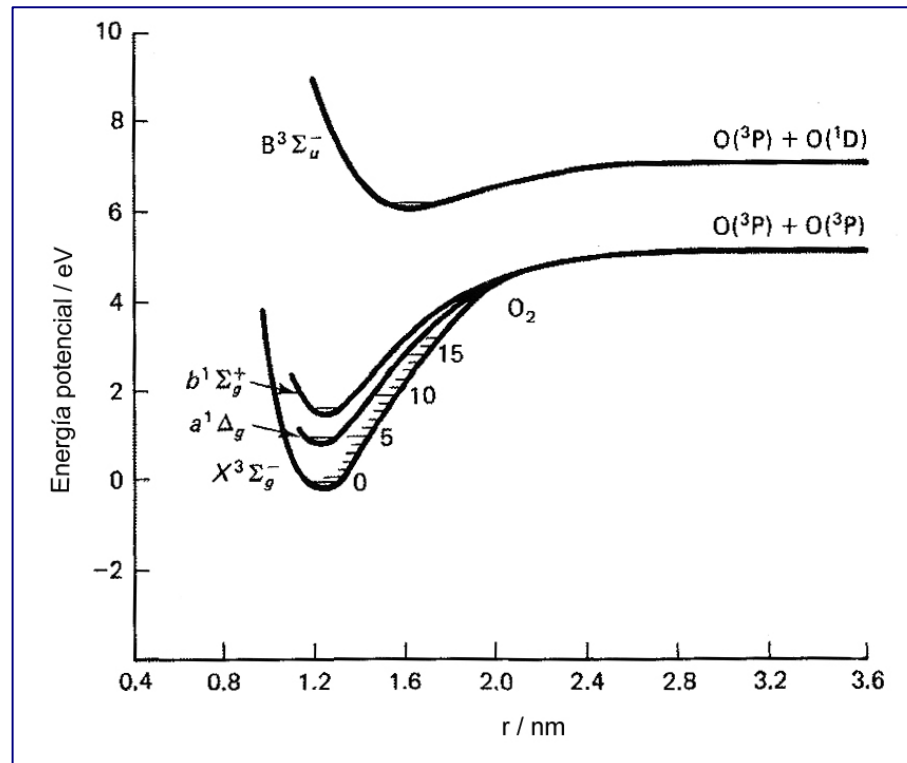


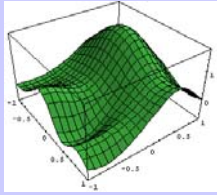
Superficies de Energía Potencial



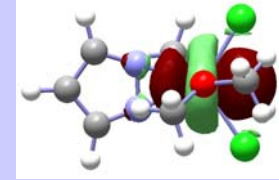
Moléculas diatómicas.

Para una molécula diatómica $U(\mathbf{R})$ es función de la distancia internuclear R y puede representarse con una curva de energía potencial.





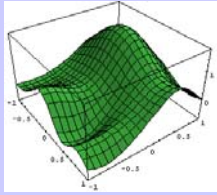
Superficies de Energía Potencial



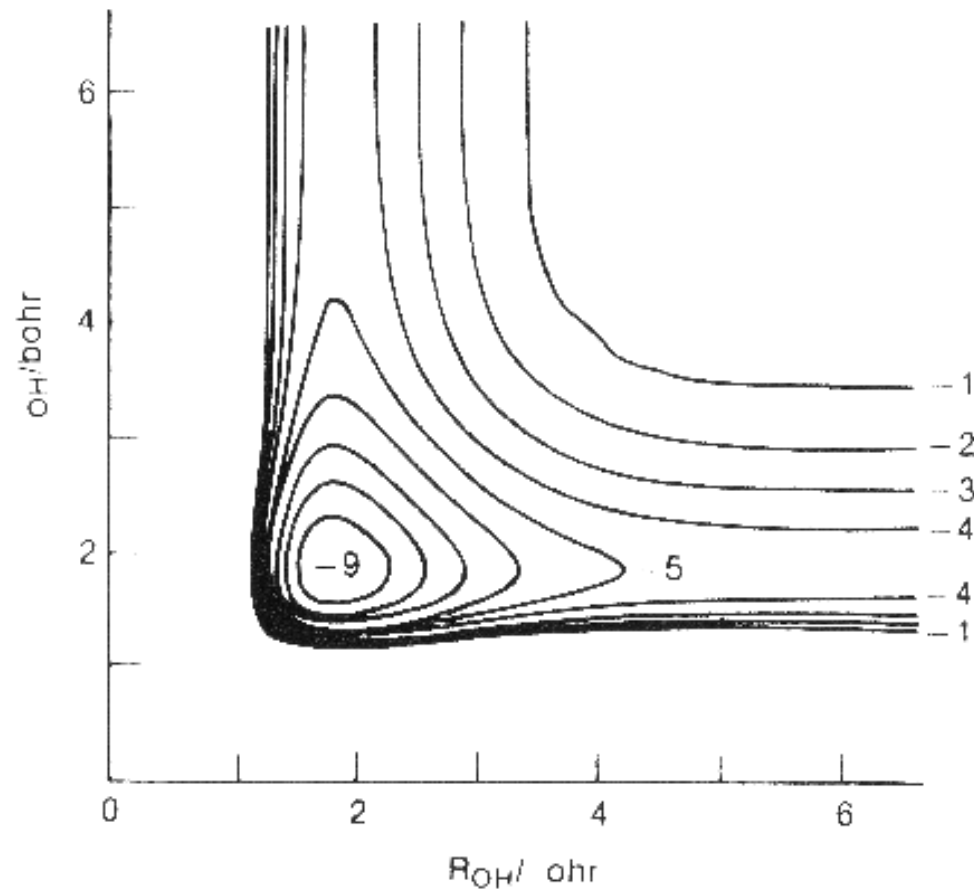
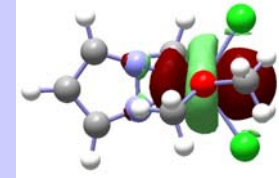
Moléculas poliatómicas.

Para una molécula poliatómica con N átomos, la hipersuperficie de energía potencial es una función de $3N - 6$ variables. Una función de tres variables no puede representarse gráficamente y en general se representa $U(\mathbf{R})$ en la coordenada z frente a otras dos coordenadas x, y , mientras se mantiene el resto de las variables fijas.

Por ejemplo, en un sistema triatómico ABC , $U(\mathbf{R})$ depende de $3 \cdot 3 - 6 = 3$ coordenadas R_{AB} , R_{BC} , R_{AC} , o de dos coordenadas y un ángulo. Para dibujar la hipersuperficie necesitamos un espacio de cuatro coordenadas. Es habitual fijar el ángulo $\widehat{ABC}$ y representar $U(R_{AB}, R_{BC}, \widehat{ABC} \text{ constante})$ para distintos valores del ángulo $\widehat{ABC}$.



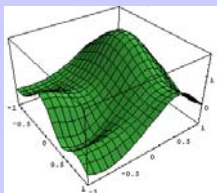
Superficies de Energía Potencial



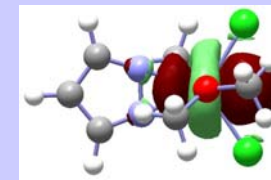
Diagramas de contorno de la superficie para H_2O con un ángulo de enlace de 104.5° . Note la simetría del potencial alrededor de la diagonal.

Energías en eV y distancias en bohr.

Adaptado de la figura 4.10 de Levine y Bernstein (1987)

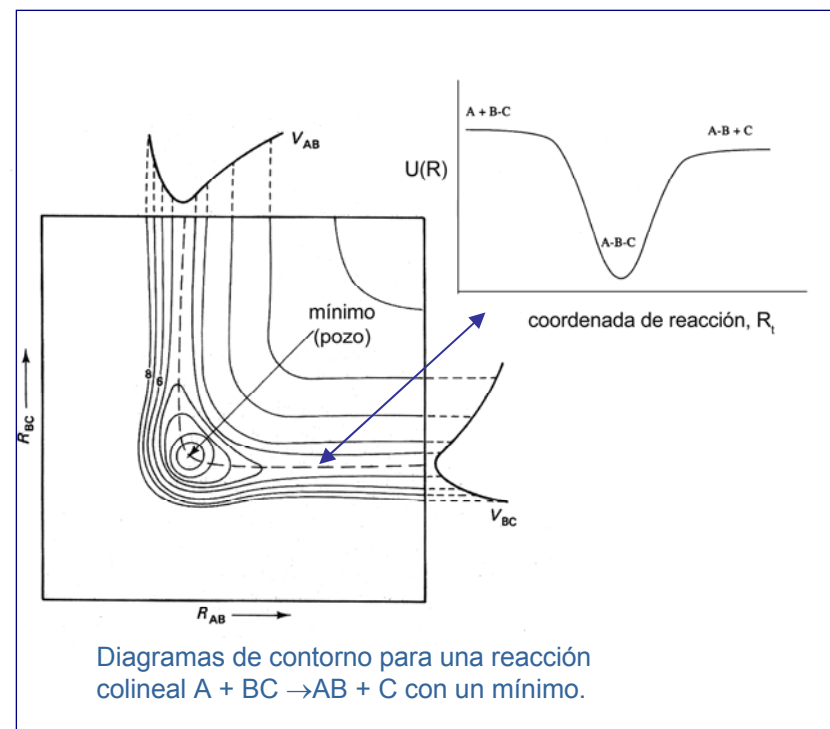
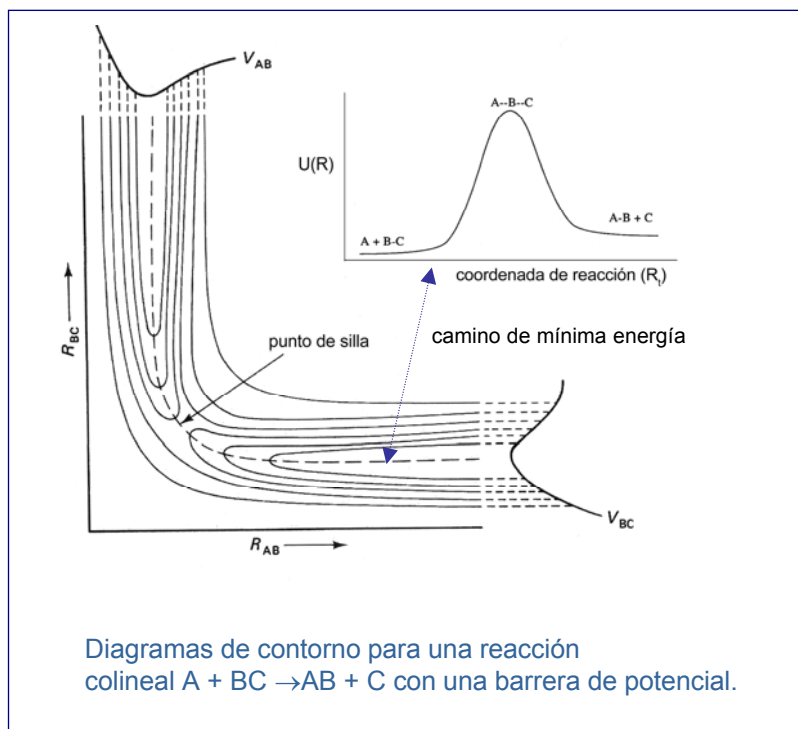


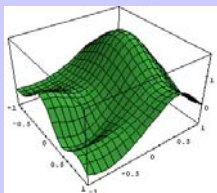
Superficies de Energía Potencial



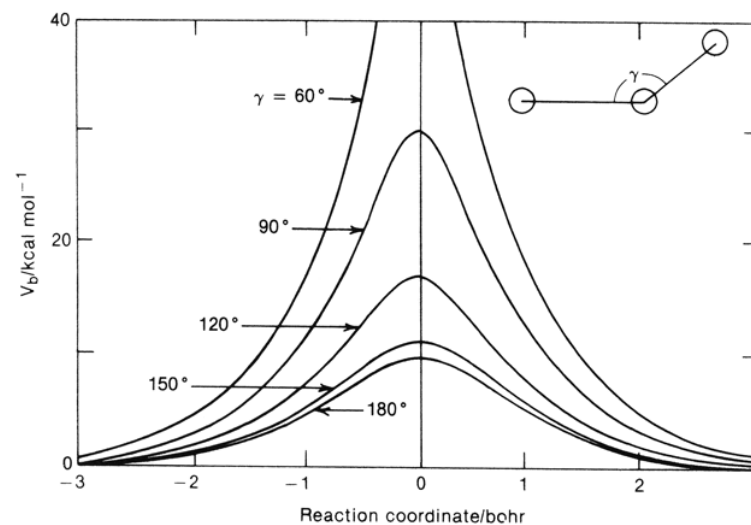
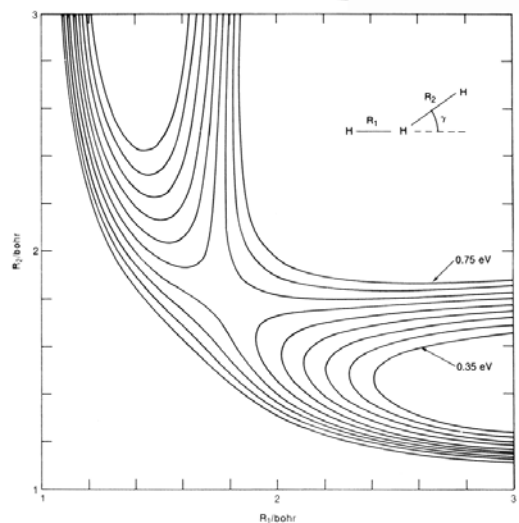
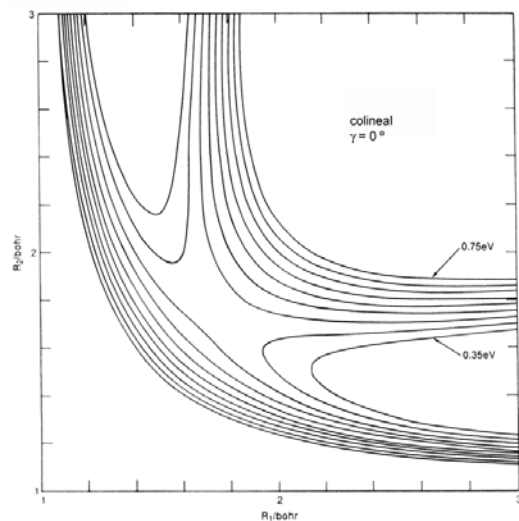
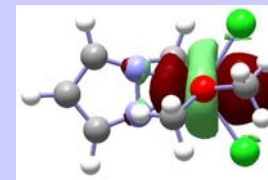
Reacciones químicas.

Para una reacción elemental que implica N átomos, la superficie de energía potencial es una función de $3N - 6$ variables. Una función de tres variables no puede representarse gráficamente de forma completa en una sola figura y, en general, se representa $U(\mathbf{R})$ en la coordenada z frente a otras dos coordenadas x, y , mientras se mantiene el resto de las variables fijas.





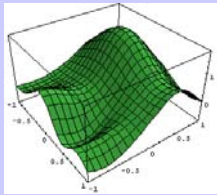
Superficie de Energía Potencial de una reacción



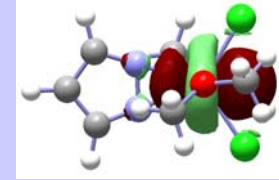
Izquierda. Diagramas de contornos de la superficie para H_3 en las geometrías colineal $\gamma = 0^\circ$ y angular $\gamma = 50^\circ$.

Arriba. Variación de la barrera de reacción con el ángulo γ .

Adaptado de las figuras 4.4, 4.5 y 4.6 de Levine y Bernstein (1987)

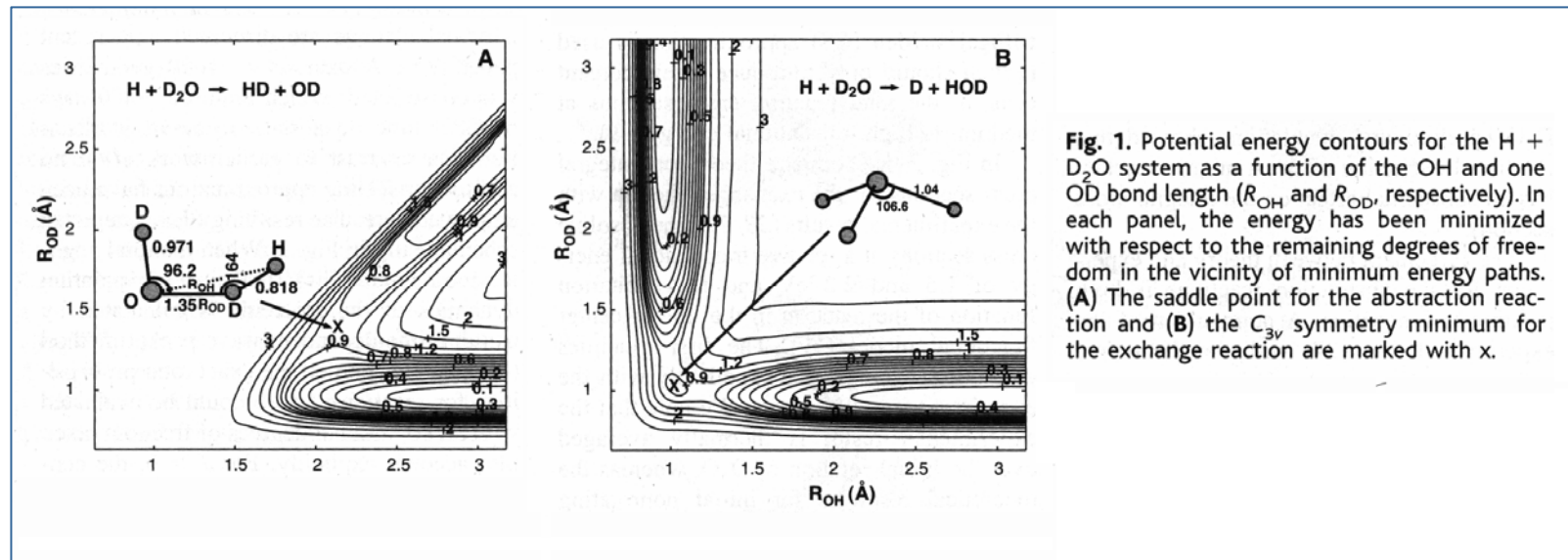


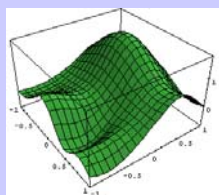
Superficies de Energía Potencial



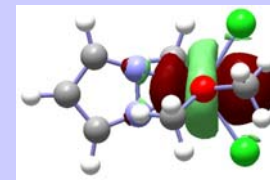
Moléculas poliatómicas.

Para una molécula poliatómica con N átomos, la hipersuperficie de energía potencial es una función de $3N - 6$ variables. Una función de tres variables no puede representarse gráficamente y en general se representa $U(\mathbf{R})$ en la coordenada z frente a otras dos coordenadas x, y , mientras se mantiene el resto de las variables fijas.





Superficies de Energía Potencial



Moléculas poliatómicas.

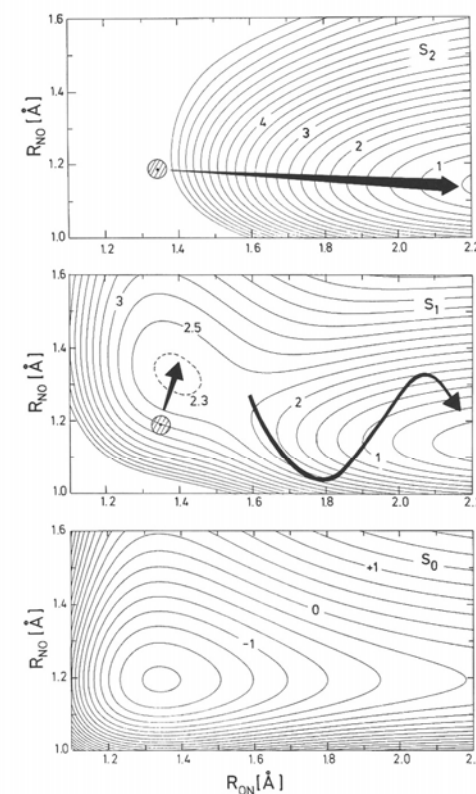
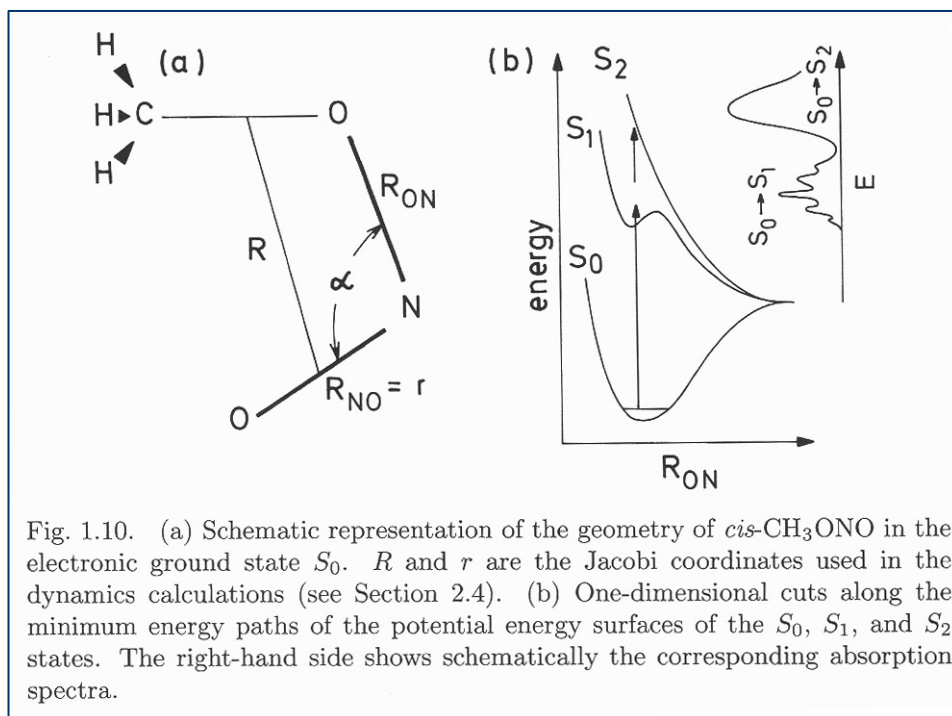
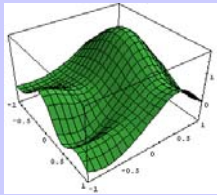
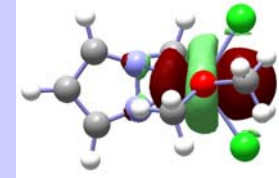


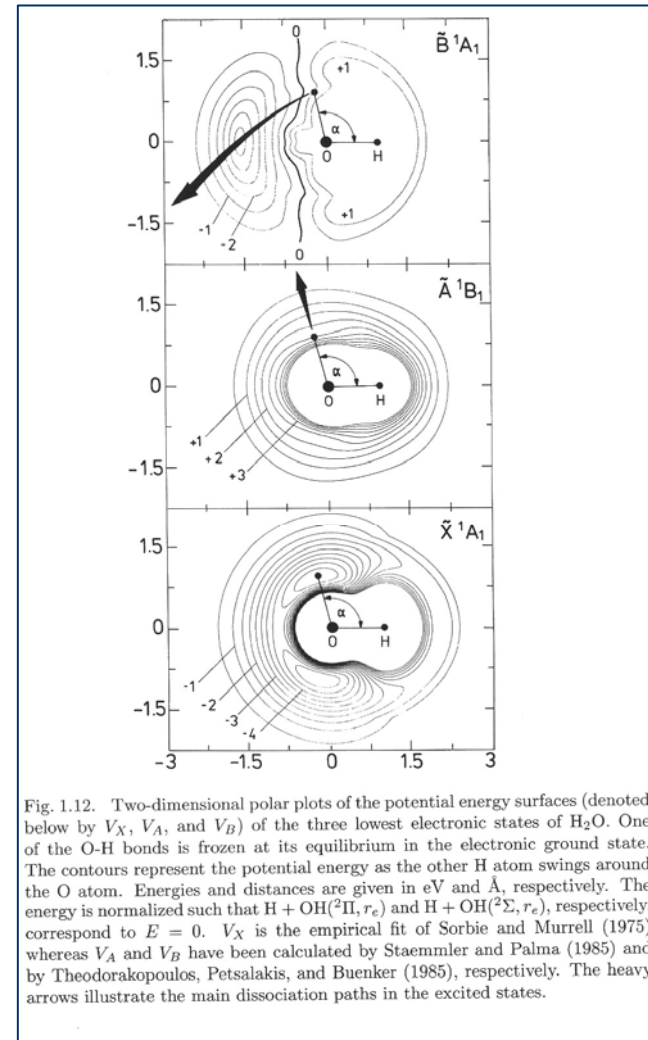
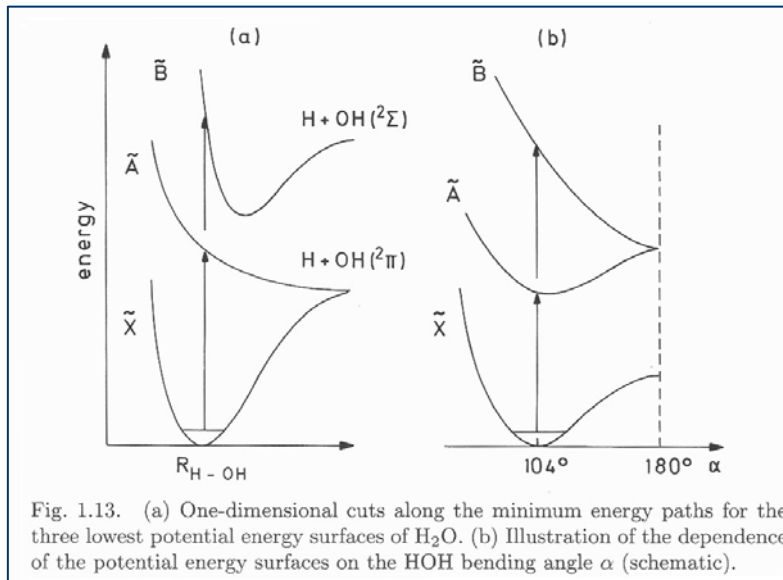
Fig. 1.11. Two-dimensional contour maps of the potential energy surfaces of *cis*-CH₃ONO in the three lowest singlet states S_0 , S_1 , and S_2 . The coordinates are defined in Figure 1.10(a). The energy contours are given in eV and the normalization is such that CH₃O + NO(r_e) corresponds to $E = 0$ in all three cases.

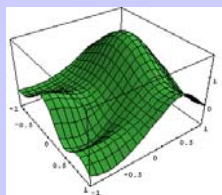


Superficies de Energía Potencial

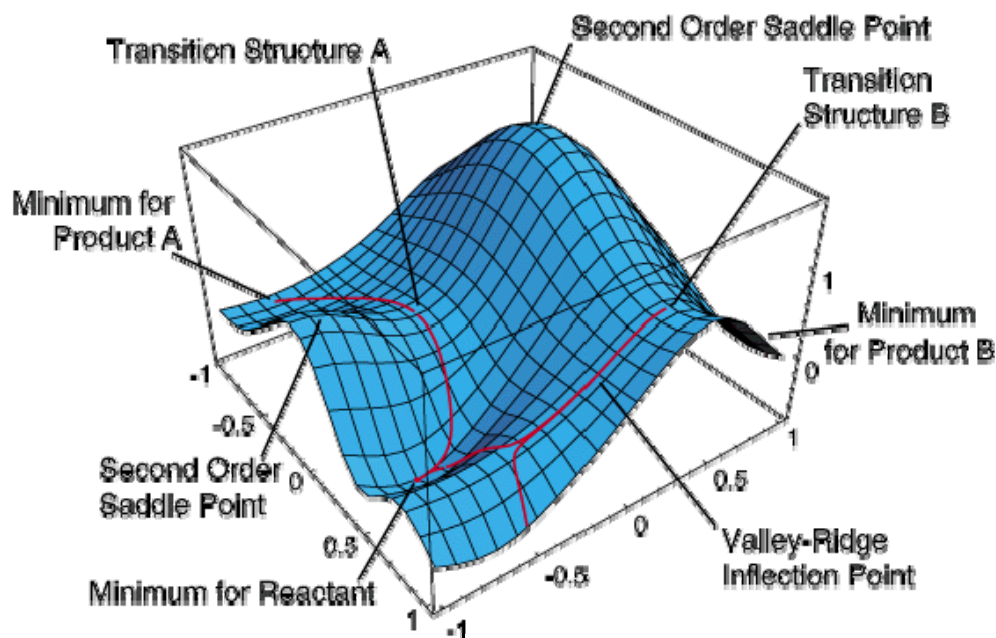
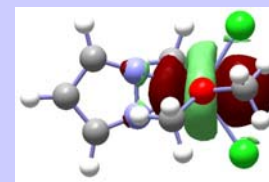


Moléculas poliatómicas.





Superficie de Energía Potencial de una reacción



- Las estructuras de equilibrio corresponden a las posiciones de los mínimos en los valles de la superficie de energía potencial.

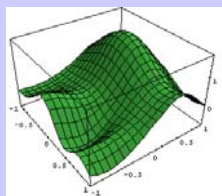
- La energética de la reacción puede calcularse a partir de las diferencias de altura de los mínimos de reactivos y productos.

- Un camino de reacción conecta reactivos y productos a través de un *paso de montaña*.

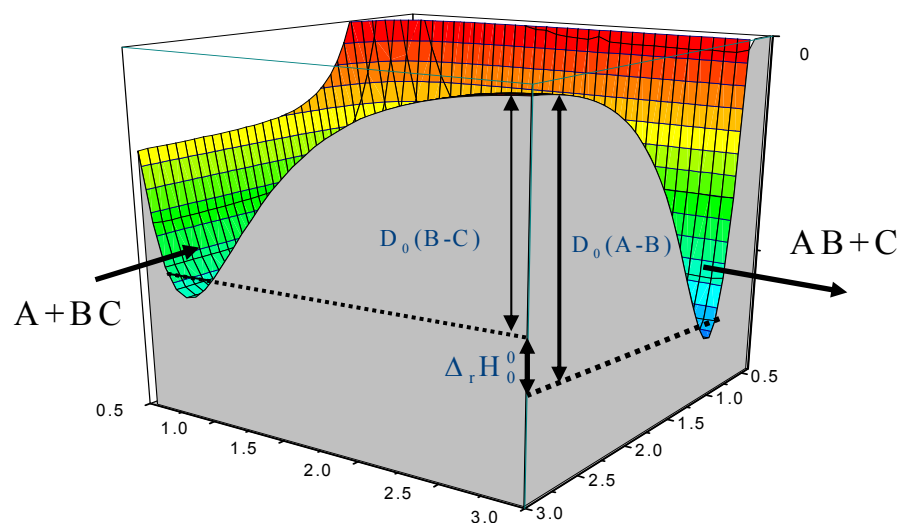
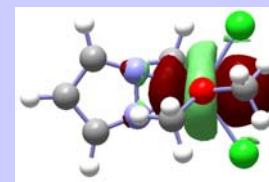
- La estructura del estado de transición corresponde al punto de mayor energía a lo largo del camino de mínima energía.

- Las constantes cinéticas pueden calcularse a partir de la altura y el perfil de la SEP alrededor del estado de transición.

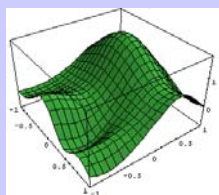
- La forma del valle de reactivos determina su espectro vibracional.



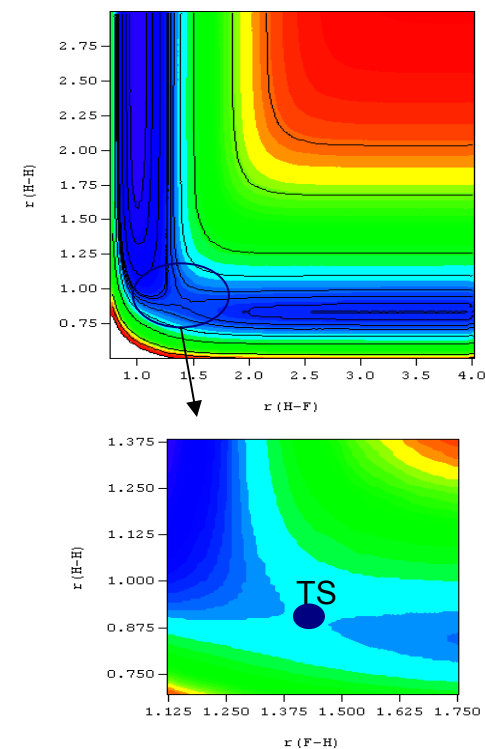
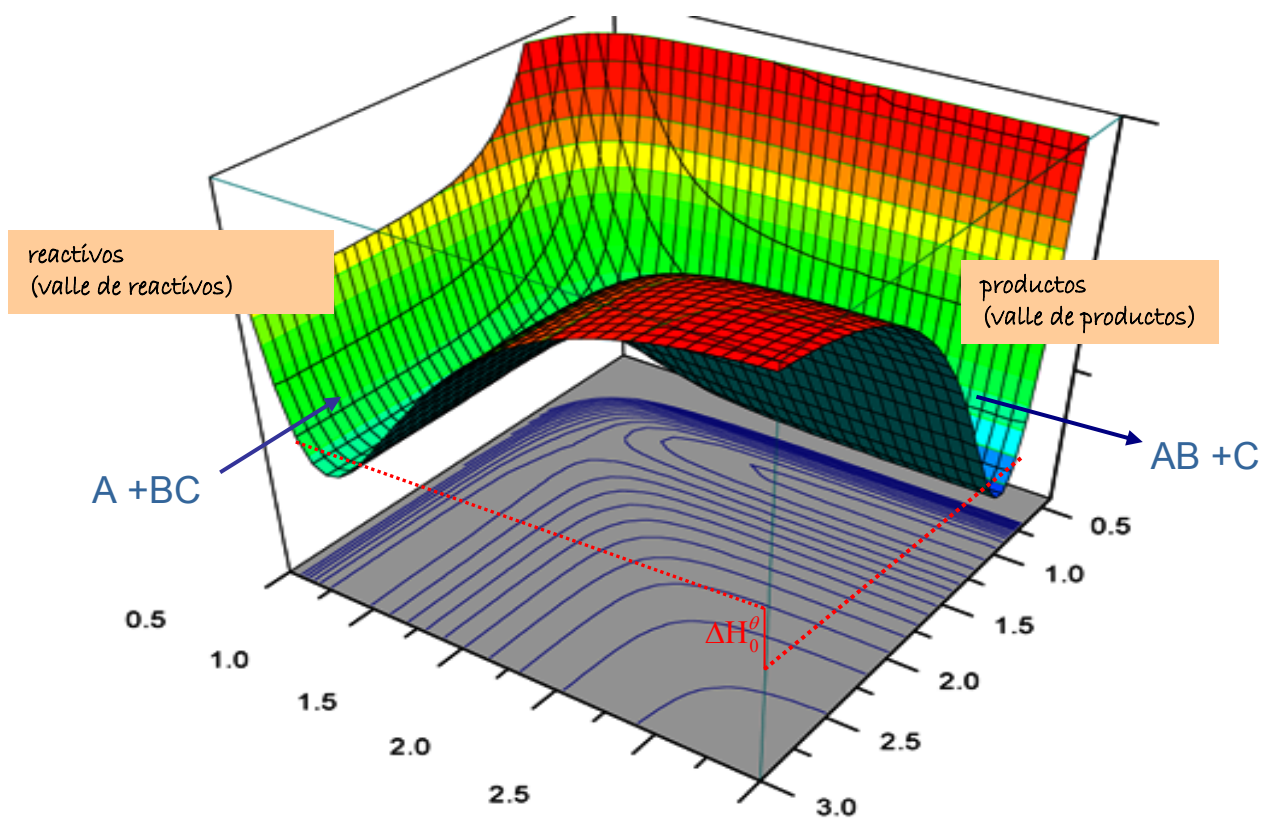
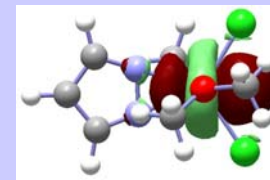
Superficie de Energía Potencial de una reacción



- Las estructuras de equilibrio corresponden a las posiciones de los mínimos en los valles de la superficie de energía potencial.
- La energética de la reacción puede calcularse a partir de las diferencias de altura de los mínimos de reactivos y productos.
- Un camino de reacción conecta reactivos y productos a través de un *paso de montaña*.
- La estructura del estado de transición corresponde al punto de mayor energía a lo largo del camino de mínima energía.
- Las constantes cinéticas pueden calcularse a partir de la altura y el perfil de la SEP alrededor del estado de transición.
- La forma del valle de reactivos determina su espectro vibracional.

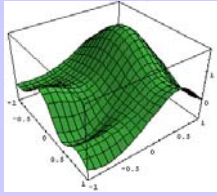


Superficie de Energía Potencial de una reacción



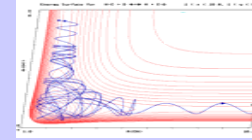
Superficie FH_2 (Muckerman V)
P. A. Whitlock y J. T. Muckerman, J. Chem. Phys.. 61, 4624 (1974)

Explorando la superficie
de energía potencial:
cálculos dinámicos



Superficies de Energía Potencial

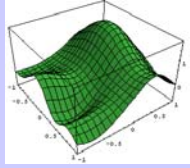
Explorando la superficie: cálculos dinámicos



¿Cómo estudiamos la dinámica de la reacción a partir de la SEP?

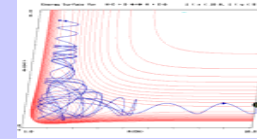
Métodos teóricos:

- Método de trayectorias cuasiclásicas (QCT).
- Estudios de dinámica cuántica (dependientes o independientes del tiempo).
- Métodos semiclásicos.



Dinámica de reacciones

Cálculos dinámicos: método QCT.



Método QCT.

Integración de las ecuaciones clásicas de movimiento (ecuaciones de Hamilton).

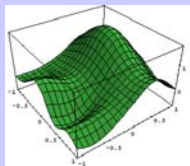
$$\dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j} \quad \dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial q_j}$$

$$H(q, p) = T + V$$

Resultado: $q(t)$ y $p(t)$.

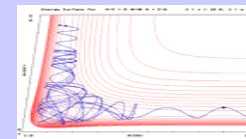
trayectoria

- q_j y p_j coordenadas y momentos conjugados.
- se separa el movimiento del centro de masas: lo que interesa es el movimiento relativo
- 6N -6 ecuaciones diferenciales: 3N - 3 coordenadas y 3N - 3 momentos conjugados.



Dinámica de reacciones

Cálculos dinámicos: método QCT.



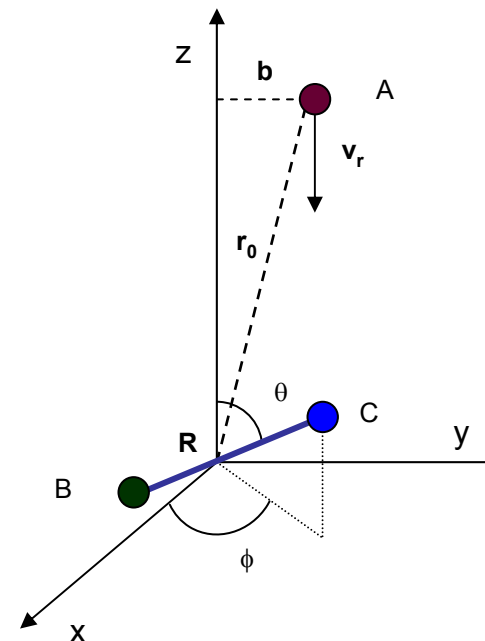
Condiciones iniciales.

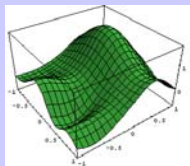
En un cálculo típico se calculan un elevado número de trayectorias con distintas condiciones iniciales, en general (v_r, E_r, E_v) , con el fin de reproducir las propiedades de los reactivos en el experimento.

Las restantes propiedades, que no son observables y varían en las trayectorias, se muestrean de la distribución respectiva utilizando el método de Monte Carlo.

Por ejemplo para una reacción $A + BC \rightarrow AB + C$:

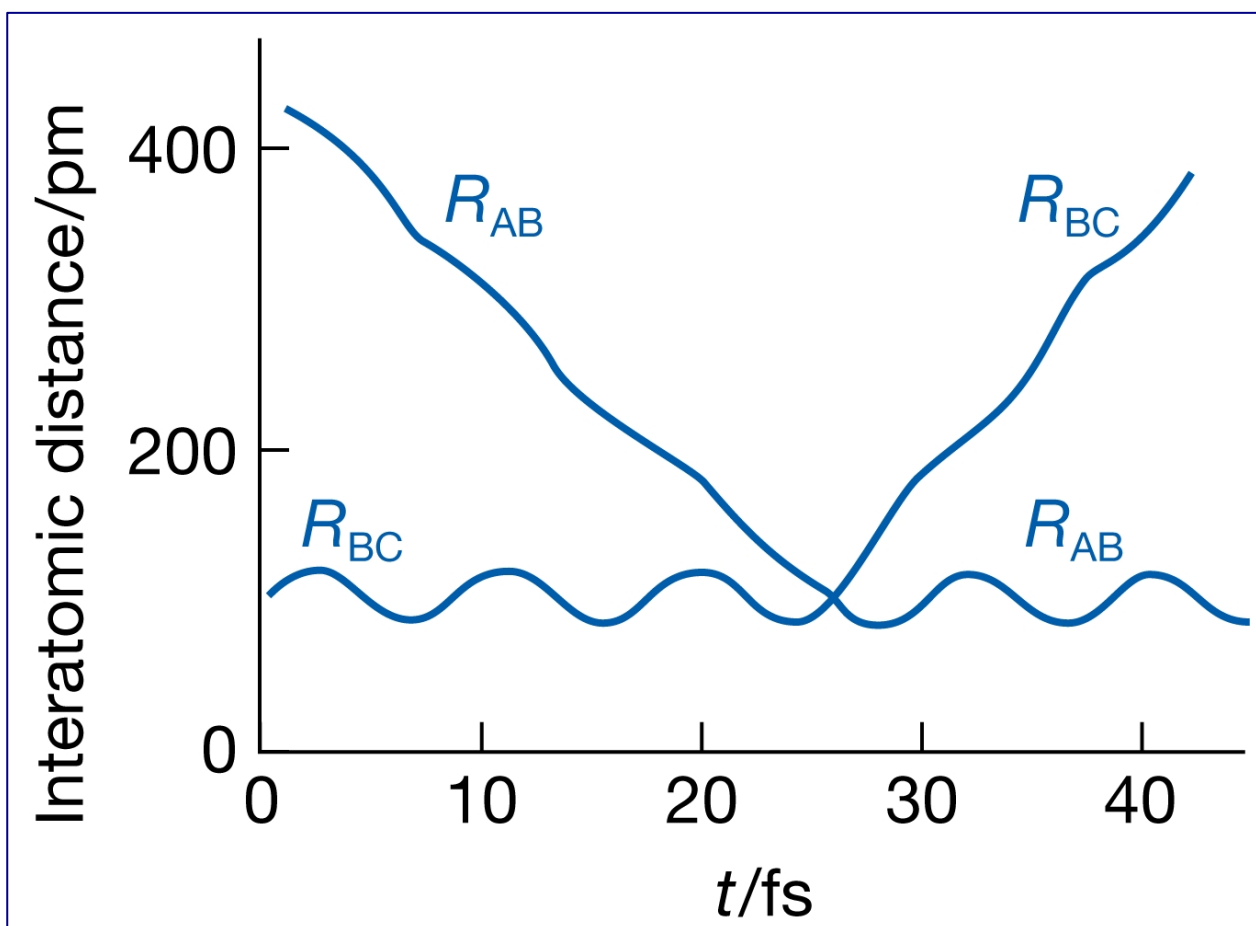
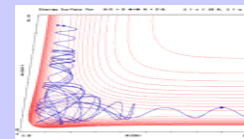
- v_r : velocidad relativa de A respecto de BC
- E_r : energía rotacional de BC
- E_v : energía vibracional de BC
- b : parámetro de impacto
- Fase rotacional de BC (orientación)
- Fase vibracional del diátomo
- ...

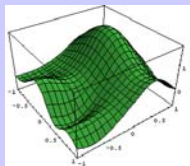




Dinámica de reacciones

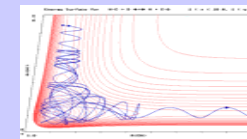
Cálculos dinámicos: método QCT.





Dinámica de reacciones

Cálculos dinámicos: método QCT.



Resultados.

Mecanismo microscópico de la reacción

$q(t)$, $p(t)$, $V(t)$

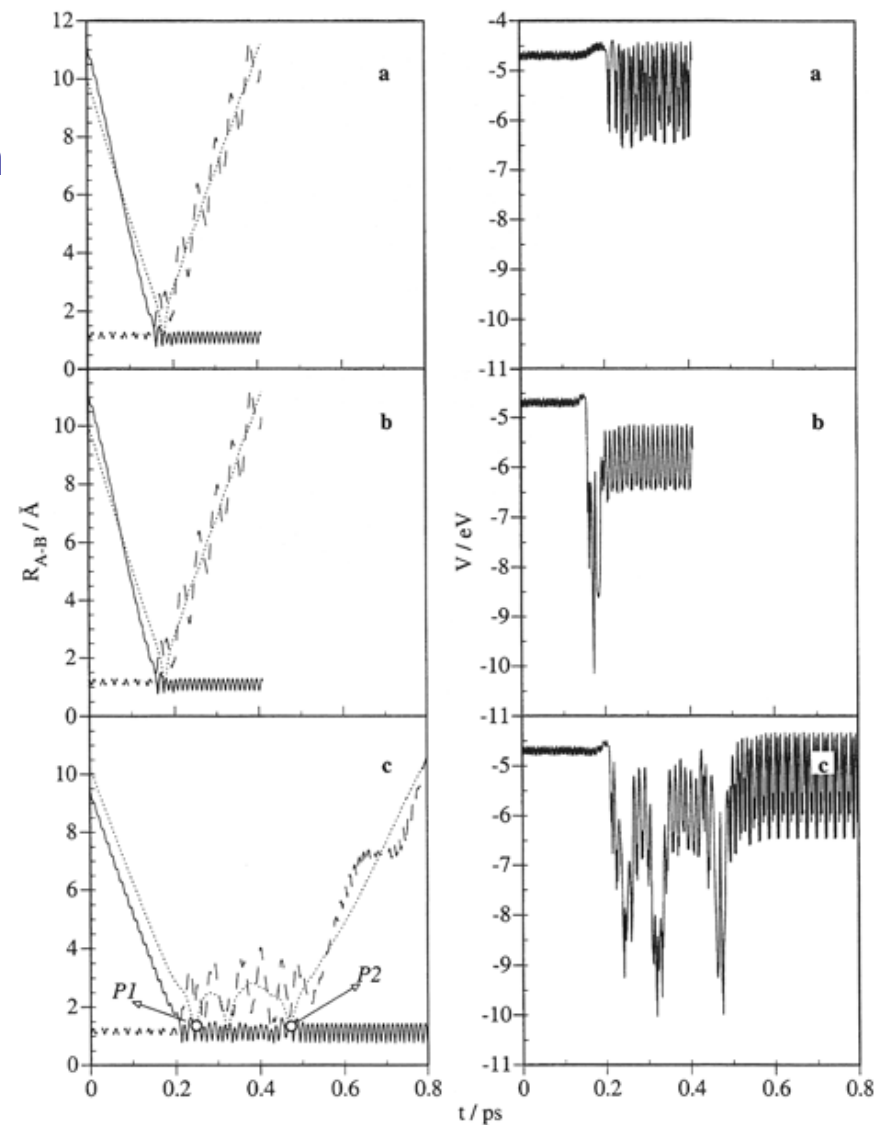


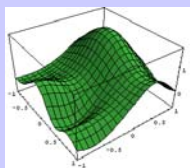
Variación temporal de las distancias interatómicas (—, R_{OH} , --- $R_{H(CH_3)}$, $\cdots$, $R_{O(CH_3)}$) y de la energía potencial para trayectorias del tipo

(a) sustracción,

(b) inserción con rápida disociación, e

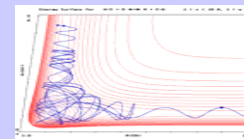
(c) inserción con lenta disociación.





Dinámica de reacciones

Cálculos dinámicos: método QCT.



Resultados.

Mecanismo microscópico de la reacción

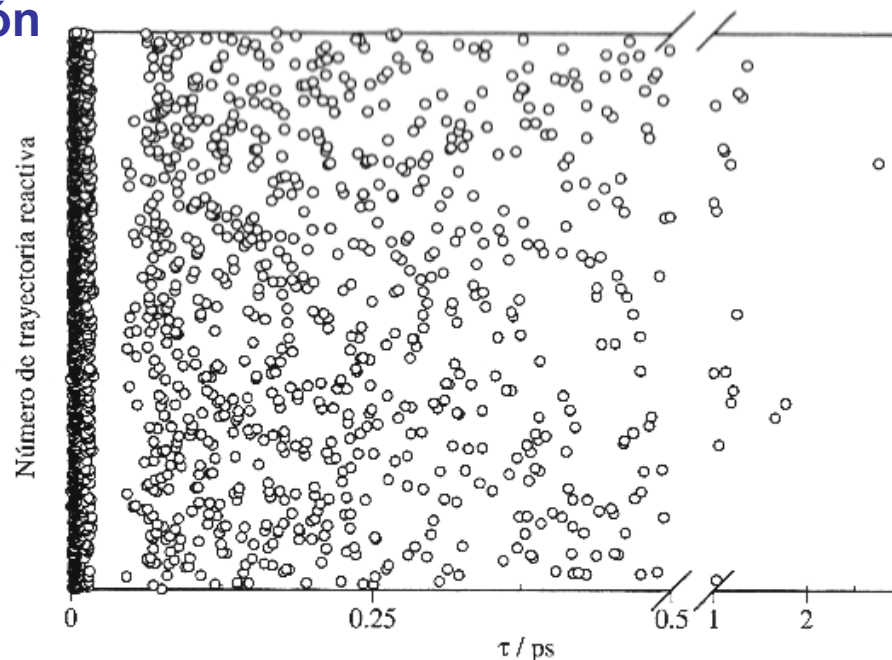
$q(t)$, $p(t)$, $V(t)$



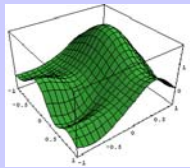
Tiempos de vida del complejo de colisión de las trayectorias reactivas a $E_T = 0,21$ eV en la SEP2.



Contribuciones de los mecanismos microscópicos a la reactividad sobre la superficie SEP2.

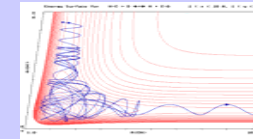


E_t	Inserción disociación rápida	Inserción disociación lenta	Sustracción
0,21 eV	0,47	0,50	0,01
$f(E_T) - 193$ nm	0,49	0,49	0,02



Dinámica de reacciones

Cálculos dinámicos: método QCT.



Resultados.

Propiedades finales de los productos de la reacción.

Escalares:

- σ_r , sección eficaz de reacción
- $\sigma_r(E_T)$, función de excitación
- ϕ , rendimiento relativo de los canales reactivos
- $P(b)$, función opacidad
- $P(v, N)$, poblaciones rovibracionales de productos
- ...

$$k(T) = \langle v \rangle \sigma_r$$

$$k(T) = \frac{1}{k_B T} \left(\frac{8}{\pi \mu k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} E \sigma_r(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE$$

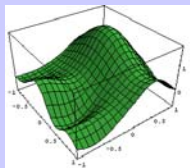
$$\sigma_r(E) = 2\pi \int_0^{\infty} P(b) b db$$

Vectoriales:

- Distribuciones angulares: $\theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$, $\theta_{\mathbf{k}\mathbf{J}'}$, $\theta_{\mathbf{k}'\mathbf{J}'}$, $\phi_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{J}'}$, ...
- Secciones eficaces diferenciales

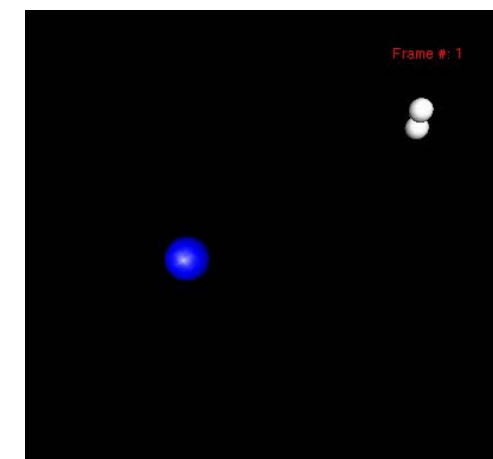
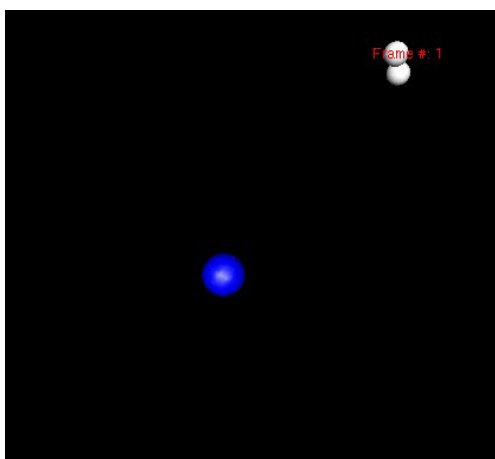
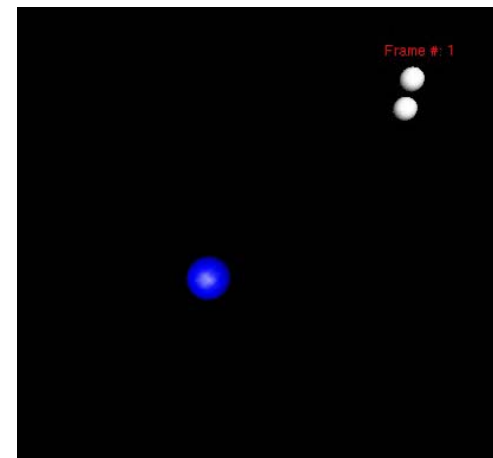
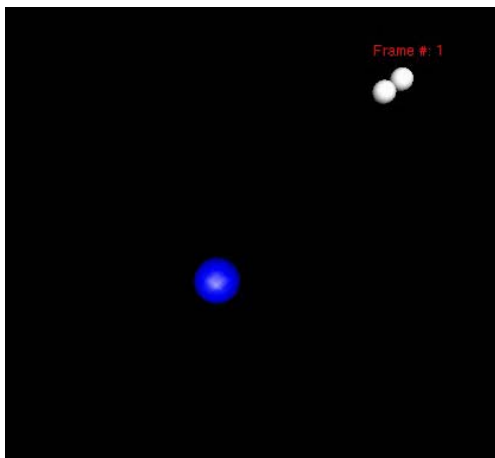
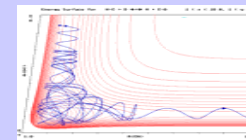
$$\frac{d\sigma}{dv d\omega}$$

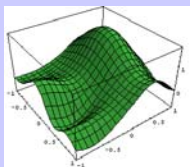
- ...



Dinámica de reacciones

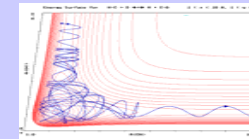
Cálculos QCT.





Dinámica de reacciones

Cálculos dinámicos: método QCT.

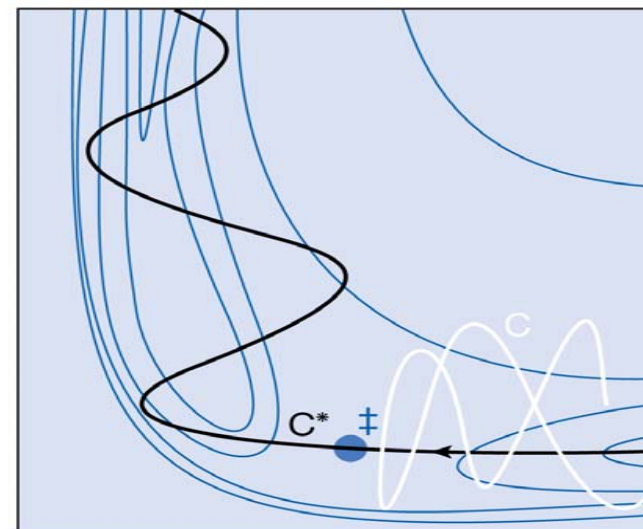
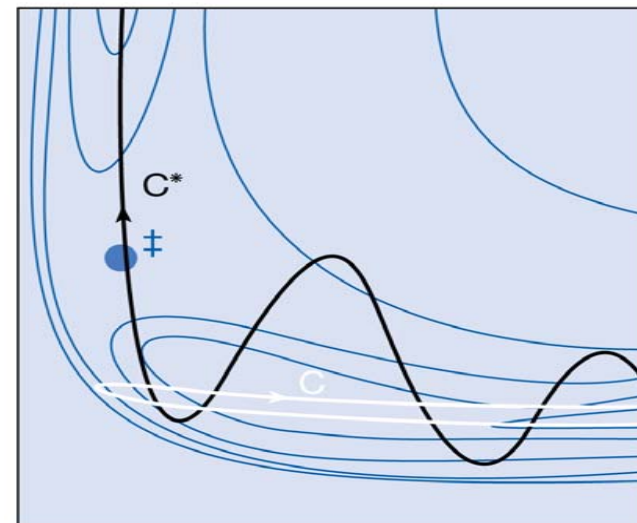


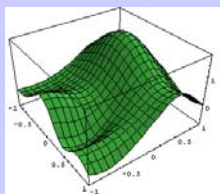
Influencia de la topología de la superficie sobre la dinámica de la reacción: las reglas de Polanyi.

Se ha observado una correlación entre la posición de la barrera a lo largo del camino de mínima energía y la forma más eficiente de distribuir la energía inicial de reacción:

- Energía traslacional es más efectiva para superar una barrera temprana.
- Energía vibracional de la molécula de reactivo es más eficiente para superar una barrera tardía o retrasada.

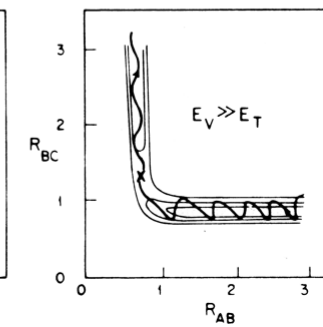
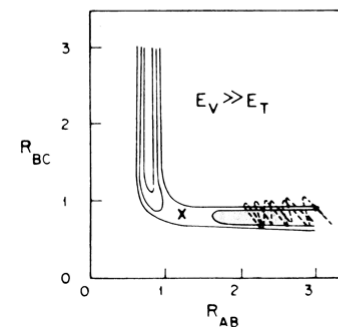
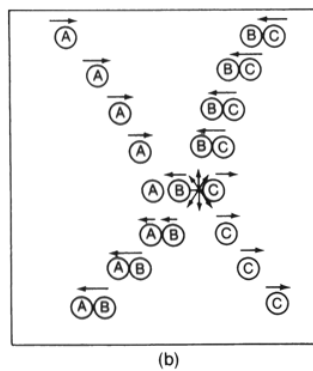
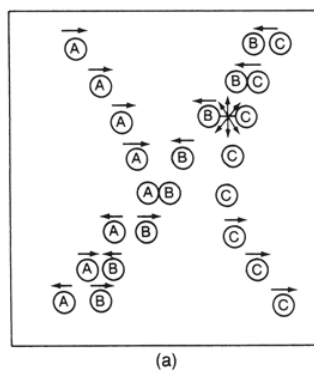
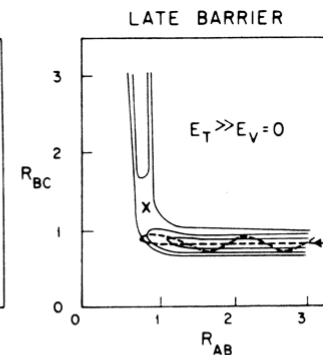
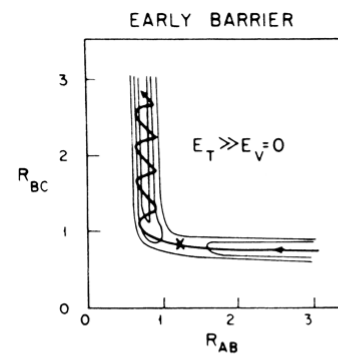
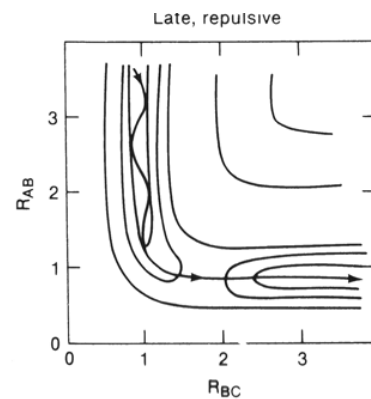
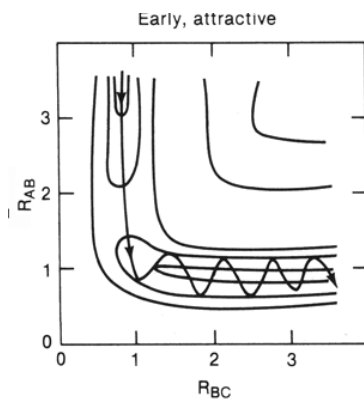
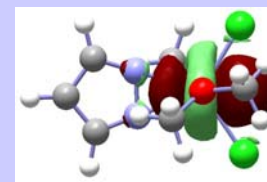
Estas correlaciones pueden interpretarse en términos de la energía cinética disponible en la coordenada adecuada para superar la barrera. Una barrera adelantada requiere a lo largo de R_{AB} , mientras que para superar una barrera retrasada el momento debe dirigirse a lo largo de la coordenada R_{BC} . Estos efectos son menores si la energía total es alta o para combinaciones de masas con $\cos \beta \rightarrow 1$, donde se espera una interconversión eficiente de energía traslacional y vibracional.

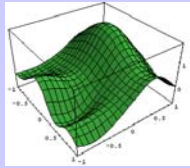




SEP analíticas

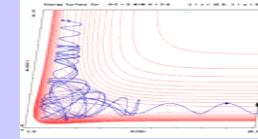
Reglas de Polanyi.





Dinámica de reacciones

Cálculos dinámicos: método cuántico.



Método dinámica cuántica independientes del tiempo.

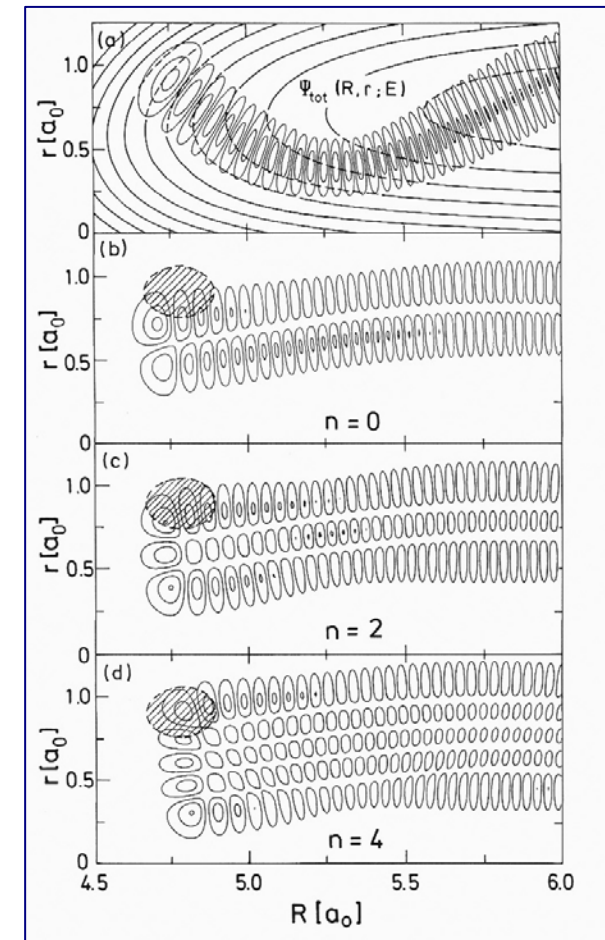
Resuelven ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$(\hat{H}-E)\Psi_T = 0$$

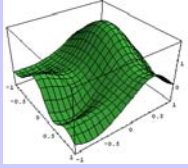
donde Ψ_T se expande en función de un conjunto de funciones que describen las propiedades de los productos (*partial wave functions*).

$$\Psi_T(\mathbf{R}, \mathbf{r}; E_f) = \sum_{n=0}^{n_{\max}} t(E_f, n) \cdot \psi_f(\mathbf{R}, \mathbf{r}; E_f, n)$$

Resultado cálculo: matriz de *scattering* **S** permite calcular σ_{abs} , σ_r , poblaciones rovibracionales, ...

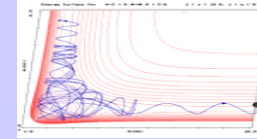


Adaptado de la figura 2.3 de Schinke, *Photodissociation Dynamics*, de Cambridge, Cambridge University Press, 1993.



Dinámica de reacciones

Cálculos dinámicos: método cuánticos.



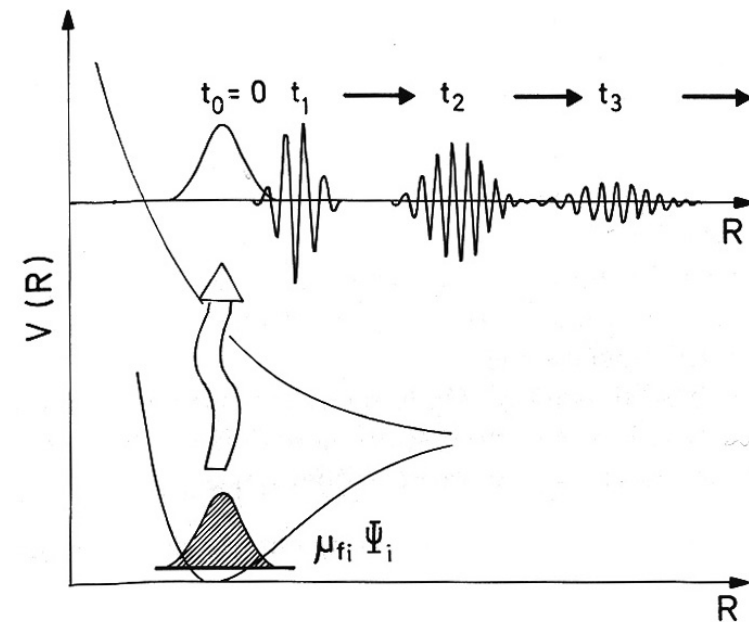
Método dinámica cuántica dependientes del tiempo.

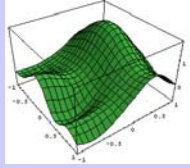
Resuelven ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(\mathbf{Q}) \right) \Phi(\mathbf{Q}; t) = 0$$

$$\Phi_f(t) = \boxed{e^{-i\hat{H}t/\hbar}} \cdot \Phi_f(t=0)$$

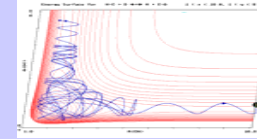
operador evolución temporal





Dinámica de reacciones

Cálculos dinámicos: método cuánticos.

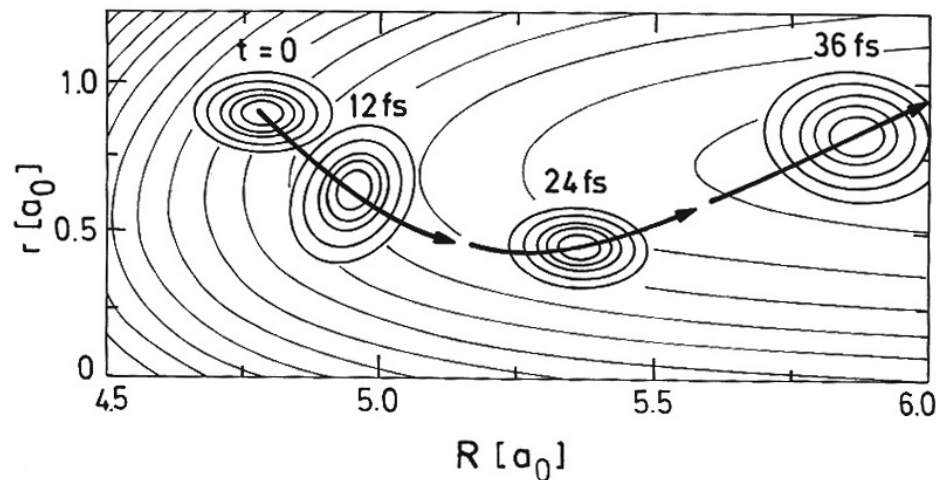


En el caso de la fotodisociación molécula triatómica

$$\Phi_f(R, r; t = 0) = \mu_{fi}^{(e)} \psi_i(R, r; E_i)$$

$$\Phi_f(R, r; t) = \int dE_f \sum_{n=0}^{n_{\max}} c(E_f, n) \psi(R, r; E_f, n) e^{-iE_f t / \hbar}$$

Resultado cálculo: σ_{abs} , σ_r , poblaciones rovibracionales, DCS, ...



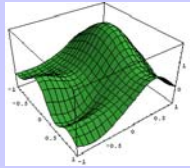
$$S(t) = \langle \Phi_f(t=0) | \Phi_f(t) \rangle$$

función autocorrelación

FT

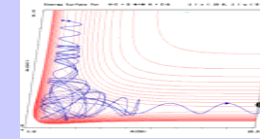
$$\sigma_{\text{tot}}(E_f)$$

espectro de absorción

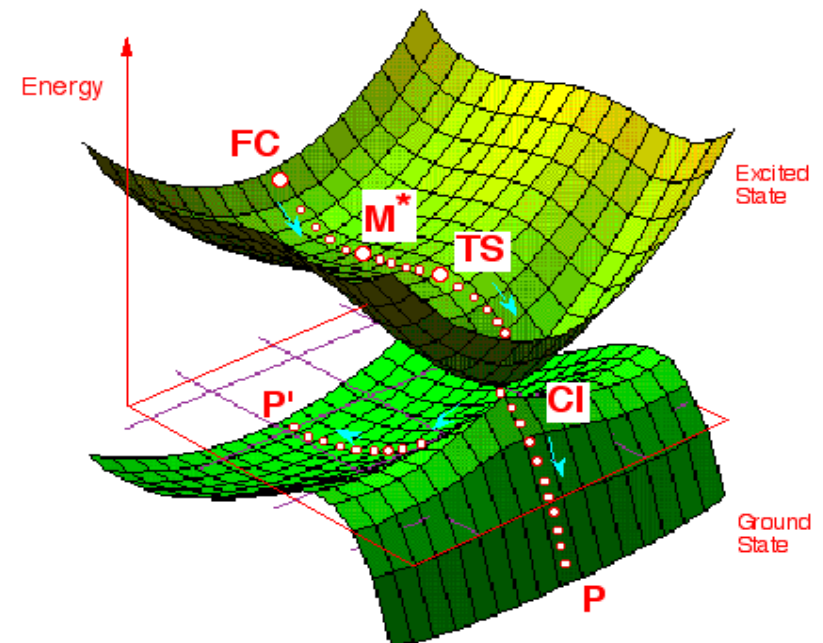
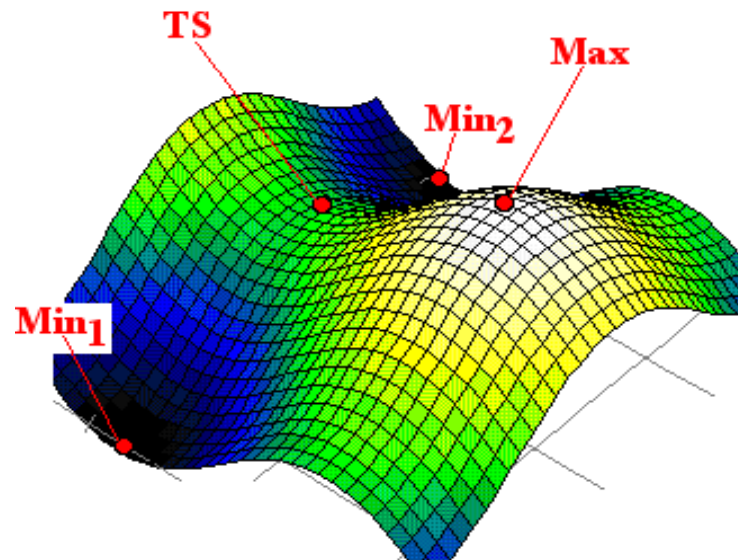


Dinámica de reacciones

Procesos adiabáticos y no adiabáticos.



Proceso adiabático: una sola superficie Proceso no adiabático: múltiples superficies



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

Principios y propiedades escalares

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

Introducción

Absorción de luz.

La etapa previa a un proceso de fotodisociación o predisociación es la absorción de un fotón de radiación electromagnética. Si consideramos una radiación de baja intensidad, la molécula experimenta una perturbación describible como una interacción dipolar.

$$\hat{h}(t) = -\hat{\mu} \cdot \hat{E}(t) = -\hat{\mu} \cdot \hat{E}_0 \cos \omega t \quad \hat{\mu} = e \sum \hat{r}_i$$

La interacción de dipolo eléctrico puede acoplar dos estados $|1\rangle$ y $|2\rangle$ si el elemento de matriz $\langle 2 | \hat{\mu} \cdot \hat{E} | 1 \rangle \neq 0$

Así la probabilidad de la transición es proporcional al cuadrado de este elemento de matriz, y podemos definir la sección eficaz de absorción como

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{\hbar \epsilon_0 c} \omega_{12} \delta(\omega_{12} - \omega) \left| \langle 2 | \hat{\mu} \cdot \hat{E} | 1 \rangle \right|^2$$

$\omega_{12} = \frac{1}{\hbar} (E_2 - E_1)$ condición de resonancia

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisiociación.

La intensidad de absorción a una frecuencia viene dada por la ley de Lambert-Beer

$$I(\omega) = I_0 \exp(-\sigma(\omega) \cdot c \cdot l)$$

y proporciona el espectro de absorción al barrer la frecuencia ω .

En general, el campo eléctrico que *percibe* la molécula puede considerarse constante, de modo que

$$\sigma(\omega) \propto |\langle 2 | \hat{\mu} \cdot \hat{E} | 1 \rangle|^2 \propto |\langle 2 | \hat{\mu} | 1 \rangle \cdot \hat{E}|^2 \propto |\hat{\mu}_{21} \cdot \hat{E}|^2$$

$$\hat{\mu}_{21} = \langle 2 | \hat{\mu} | 1 \rangle \quad \text{momento dipolar de la transición}$$

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisiociación.

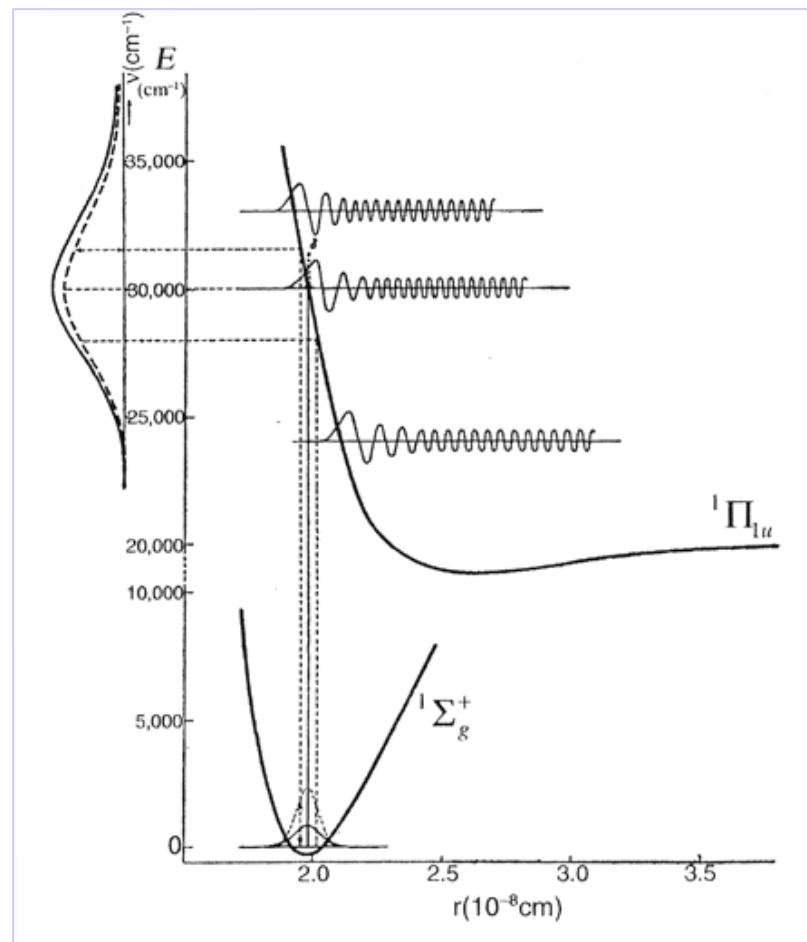
Características de la fotodisociación directa.

- Asociada a la excitación a un estado electrónico repulsivo o a un nivel superior al límite de disociación de la molécula.
- El tiempo de vida del estado excitado es corto (menor que el periodo vibracional de la molécula).
- El espectro de absorción no tiene estructura (es continuo).

$$\sigma(E) \propto \left| \chi_{v''}(R(E)) \right|^2$$

Así cuando la excitación se produce a un solo estado excitado y desde el estado vibracional fundamental, la forma del espectro es gaussiana.

Las propiedades de los fotofragmentos (distribución angular, alineamiento, ...) contienen información sobre las propiedades del estado excitado.



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

Características de la predisociación.

La predisociación es un proceso de disociación indirecta. Se manifiesta por la descomposición de una molécula tras excitarla a un estado cuasi-ligado con respecto al continuo.



- El espectro de absorción tiene estructura dado que la excitación es un estado ligado.
- La estructura rotacional muestra un ensanchamiento apreciable de las líneas (estructura rotacional difusa) y en procesos de predisociación rápidos puede desaparecer.
- La relación entre anchura de línea (Γ) y el tiempo de vida del estado excitado (τ) viene dada por

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_{\max} (\Gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad \Gamma(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{2\pi c\tau} = \frac{5,310^{-12}}{\tau(\text{s})}$$

corresponde a la FWHM de la componente Lorentziana de la anchura de línea. Es interesante tener en cuenta que si la predisociación es lenta (superior al nanosegundo) debe tenerse en cuenta la contribución del tiempo de vida radiante a Γ .

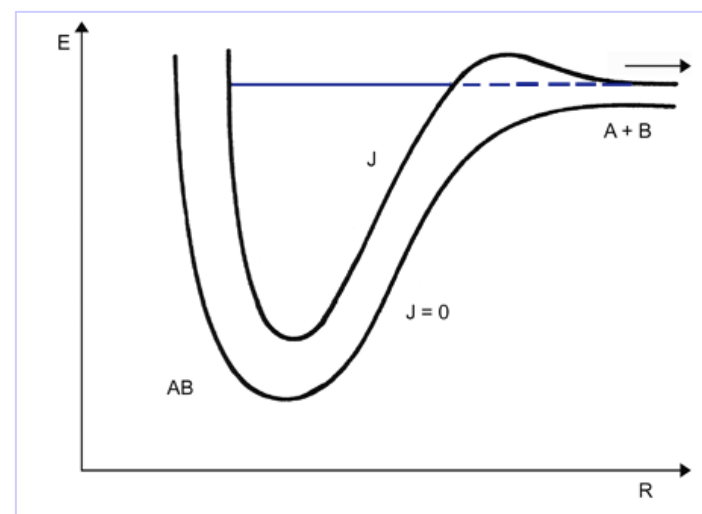
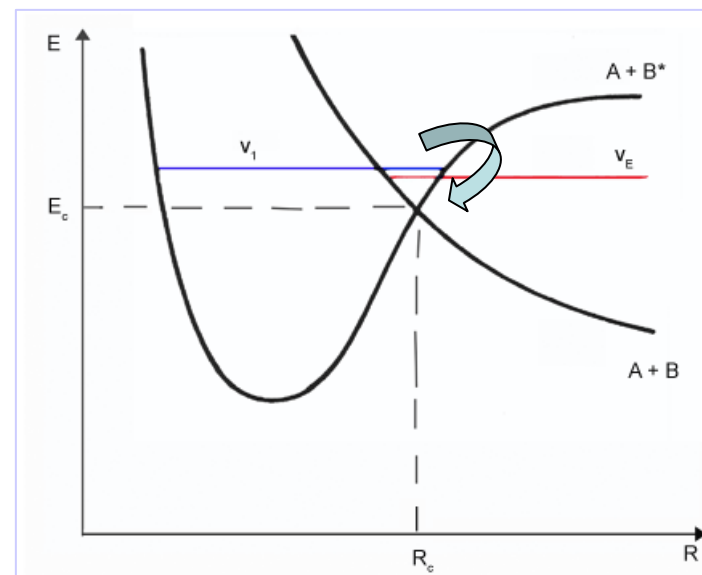
Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

Mecanismos de predisociación.

Predisociación electrónica. La predisociación está asociada al acoplamiento entre estados electrónicos seguido de la fotodisociación.

Predisociación vibracional. Un estado electrónico puede presentar una barrera a la fotodisociación de modo que soporte estados con energías mayores que el límite de disociación de la molécula. La molécula puede disociar por efecto túnel a través de la barrera o IVR.

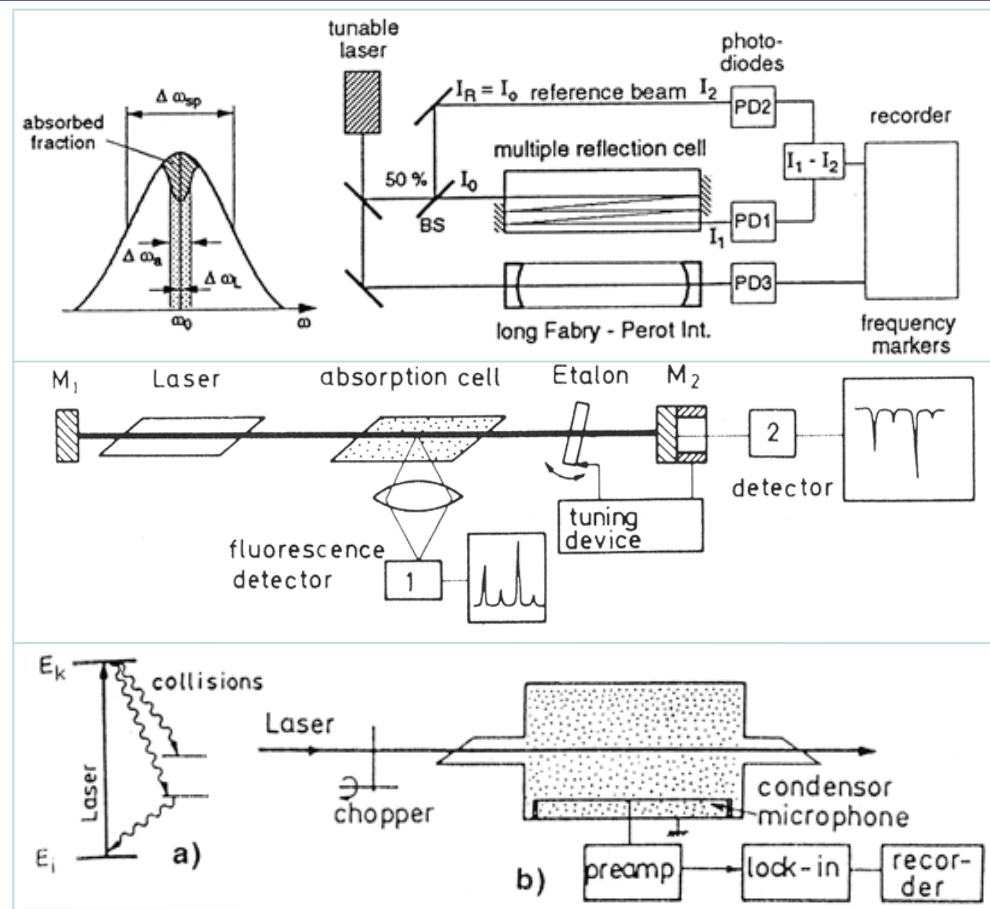
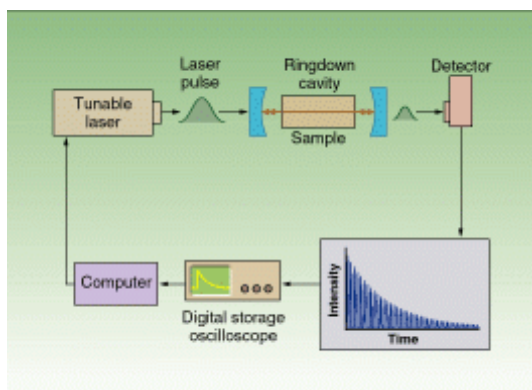
Predisociación rotacional. La rotación de la molécula supone la adición de un potencial centrifugo al potencial electrónico que puede suponer la estabilización de estados vibro-rotacionales con energías mayores que las del estado electrónico correspondiente con $J' = 0$. La disociación puede producirse por efecto túnel.



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

Espectros de absorción.

- Absorción con láser.
- Cavity ring down spectroscopy.
- Absorción intracavidad.
- Espectroscopia optoacústica.
- Espectro de excitación LIF.
- *Degenerate four-wave mixing (DFWM)* y técnica de difracción inducida por láser.
- Stimulated emission pumping.
- Espectroscopia de excitación del fotofragmento (PHOPEX).



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

Técnicas experimentales.

Espectros de absorción.

- **Absorción con láser.**
- **Cavity ring down spectroscopy.**
- **Absorción intracavidad.** La muestra se coloca en la cavidad de láser. La absorción de la muestra afecta a la ganancia del láser en aquellas frecuencias a las que absorbe.
- **Espectroscopía optoacústica.** La energía absorbida por la molécula se libera como energía traslacional de un gas conforme las moléculas se relajan mediante colisiones. Las ondas sonoras generadas se detectan con un micrófono.
- **Espectro de excitación LIF.** Limitada por la vida del estado excitado y la desactivación colisional. Las curvas de relajación pueden utilizarse para determinar el tiempo de vida del estado excitado.
- **Ionización multifotónica (REMPI).** Debido al mecanismo de la absorción estos espectros tienen estructura. Utilizado con frecuencia en el estudio de estados de Rydberg.
- **Degenerate four-wave mixing y técnica de difracción inducida por láser.** Poco sensible pues la señal depende del cuadrado de la densidad de moléculas. Buena para trabajar en ambientes hostiles y luminosos como llamas y plasmas.
- **Stimulated emission pumping.** Útil para estudiar niveles vibracionales muy excitados en el nivel fundamental ($v'' > 20$ para O_2), estados resonantes del HCO y DCO por encima del límite de disociación. La anchura de la línea da información sobre el tiempo de vida del estado resonante.
- **Espectroscopia de excitación del fotofragmento (PHOPEX).** Un láser sintonizable barre la banda de absorción de la molécula, mientras que un segundo láser sintonizado a la longitud de onda de uno de los fotogramentos

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

Cavity ring down spectroscopy.

Técnica basada en la inyección de un pulso láser en una cavidad definida por dos espejos de muy alta reflectancia ($R > 99,9\%$).

Para una cavidad vacía de longitud l , la evolución temporal de la señal detectada a la salida de la cavidad viene dada por

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{\tau}{t} + \alpha ct\right)$$
$$\tau = \frac{1}{c|\ln R|} \approx \frac{1}{c(1-R)}$$

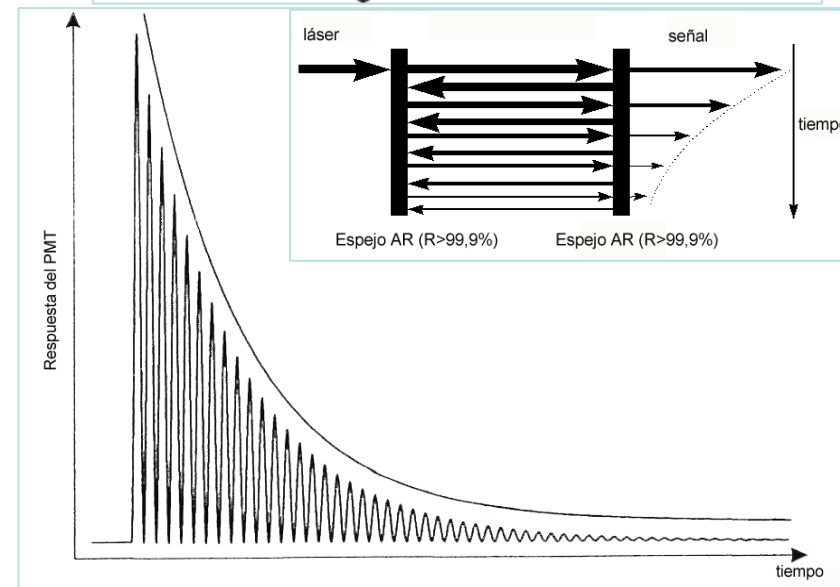
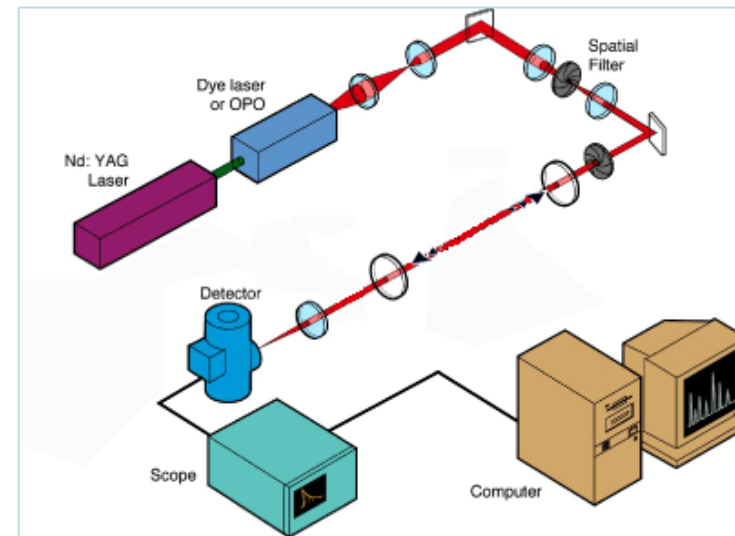
El número veces que el haz recorre la cavidad viene dado por

$$N = \frac{-1}{2 \ln R}$$

Así para

$$R = 0,99, N = 500$$

$$R = 0,99999, N = 50000$$



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

Si variamos la longitud de onda del láser, la absorción de la muestra en la cavidad supone un mecanismo adicional de pérdida que acelera el decaimiento de la señal. En condiciones en las que podemos aplicar la ley de Lambert-Beer tendremos

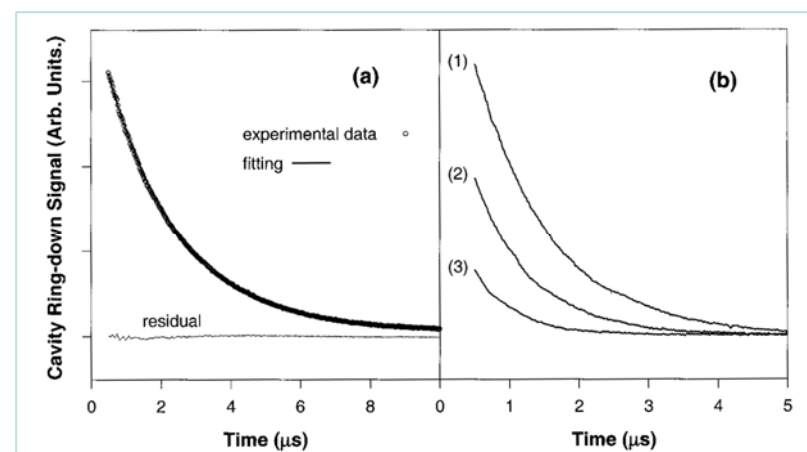
$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{\tau}{t} + \alpha c t\right)$$

donde α es el coeficiente de absorción y c la velocidad de la luz. Esta ecuación puede escribirse como

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{\tau'}{t}\right) \quad \frac{1}{\tau'} = \frac{1}{\tau} + \alpha c$$

de aquí sigue

$$\Delta k = \frac{1}{\tau'} - \frac{1}{\tau} = \alpha c$$



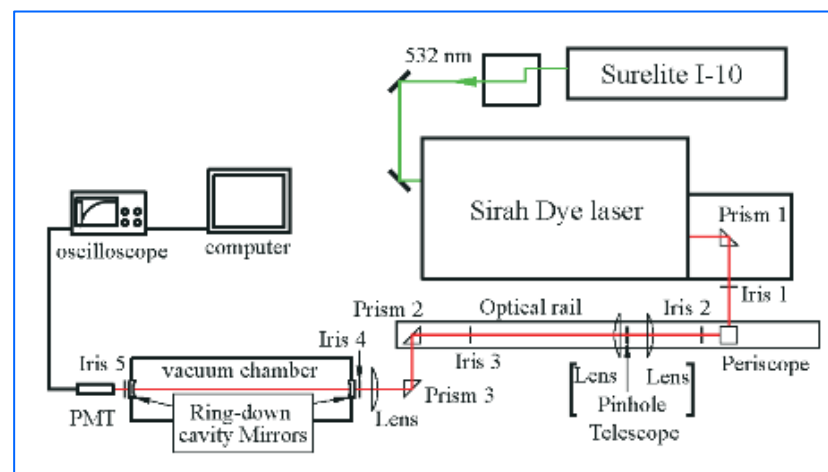
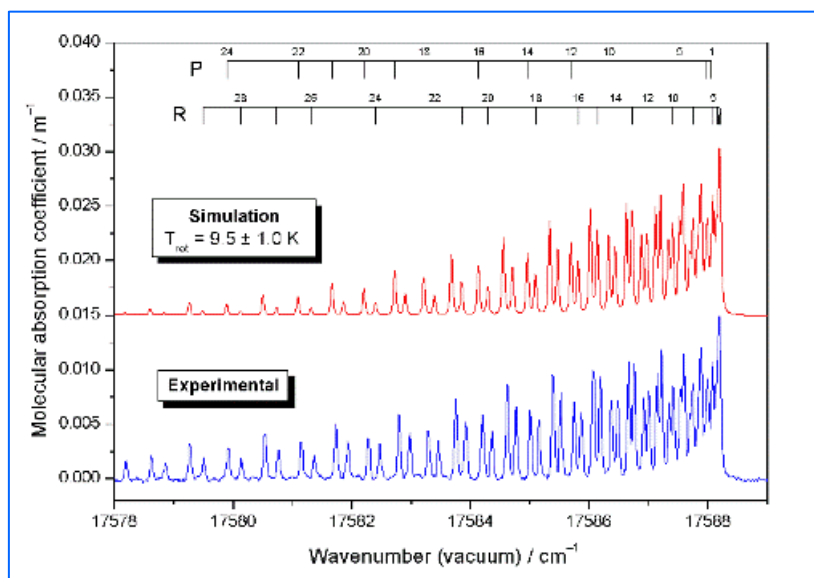
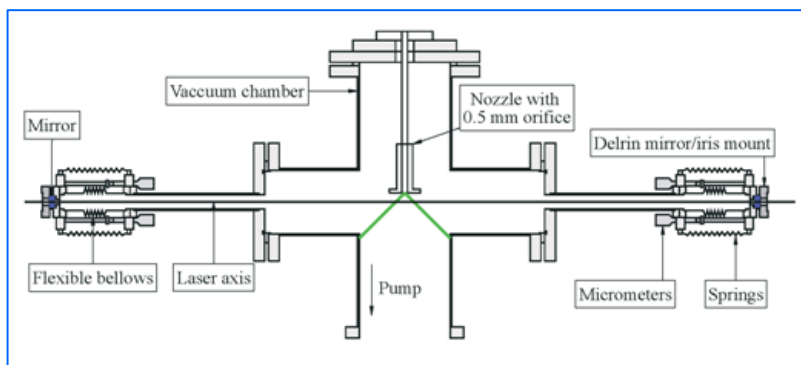
- (a) señal promediada típicas en ausencia de especie absorbente. En este caso una muestra de aire, $\lambda = 354,2$ nm. (b) Señales a las mismas longitudes de onda con concentraciones nominales de HONO de (1) 0.003 ppm, (2) 0.62 ppm, and (3) 2.60 ppm.

Adaptado de fig 2. Environ. Sci. Technol. **2000**, 34, 4221-4227

de modo que la variación de la diferencia de las constantes de decaimiento con la Δk nos proporcional espectro de absorción.

Una limitación de la técnica, común a otras técnicas de absorción, es que si otra especie de interés absorbe en el intervalo de longitudes de onda de interés, la absorción de la especie de interés no puede separarse de la absorción espuria.

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.



Predissociation of the $A^2\Pi_{3/2}-X^2\Pi_{3/2}$ state of IO studied by cavity ring-down spectroscopy

<http://www.chm.bris.ac.uk/pt/ajoe/crds/ioposter.htm>

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

CRDS en predisociación.

La espectroscopia de CRD puede utilizarse para medir la anchura de las líneas espectrales. El perfil de las líneas va resultar de la convolución de una gaussiana (resultado que tiene en cuenta la anchura del láser y el ensanchamiento Doppler) y una lorentziana (correspondiente al tiempo de vida del estado excitado).

$$I(\omega) = I_0 \exp \left(- \left(\frac{c(\omega - \omega_0)^2}{\omega_0 \cdot \bar{v}} \right) \right)^{\frac{1}{2}}$$

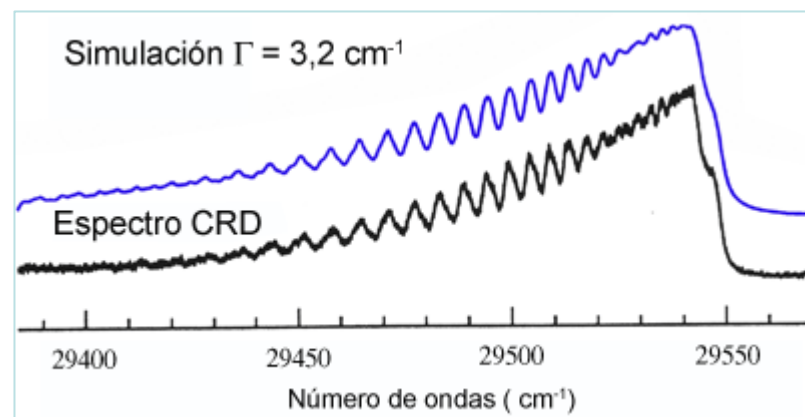
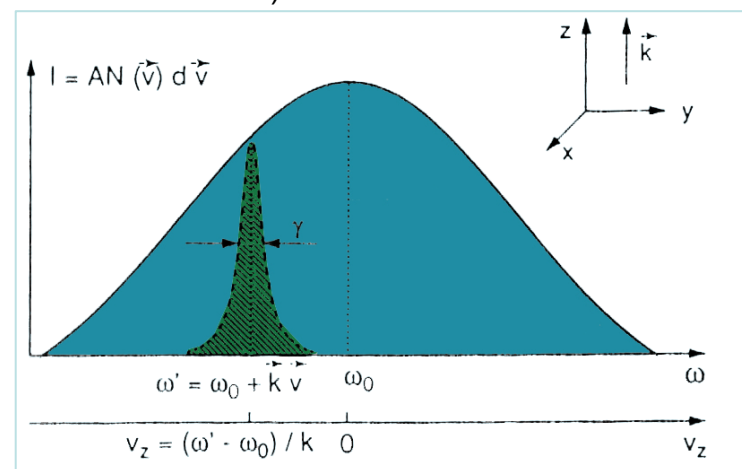
$$I(\omega - \omega_0) = I_0 \frac{\Gamma/2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad \Gamma(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{2\pi c\tau} = \frac{5,310^{-12}}{\tau(\text{s})}$$

El tiempo de vida del estado excitado viene dado por

$$\frac{1}{\tau_k} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{pre}}$$

Para una predisociación rápida $k_{pre} \gg k_{rad}$ y el ensanchamiento de la línea es debido a la predisociación. Prácticamente no hay fluorescencia (no puede usarse LIF)

Ejemplo. Espectro BrO $A^2\Pi - X^2\Pi$ (7,0) no es visible LIF. El espectro CRDS puede simularse con una $\Gamma = 3,2 \text{ cm}^{-1}$, equivale para $A^2\Pi$ $v'=7$ de $\tau = 1,2 \text{ ps}$.



Espectro de absorción (CRD) de la banda $A^2\Pi - X^2\Pi$ (7,0) del BrO

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

Ejemplo. La transición $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ del radical SH/SD.

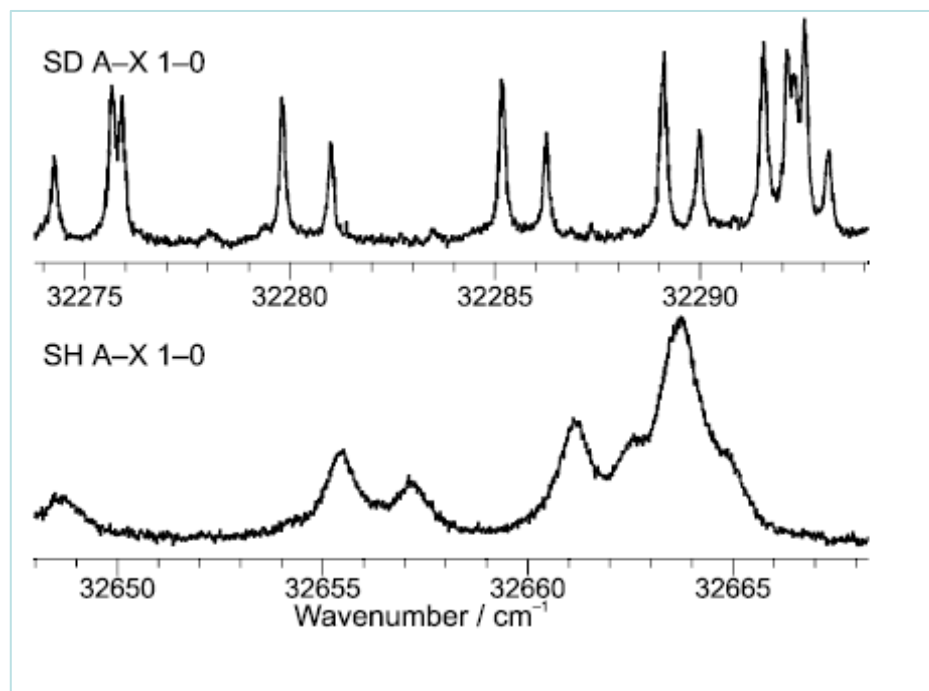
Como un ejemplo de la aplicación de la espectroscopia CRD al estudio de procesos de fotodisociación consideraremos la transición $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ de los radicales SH/SD. Esta transición puede estudiarse mediante LIF en la banda (0,0), sin embargo no se observa espectro LIF para las transiciones con $v' > 0$, lo que indica una predisociación rápida.

Utilizando espectroscopia LIF, a partir de las curvas de decaimiento de la fluorescencia, los tiempos de vida de los niveles $A^2\Sigma^+(v'=0)$ del SH y SD se han estimado en $\tau \sim 3$ ns y 50 - 260 ns, respectivamente, con una dependencia en el nivel rotacional excitado N' en este caso.

Utilizando espectroscopia CRD puede obtenerse el espectro de absorción y estimar el tiempo de vida a partir de la anchura natural de línea.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{pre}} \xrightarrow[\tau_{rad} \gg \tau_{pre}]{k_{pre} \gg k_{rad}} \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{pre}}$$

$$\Gamma(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{2\pi c \tau}$$



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

En el experimento los radicales SH se generaron en sistema de flujo usando la reacción $\text{H} + \text{H}_2\text{S}$.

Fuente luz: laser colorante (Spectra Physics PDL-3) bombeado Nd:YAG (532 nm; Quantel YG680).

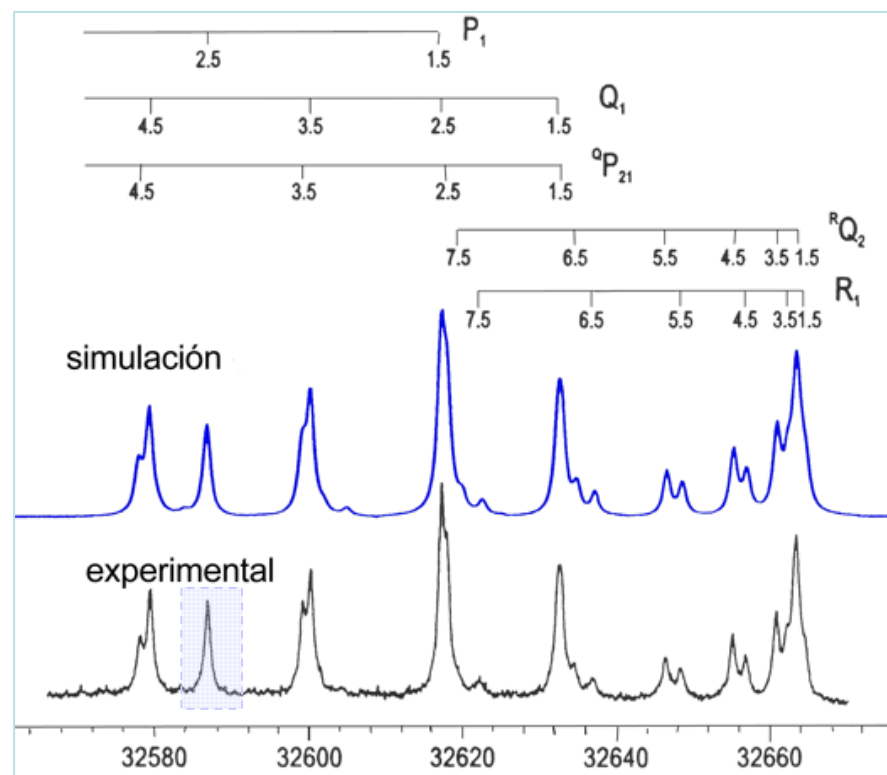
Colorantes: DCM and Rhodamine 610. Cristal SHG: KDP.

Calibrado λ (fundamental): I_2 (fluorescencia $\text{I}_2 \text{ B-X}$) y etalón $\nu_{\text{FSR}} = 0,492 \text{ cm}^{-1}$.

Perfil del láser: se deconvolucionaron líneas no predisociadas de la transición B-X del S_2 presente como subproducto en la muestra. Asumiendo una temperatura (300K) se obtuvo que el láser presentaba un perfil gaussiano y una anchura de línea $\Delta\nu=0,09 \text{ cm}^{-1}$ (FWHM),

En el análisis de los datos se asumió que las contribuciones de la estructura hiperfina y el ensanchamiento por presión a la anchura de las líneas era despreciable. Para estas transiciones, se habían observado desdoblamiento hiperfino de $0,03 \text{ cm}^{-1}$ (SH A $^2\Sigma^1$, $\nu' = 0$, $N' = 14$) y a una presión de 1 Torr el ensanchamiento por presión se estima en 0.001 cm^{-1} .

Los datos experimentales podían simularse considerando la convolución de un perfil gaussiano de $0,08 \text{ cm}^{-1}$ (anchura del láser y efecto Doppler) con un componente lorentziano de 1 cm^{-1} (correspondiente al ensanchamiento natural de la línea) que variaba con N' . Asimismo las líneas no solapadas se ajustaron a perfiles de Voigt de donde se podía extraer la anchura de la línea.



Espectro de parte de la banda SH A $^2\Sigma^1_+ - ^2\Pi$ (1,0) y su asignación rotacional. Las simulaciones se realizaron asumiendo una temperatura de 300 K, un laser con perfil gaussiano y anchura $\Delta\nu=0,09 \text{ cm}^{-1}$ y una anchura natural de línea de $1,0 \text{ cm}^{-1}$.

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

El comportamiento observado puede explicarse utilizando las SEP de los estados excitados SH para describir la predisociación.

El acoplamiento entre estados puede producirse por acoplamiento espín-orbita. Matriz acoplamiento

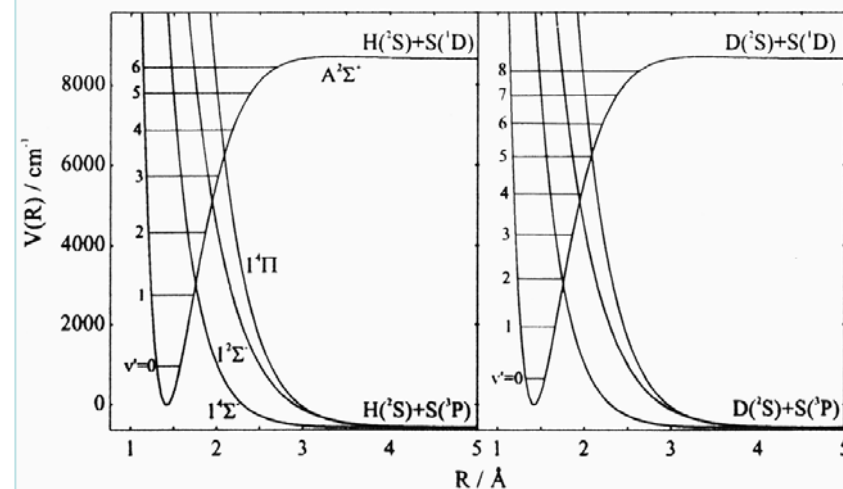
$$H^{SO}(E, N; v, N) = \langle \underbrace{E, N}_{\text{continuo}} | \mathbf{H}^{SO} | \underbrace{v, N}_{\text{ligado}} \rangle$$

y la constante de disociación de un componente en particular

$$k(v', N') = \frac{4\pi G_{el}}{h} \left| \langle E, N | \mathbf{H}^{SO} | v, N \rangle \right|^2$$

	SH		SD	
	τ	$\Delta v / \text{cm}^{-1}$	τ	$\Delta v / \text{cm}^{-1}$
$v' = 0$	3 ns	0,002	260 ns	$2 \cdot 10^{-5}$
$v' = 1$	5 ps	1	50 ps	0,1
$v' = 2$	-	-	2,31 ps	2,16

Tiempos de vida y anchura natural de línea para las transiciones $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ de los radicales SH y SD



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

	SH		SD	
	τ	$\Delta\nu / \text{cm}^{-1}$	τ	$\Delta\nu / \text{cm}^{-1}$
$v' = 0$	3 ns	0,002	260 ns	$2 \cdot 10^{-5}$
$v' = 1$	5 ps	1	50 ps	0,1
$v' = 2$	-	-	2,31 ps	2,16

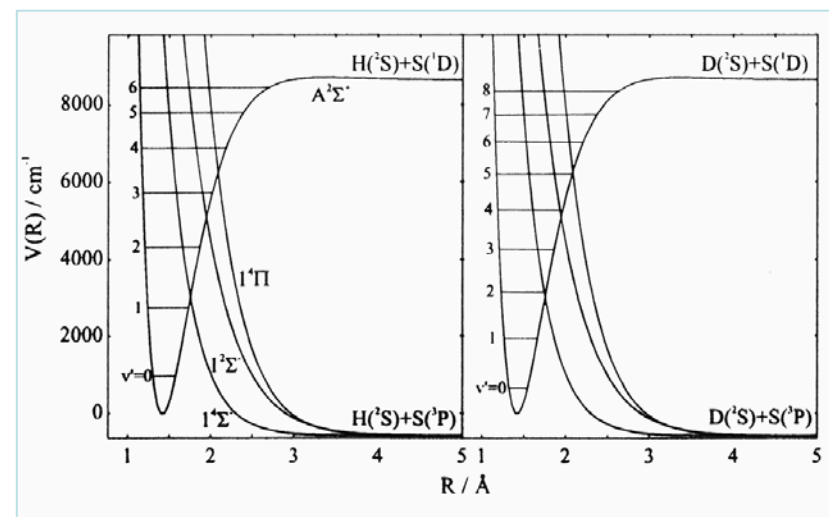
Tiempos de vida y anchura natural de línea para las transiciones $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ de los radicales SH y SD

El comportamiento observado puede explicarse utilizando las SEP de los estados excitados en la predisociación.

El tratamiento teórico prevé un fuerte acoplamiento entre los estados $A^2\Sigma^+$ y $1^4\Sigma^-$ debido a un fuerte acoplamiento de espín-orbita.

Los tiempos de vida media pueden calcularse utilizando la regla de oro de Fermi que en este caso se reduce a

$$\Gamma_{v,J} \propto \langle \chi_{v,J} | \chi_{E,J} \rangle^2$$



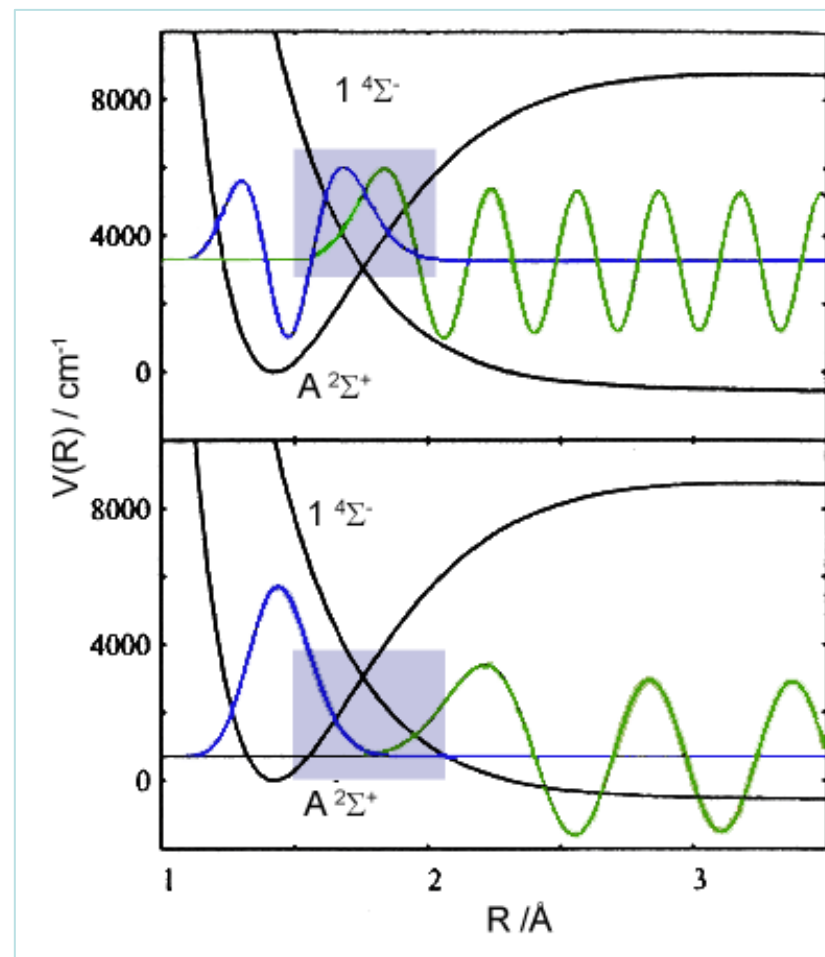
Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

El comportamiento observado puede explicarse utilizando las SEP de los estados excitados en la predisociación.

El tratamiento teórico prevé un fuerte acoplamiento entre los estados $A^2\Sigma^+$ y $1^4\Sigma^-$ debido a un fuerte acoplamiento de espín-orbita, y a que estos estados tienen puntos de cruce en las regiones próximas a los niveles excitados en el experimento.

Los tiempos de vida media pueden calcularse utilizando la regla de oro de Fermi que en este caso se reduce a

$$\Gamma_{v,J} \propto \langle \chi_{v,J} | \chi_{E,J} \rangle^2$$



Funciones de onda ligada y del continuo para el SD $v' = 0$ y $v' = 2$.

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

¿Por qué depende τ del nivel rotacional del estado excitado?

En el calculo de las componentes de la matriz de acoplamiento hay que incluir la rotación.

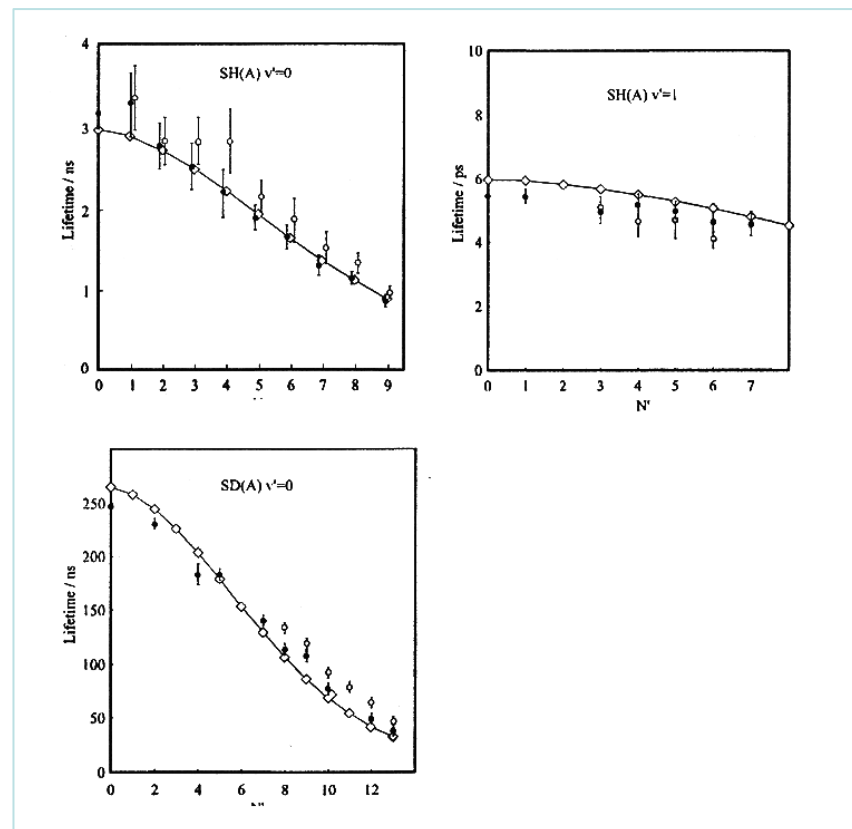
$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\Psi}{dR^2} + \left[V(R) + \frac{\hbar^2 N'(N'+1)}{2\mu R^2} \right] \Psi = E\Psi$$

barrera centrifuga

Punto de cruce:

$E_c < E(v, N=0)$. $N' \uparrow \rightarrow, k(v', N') \uparrow, \tau \downarrow$

$E_c > E(v, N=0)$. $N' \downarrow \rightarrow, k(v', N') \downarrow, \tau \uparrow$.



Tiempos de vida (línea continua) y medidas experimentales de los tiempos de vida del estado $A\ 2\Sigma^+$ para SH y SD en $v'=0$ y $v'=1$.

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

Caracterización de las propiedades de los fotofragmentos.

Al igual que en una reacción bimolecular, en una fotodisociación las propiedades de los fotofragmentos dependen del mecanismo microscópico de la fragmentación y dependen de la topología y los acoplamientos de las SEP implicadas en la fotodisociación.

Propiedades a estudiar:

- Determinación de productos de reacción y rendimiento de canales reactivos.
- Propiedades escalares:
 - Distribuciones de energía traslacional.
 - Distribuciones poblacionales en estados cuánticos (electrónico, vibracional, rotacional, ...)
 - Correlaciones energéticas entre fotofragmentos.
- Correlaciones vectoriales:
 - Distribuciones angulares de velocidades.
 - Orientación y alineamiento rotacional.
 - Correlaciones triples μ - $\mathbf{v}'$ - $\mathbf{J}'$
 - ...

A continuación comentaremos algunas de las técnicas experimentales utilizadas para estudiar estas propiedades y comentaremos algunos ejemplos ilustrativos.

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

Detección de emisión IR mediante TR-FTIRS

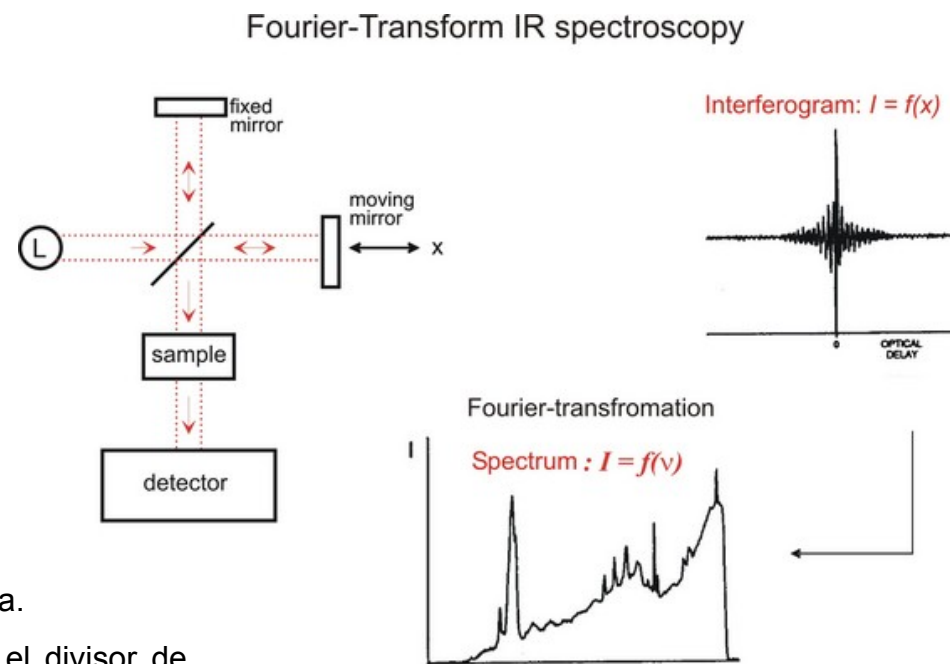
$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cdot e^{2\pi i \nu \delta} d\delta$$

δ - retardo (posición del espejo)

Ventajas.

Felget – Detección simultánea todas longitudes onda.

Jacinquot – Todo momento 50% luz interfiere en el divisor de haz independientemente resolución. Diferencia con monocromador que el aumento de la resolución supone reducir las rendijas de entrada y salida, lo que lleva asociado una menor relación señal ruido.



http://www.wooster.edu/chemistry/is/brubaker/ir/ir_works_modern.html

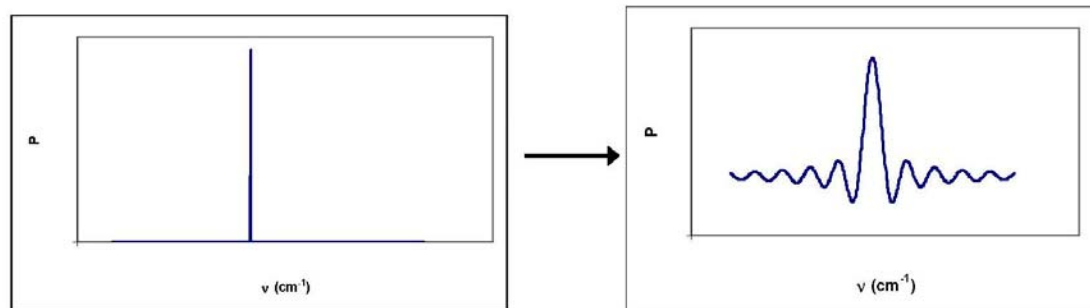
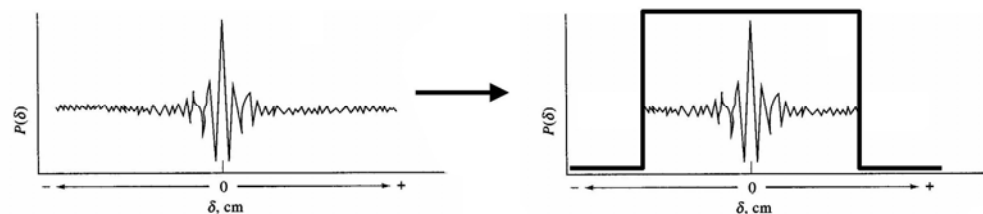
Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

Limitaciones.

- (i) Camino espejo recorre es finito: interferograma ideal multiplica por la función escalón (apodización)

$$\begin{cases} D = 1 & \delta < \delta_{\max} \\ D = 0 & \delta > \delta_{\max} \end{cases}$$

- (ii) Resolución FWHM = $0,6034/\delta_{\max}$



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

Limitaciones.

- (i) Camino espejo recorre es finito: interferograma ideal multiplica por la función escalón (apodización)

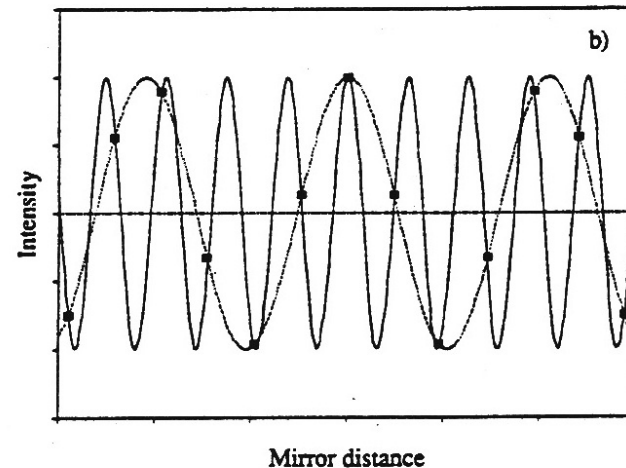
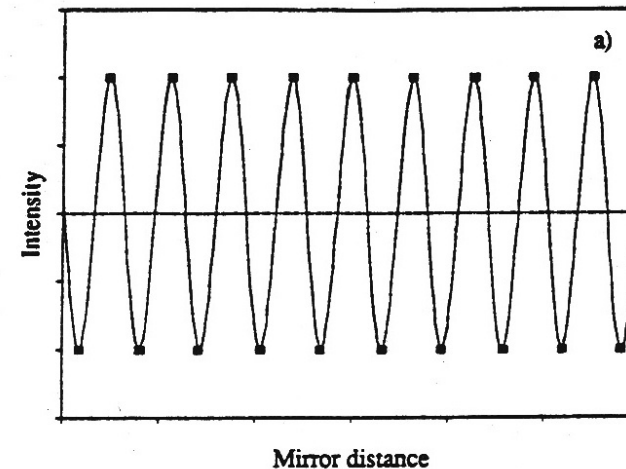
$$\begin{cases} D = 1 & \delta < \delta_{\max} \\ D = 0 & \delta > \delta_{\max} \end{cases}$$

- (ii) Resolución FWHM = $0,6034/\delta_{\max}$

- (iii) Número de puntos de muestreados – aliasing (criterio Nyquist)

- (iv) Componentes ópticos y eléctricos del dispositivo generan desviaciones dependientes de la frecuencia – corrección de fase)

$$I(\delta) = 2 \int_0^{\infty} B(\nu) \cdot \cos(2\pi\nu\delta - \theta_{\nu}) d\nu$$



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

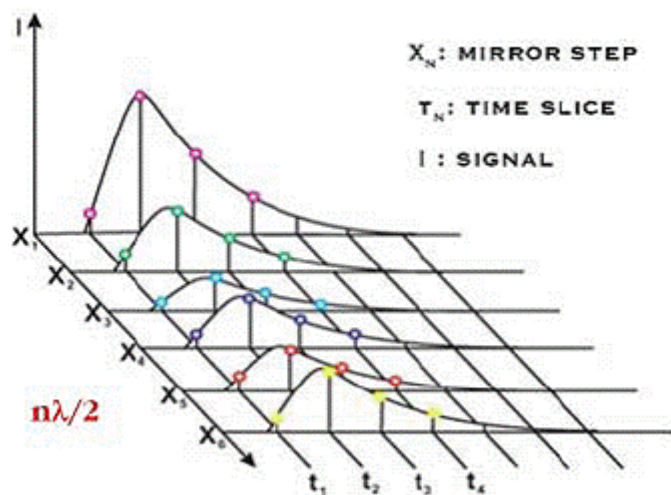
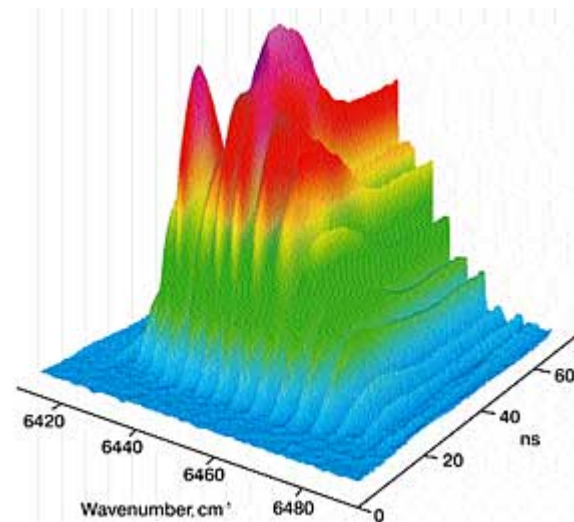
Técnicas.

Convencional. Tubo de flujo. Resolución temporal se alcanza modificando las condiciones de flujo.

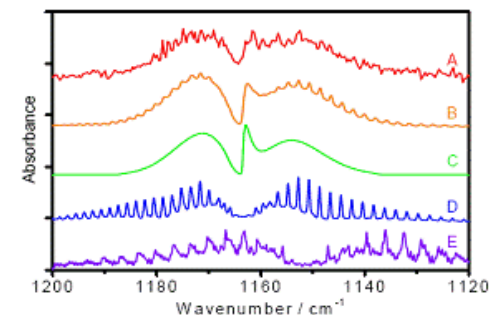
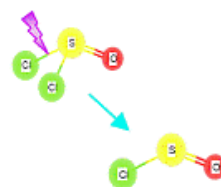
Síncronos. Sincronización entre la iniciación de la reacción y la posición del espejo del interferómetro.

Step scan/ Stop-scan. El espejo se mantiene en una posición fija (d) para cada medida. En cada posición se registra evolución temporal de la señal.

Pseudoconvencional. Espejo en movimiento constante y se dispara el láser cuando el espejo alcanza una posición.



Detection of a photolysis intermediate



Comparison of observed absorption spectrum of ClSO and simulated spectra; (A) spectrum at resolution 0.3 cm^{-1} and integrated for 10–40 μs after 248-nm laser irradiation (21 Hz, 130 mJ cm^{-2}) of a flowing mixture of $\text{Cl}_2\text{SO}/\text{Ar}=1/45$ at 29.7 Torr; (B) simulated spectra based on rotational parameters obtained from microwave spectra; (C) a-type component; (D) b-type component; (E) spectrum of SO_2 at 298 K (from Hitran database).

<http://ypi-lab.ncnu.edu.tw/chinese/lab-fourier.htm>

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

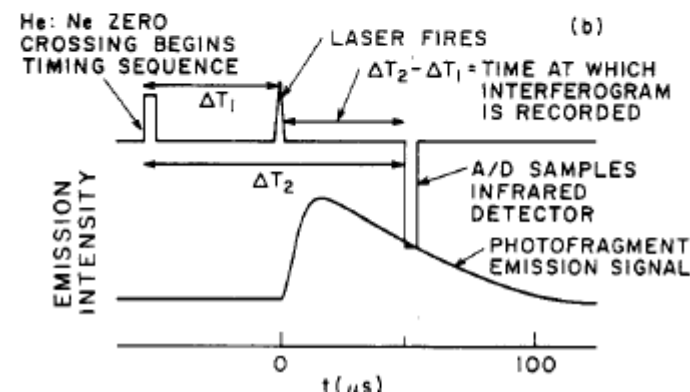
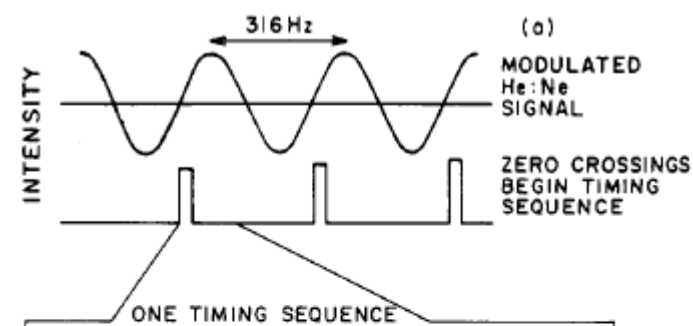
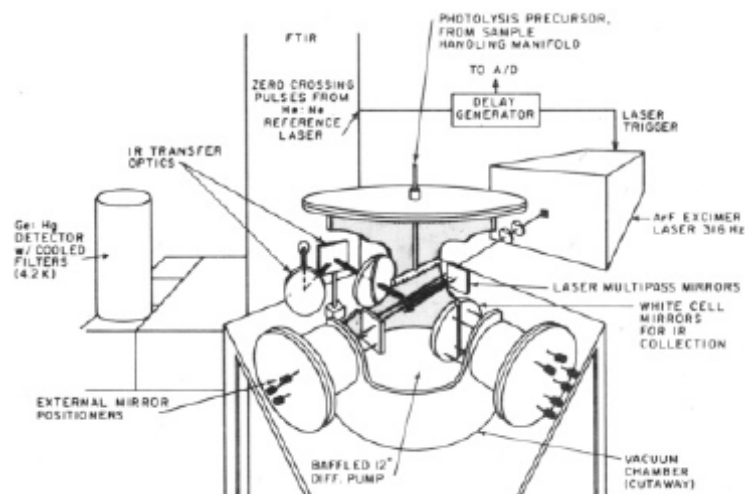
Técnicas.

Convencional. Tubo de flujo. Resolución temporal se alcanza modificando las condiciones de flujo.

Síncronos. Sincronización entre la iniciación de la reacción y la posición del espejo del interferómetro.

Step scan/ Stop-scan. El espejo se mantiene en una posición fija (d) para cada medida. En cada posición se registra evolución temporal de la señal.

Pseudoconvencional. Espejo en movimiento constante y se dispara el láser cuando el espejo alcanza una posición.



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

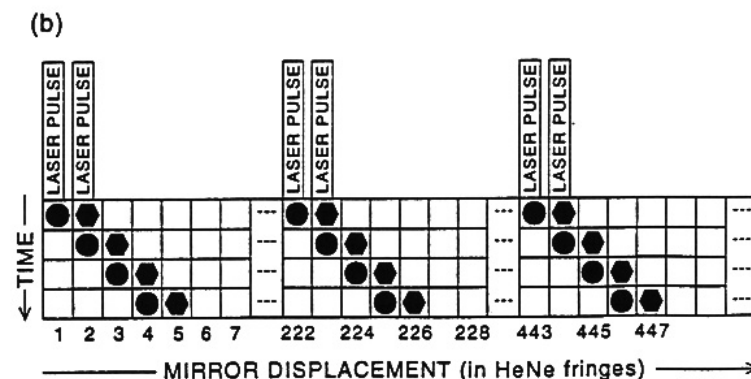
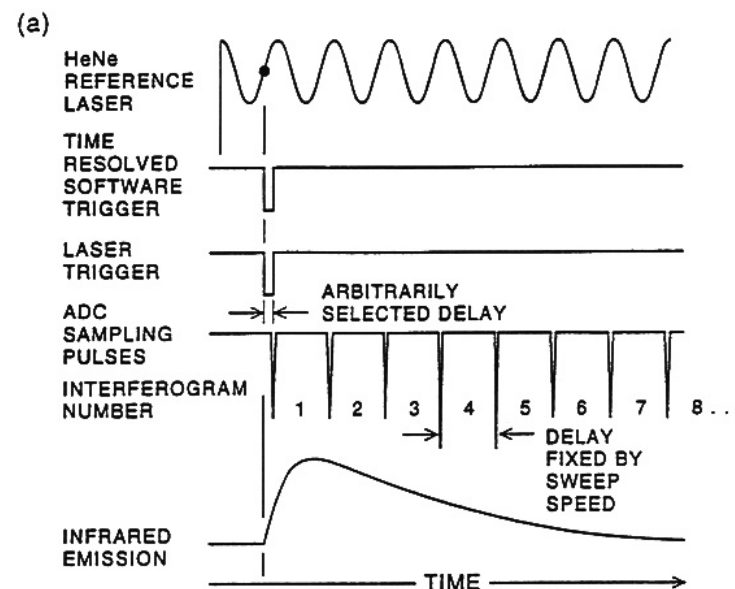
Técnicas.

Convencional. Tubo de flujo. Resolución temporal se alcanza modificando las condiciones de flujo.

Síncronos. Sincronización entre la iniciación de la reacción y la posición del espejo del interferómetro.

Step scan/ Stop-scan. El espejo se mantiene en una posición fija (d) para cada medida. En cada posición se registra evolución temporal de la señal.

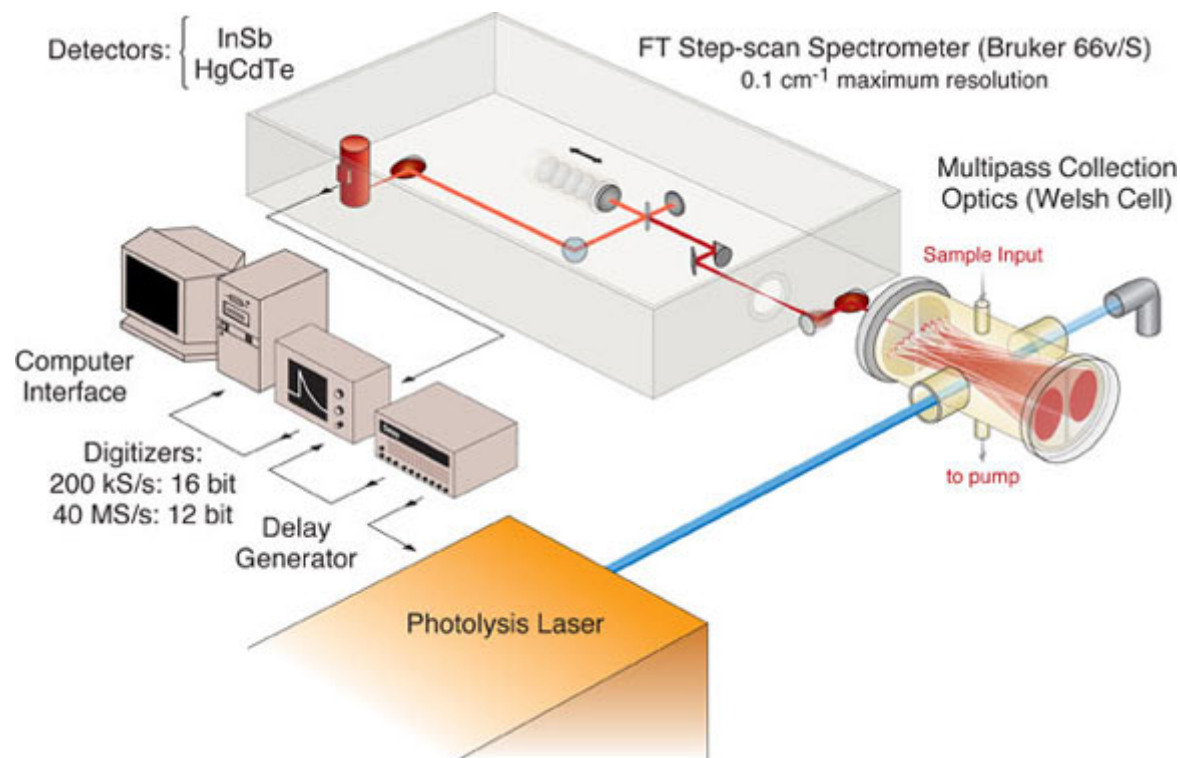
Pseudoconvencional. Espejo en movimiento constante y se dispara el láser cuando el espejo alcanza una posición.



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

Dispositivo experimental y referencias.

P. W. Seakins, *Fourier Transform Infrared Emission Spectroscopy as a Tool for the Study of Chemical Reaction* en K. P. Liu and A. Wagner, *The Chemical Dynamics of Small Radicals*, World Scientific, Singapur (1995)
S. R. Leone, *Acc. Chem. Res.* **22**, 139-144, 1989
Time-Resolved FTIR Emission Studies of Molecular Photofragmentation
J. P. Reid, R. A. Loomis, and S. R. Leone, *J. Phys. Chem. A* **104**, 10139-10149, 2000
Competition between N-H and N-D Bond Cleavage in the Photodissociation of NH_2D and ND_2H



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

Ejemplo. Determinación de la población vibracional de los productos OH($^2\Pi$) en la reacción $O(^1D) + C_2H_6 \rightarrow OH(^2\Pi) + C_2H_5$.

G. H. Hancock et al., Nascent vibrational distributions and relaxation rates of diatomic products of the reaction of O(1D) with CH₄, C₂H₆, CH₃F, C₂H₂F₂ and CH₃F. J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry 176 (2005) 191-198

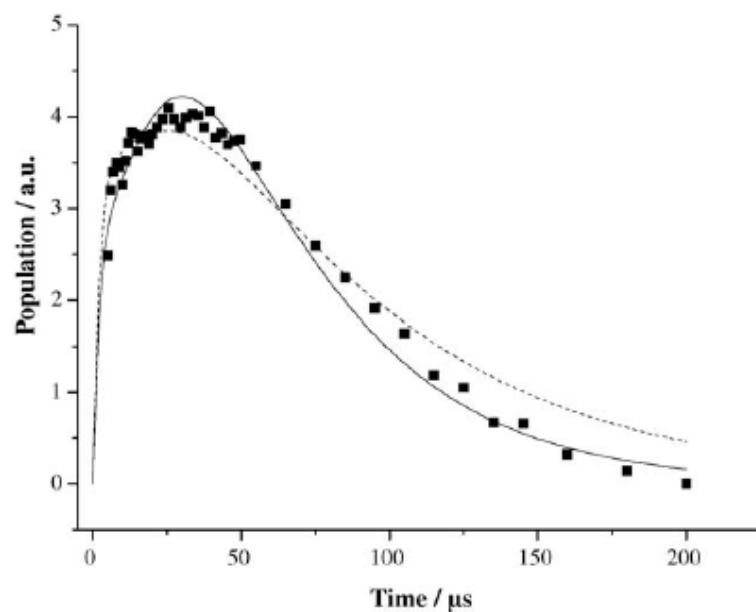
O(1D) generado mediante fotólisis a 193 nm de N₂ 1 ms O en presencia de C₂H₆ y Ar, para asegurar la relajación rotacional de la muestra.



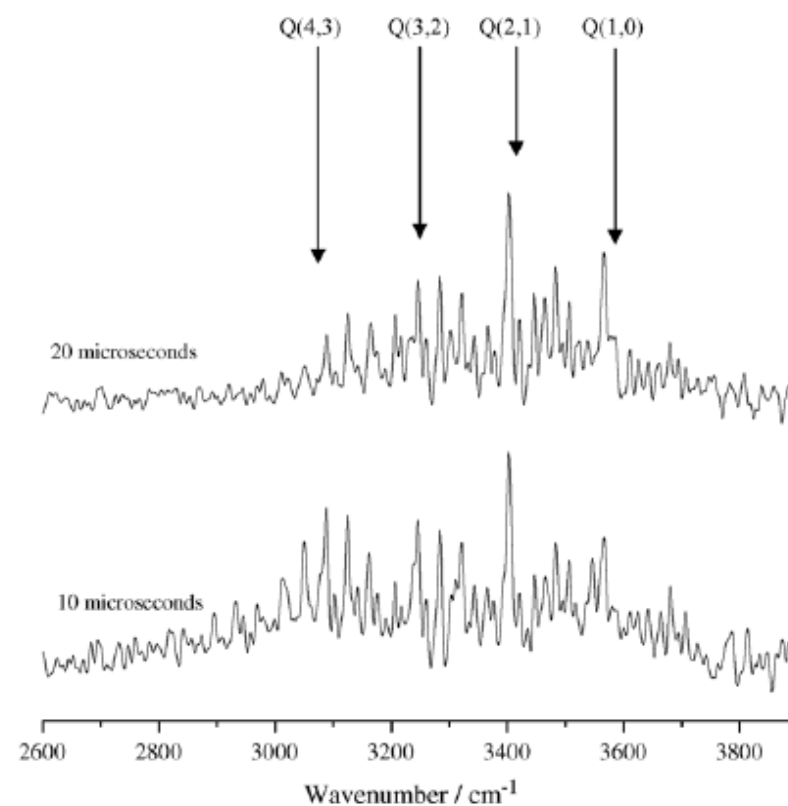
La emisión se observó mediante una célula de Welsh y un espectrometro de FTIR (Bruker FS 66/S) que treabajama en el modo step-scan. Observaciones se realizaron con una resolución temporal de 1 μ s durante un periodo de 200 μ s. Las trazas se normalizaron respecto de la potencia del laser y se promedió el resultado de 20 disparos.

Experimentos a temperatura ambiente: 295 K.

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.



Perfil temporal del OH($v'' = 1$).



Espectros de emisión $\Delta v = -1$ obtenidos $\Delta t = 10 - 20 \mu s$.

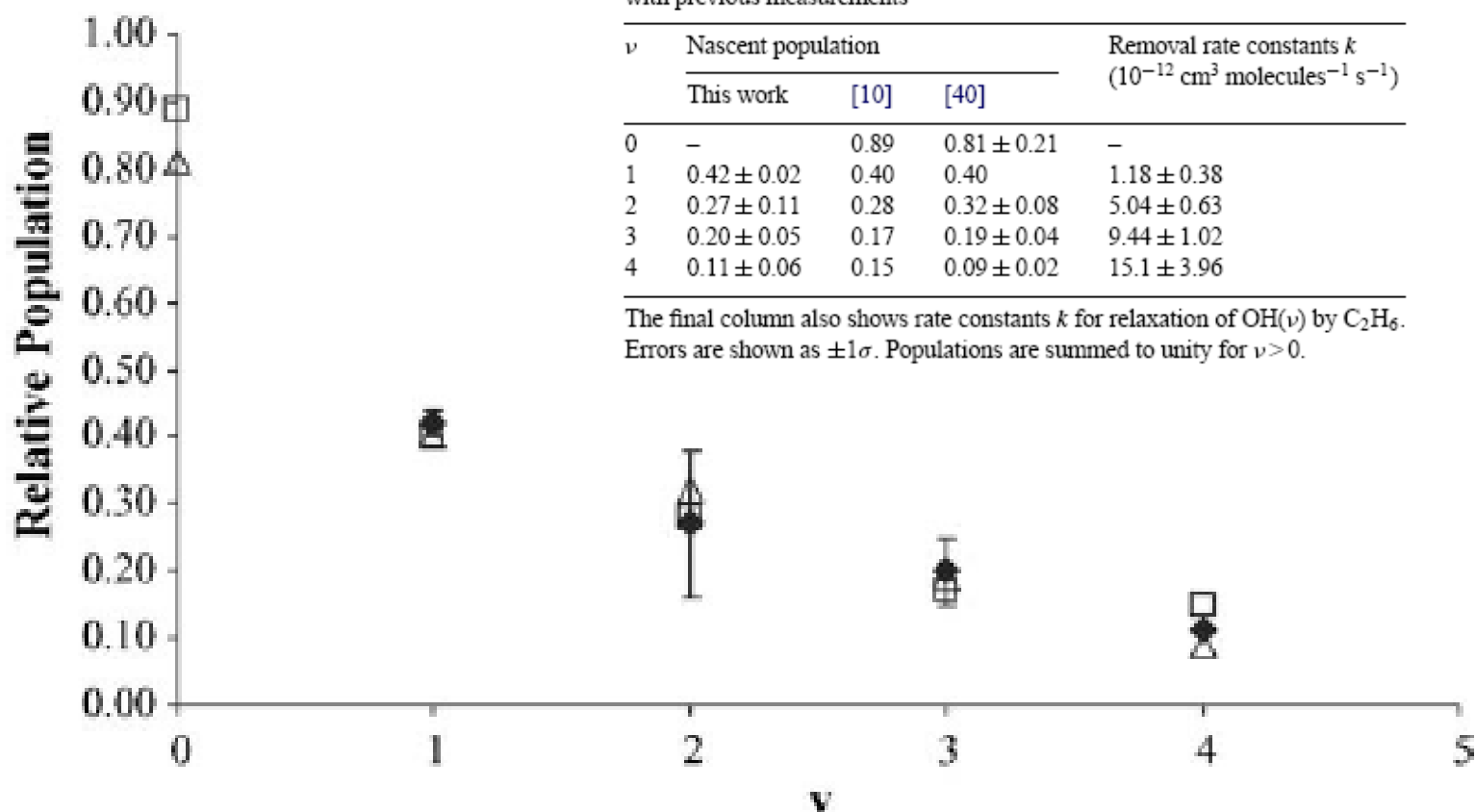
Resolución = 5 cm^{-1} .

$P(N_2O) = 63 \text{ mTorr}$, $P(C_2H_6) = 126 \text{ mTorr}$, $P(Ar) = \text{varios Torr}$

G. H. Hancock et al., Nascent vibrational distributions and relaxation rates of diatomic products of the reaction of $O(^1D)$ with CH_4 , C_2H_6 , CH_3F , $C_2H_2F_2$ and CH_3F . J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry 176 (2005) 191-198

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

Poblaciones vibracionales nacientes.



G. H. Hancock et al., Nascent vibrational distributions and relaxation rates of diatomic products of the reaction of $O(^1D)$ with CH_4 , C_2H_6 , CH_3F , $C_2H_2F_2$ and CH_3F . J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry 176 (2005) 191-198

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

Fluorescencia inducida por láser (LIF)

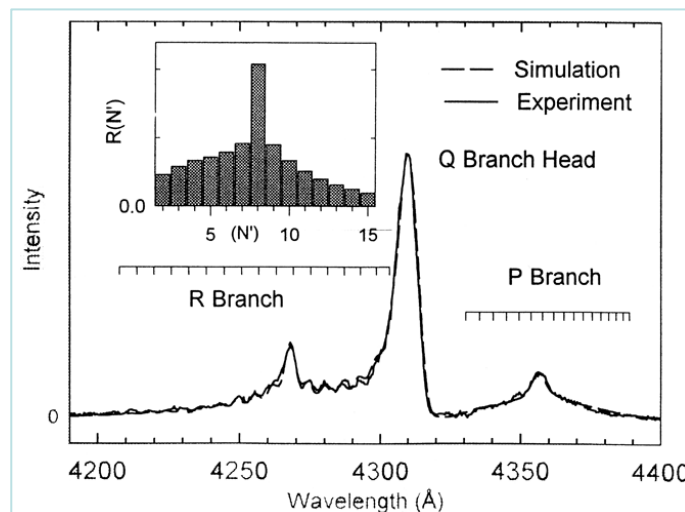
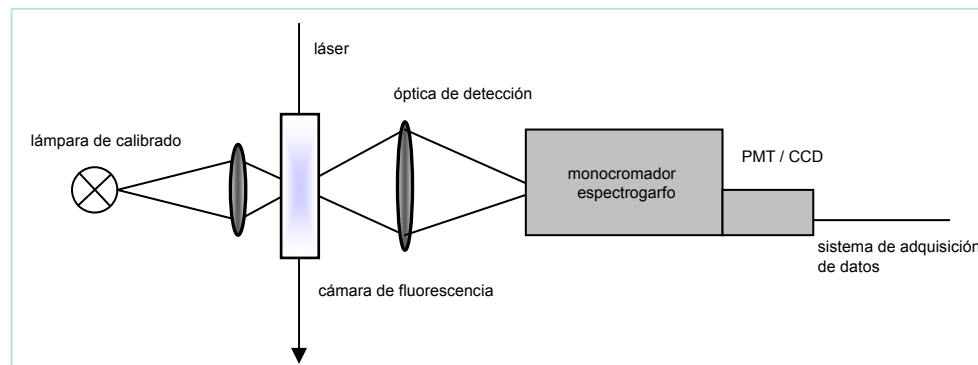
Espectros de fluorescencia dispersada.

El láser se mantiene a una longitud de onda fija, resonante con una transición del átomo o molécula estudiada.

El monocromador/espectrografo resuelve la fluorescencia emitida.

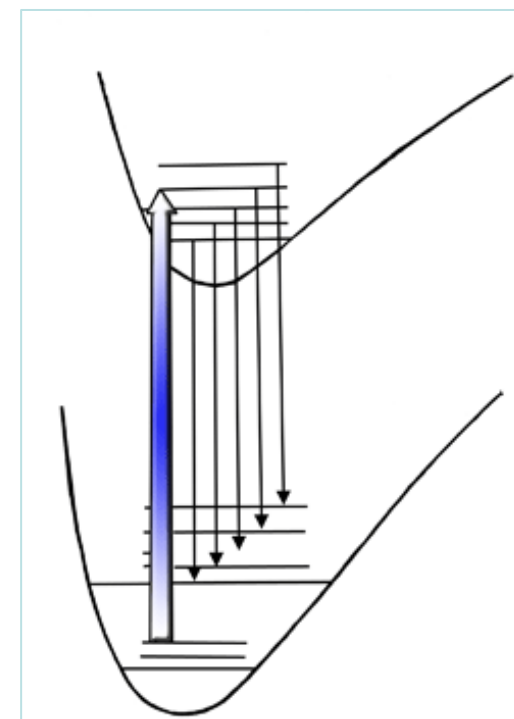
El resultado es similar a un espectro de emisión de fluorescencia.

La resolución del espectro está limitada por la resolución del monocromador/espectrografo.



Espectro de fluorescencia dispersada para la transición CH A-X(0,0) tras bombear la transición Q₁(8)

J.Luque y D R Crosley, JCP, 104, 2146 (1996)



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

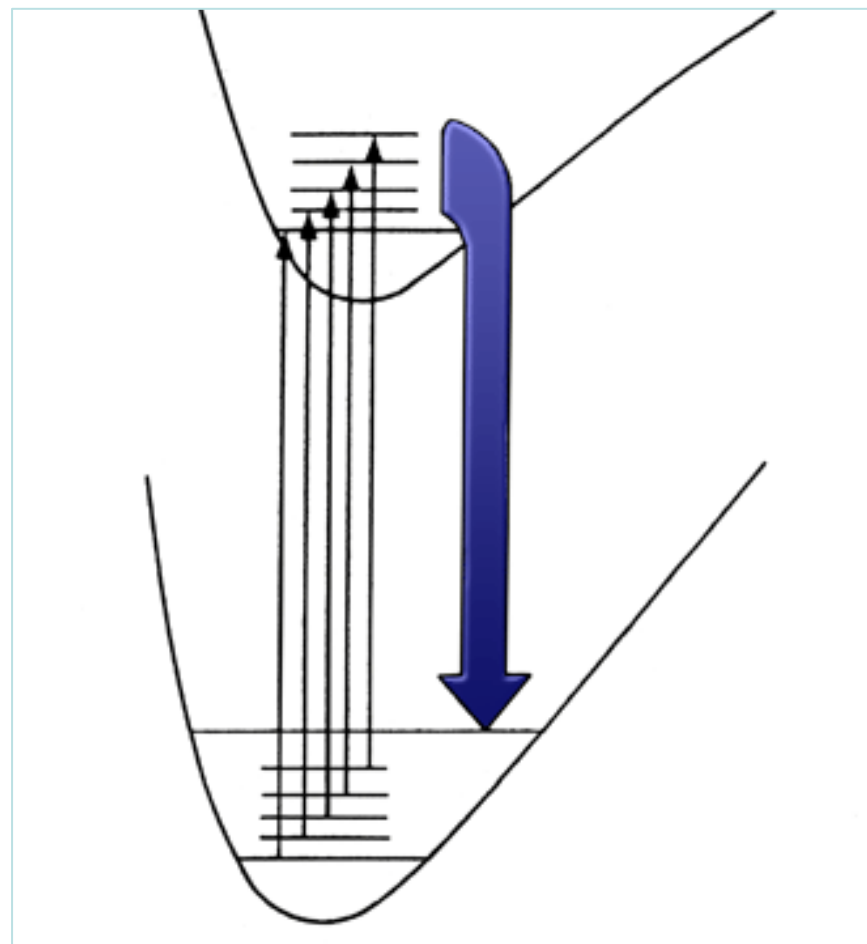
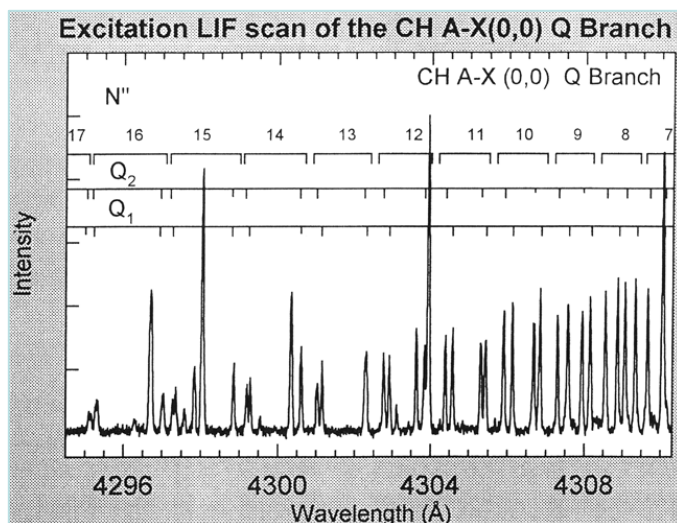
Espectros de excitación de fluorescencia.

La longitud de onda del láser varía en el intervalo deseado con un paso $\Delta\lambda < 0,001$ nm.

El sistema de detección de la fluorescencia se mantiene fijo.

El resultado es similar a un espectro de absorción.

La resolución está limitada por la anchura espectral del láser o el espectro Doppler.



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

Espectros de excitación de fluorescencia (cont.)

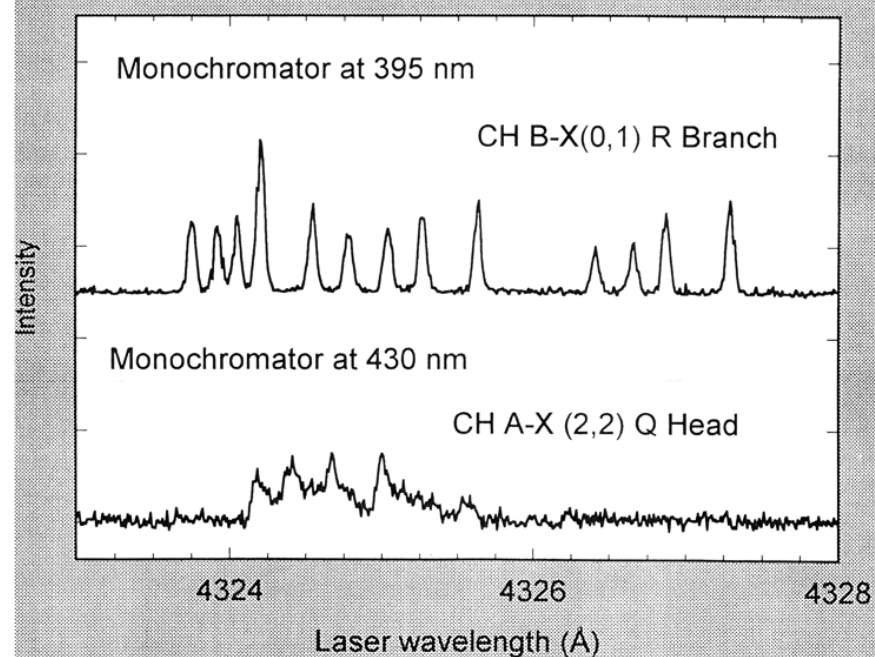
Selectividad del espectro puede modificarse:

Modificando la longitud de onda de excitación.

Seleccionando el intervalo de longitudes de onda detectada con el monocromador o filtros de fluorescencia.

Modificando la puerta de integración de la señal fluorescente.

Example of selectivity in the fluorescence step Excitation LIF in a CH_4/O_2 flame at 8 Torr

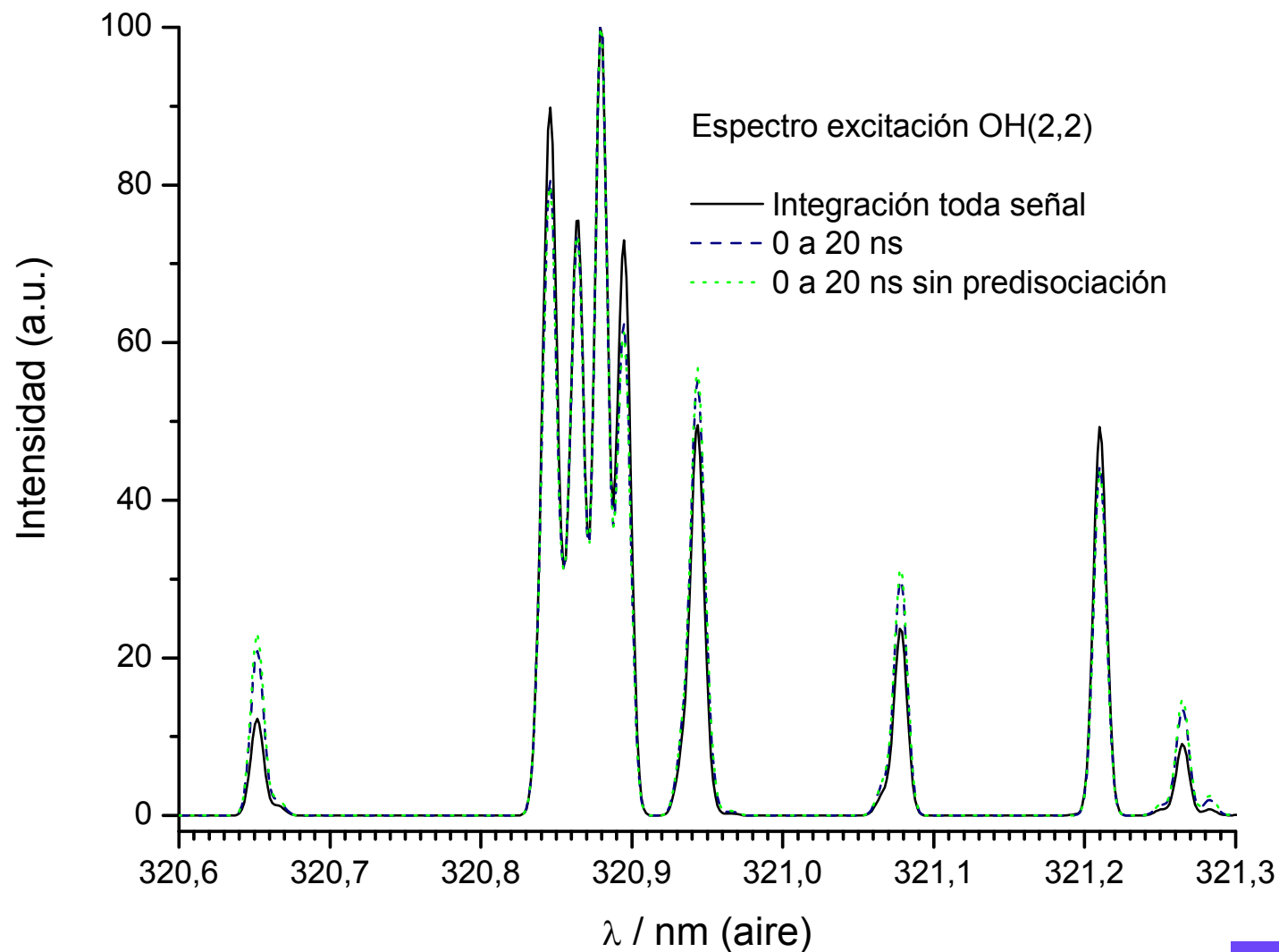


Espectro de excitación de la fluorescencia para las transición CH B-X(0,1) y CH A-X(2,2). Observe que las transiciones se producen en el mismo intervalo de longitudes de onda.

J.Luque y D R Crosley, JCP, 104, 2146 (1996)

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

Fluorescencia inducida por láser (LIF)



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

Regimen lineal

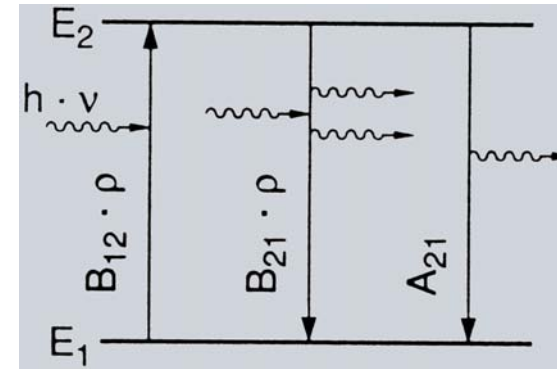
$$S_{LIF} = K \cdot n_{exc} \cdot \phi_{fl}$$



$$S_{LIF} = K \cdot n_0 \cdot B_{12} \cdot \rho_{láser} \cdot t_{láser} \cdot \phi_{fl}$$

$$n_{exc} = n_0 \cdot B_{12} \cdot \rho_{láser} \cdot t_{láser}$$

$$\phi_{fl} = \frac{A}{A + k_Q + k_{pr}}$$



Saturación

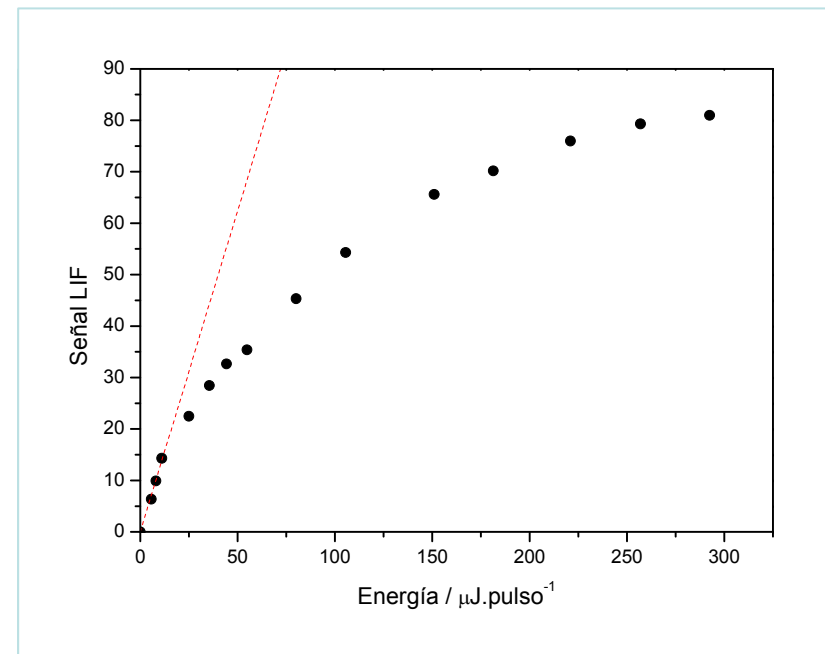
$$S_{LIF} = K \cdot n_{exc} \cdot \phi_{fl}$$



$$S_{LIF} = K \cdot \frac{n_0}{2} \cdot \phi_{fl}$$

$$n_{exc} = \frac{n_0}{2}$$

$$\phi_{fl} = \frac{A}{A + k_Q + k_{pr}}$$



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

Ejemplo. Fotodisociación H_2O_2 .

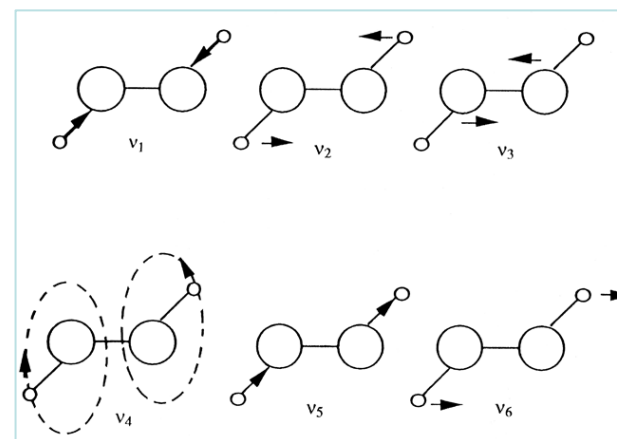
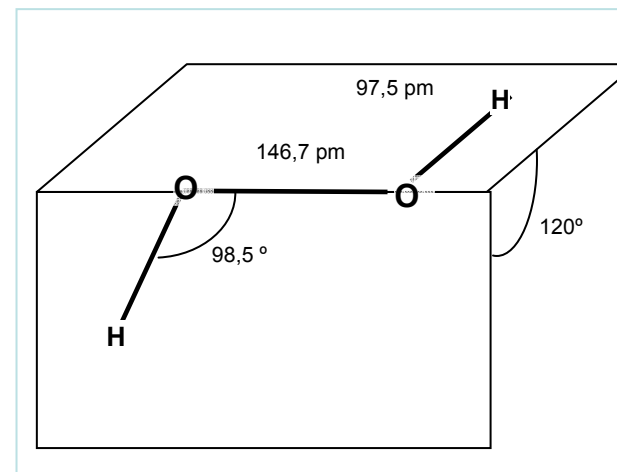
Como un ejemplo de la aplicación de la espectroscopia LIF en un estudio de fotodisociación consideraremos la fotodisociación del H_2O_2 .

Estado fundamental. $\tilde{X}^1\text{A} \dots (4a)^2 (5a)^2 (4b)^2$

Simetría C_{2v} . $V_{\text{trans}} = 386 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$
 $V_{\text{cis}} = 2460 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$
 $\Phi = 120^\circ$ (ángulo diedro)

modos	descripción	simetría	energía / cm^{-1}
ν_1	tensión simétrica O-H	A	3600
ν_2	flexión simétrica O-H	A	1380
ν_3	tensión simétrica O-O	A	890
ν_4	torsión O-H	A	465
ν_5	tensión asimétrica O-H	B	3610
ν_6	flexión asimétrica O-H	B	1260

Modos normales de vibración del H_2O_2 en su estado fundamental.



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

Estado fundamental. $\tilde{X}^1A \dots (4a)^2(5a)^2(4b)^2$

Estados excitados. $\tilde{A}^1A \dots (4a)^2(5a)^2(4b)^1(5b)^1 \quad \mu_{12} \parallel \hat{C}_2$

$\tilde{B}^1A \dots (4a)^2(5a)^1(4b)^2(5b)^1 \quad \mu_{12} \parallel O-O$

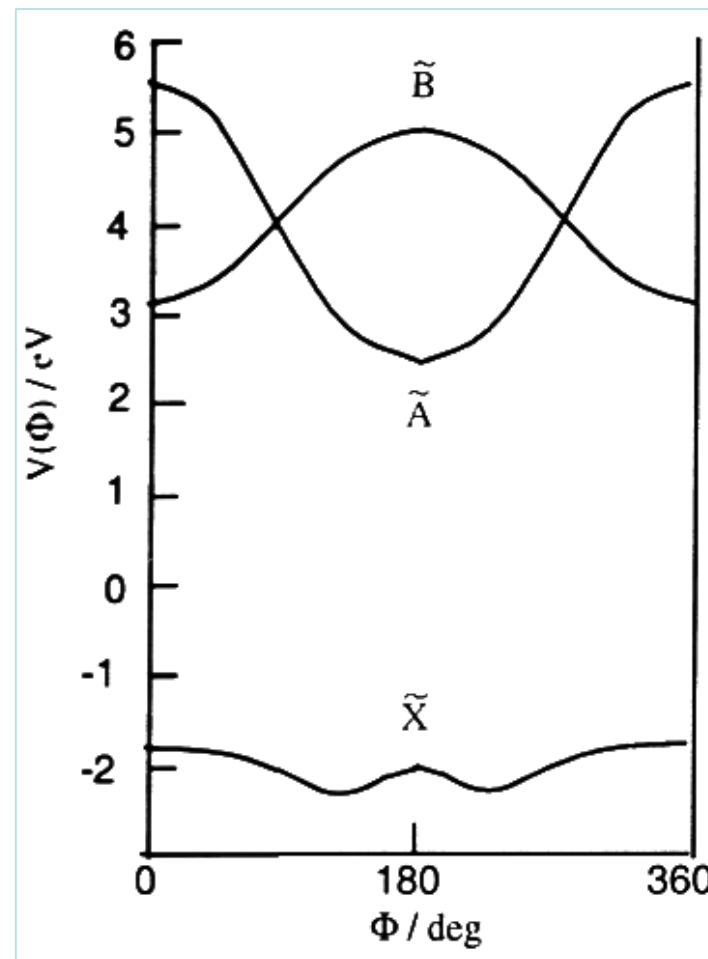
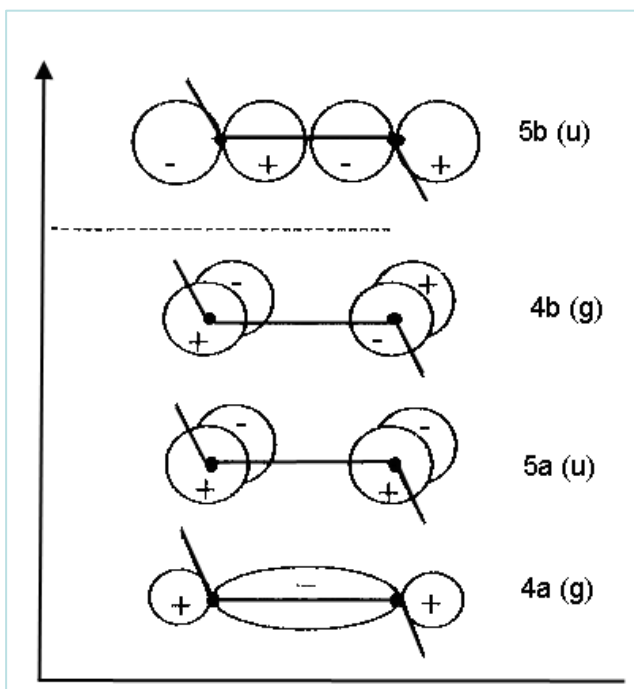
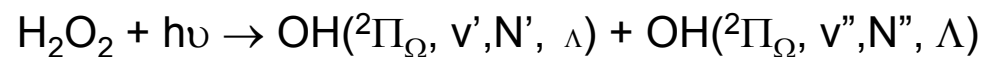


Diagrama esquemático del potencial $V(\Phi)$ para el H_2O_2 en los estados X, A y B para $R_{O-O} = 1,54 \text{ \AA}$.

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

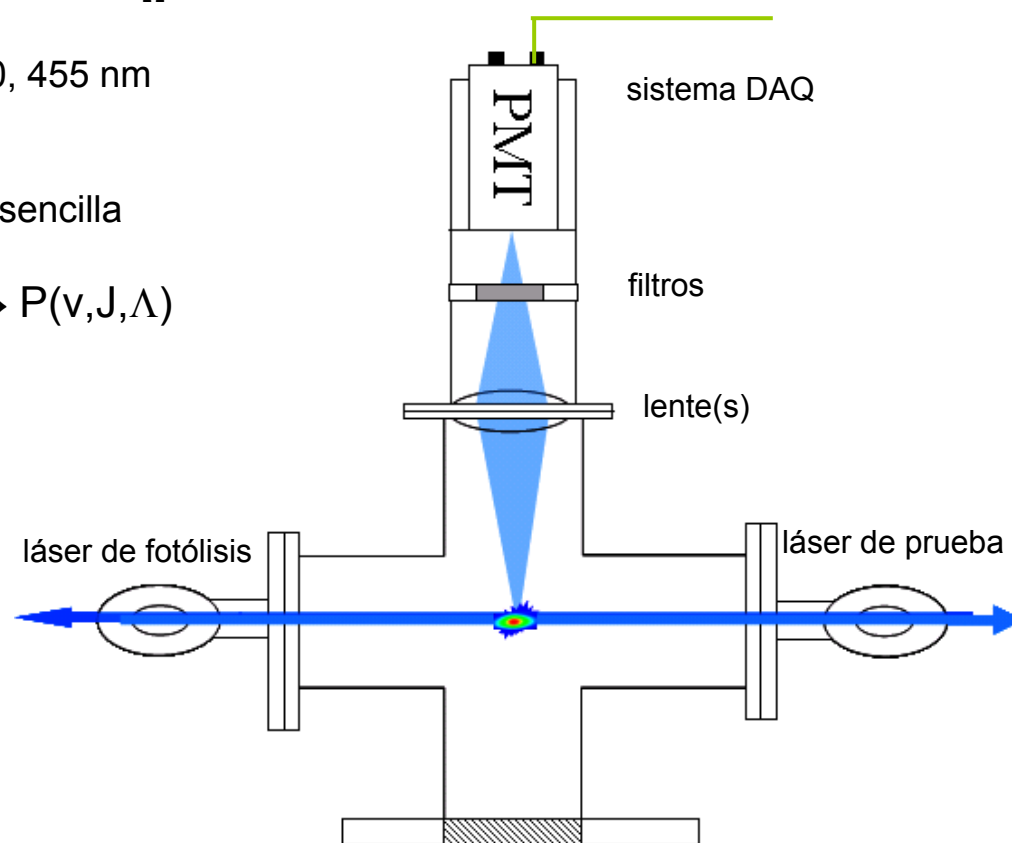


$\lambda = 193, 248, 266, 308, 355, 351, 390, 455 \text{ nm}$

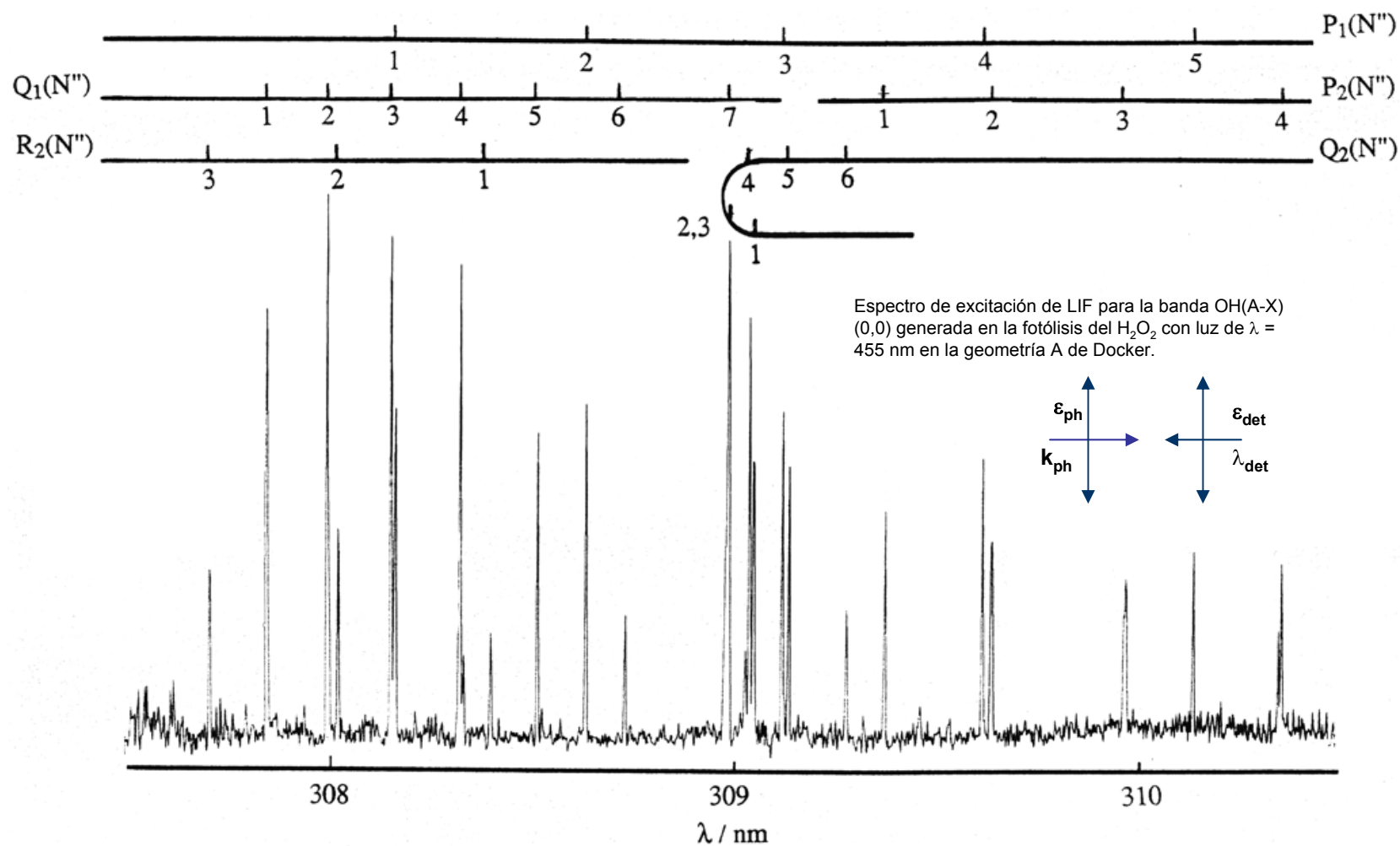
$P \sim 15\text{-}30 \text{ mTorr.}$

$\Delta t \approx 10 \text{ ns}$ (condiciones de colisión sencilla)

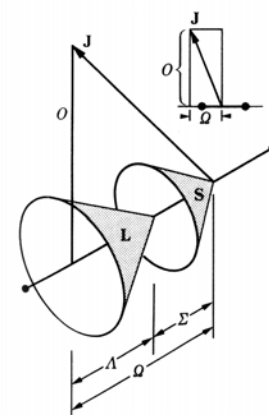
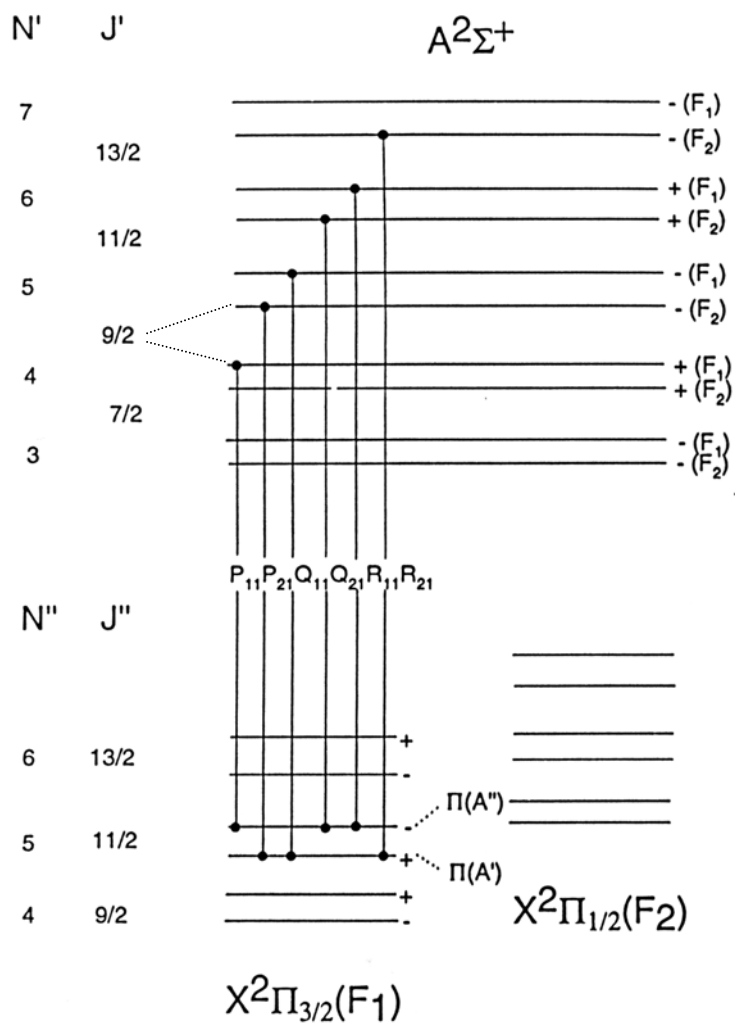
Regimen lineal: $I_{\text{LIF}} \propto n_{\text{OH}(^2\Pi_\Omega, v', N') \rightarrow P(v, J, \Lambda)}$



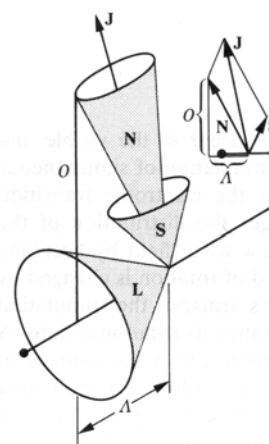
Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.



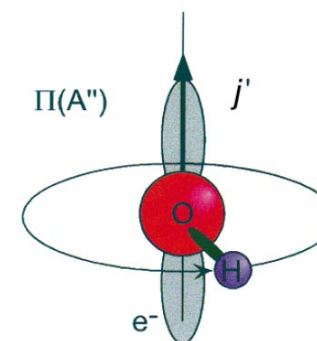
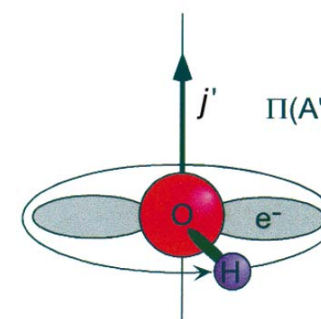
Espectroscopía del radical OH



Caso A de Hund



Caso B de Hund



Densidad electrónica del electrón desapareado en el límite de J' altos para el estado fundamental $^2\Pi$ del OH. Las transiciones $Q\uparrow$ prueban el doblete A'' mientras que las transiciones $P/R\uparrow$ prueban el doblete A' .

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

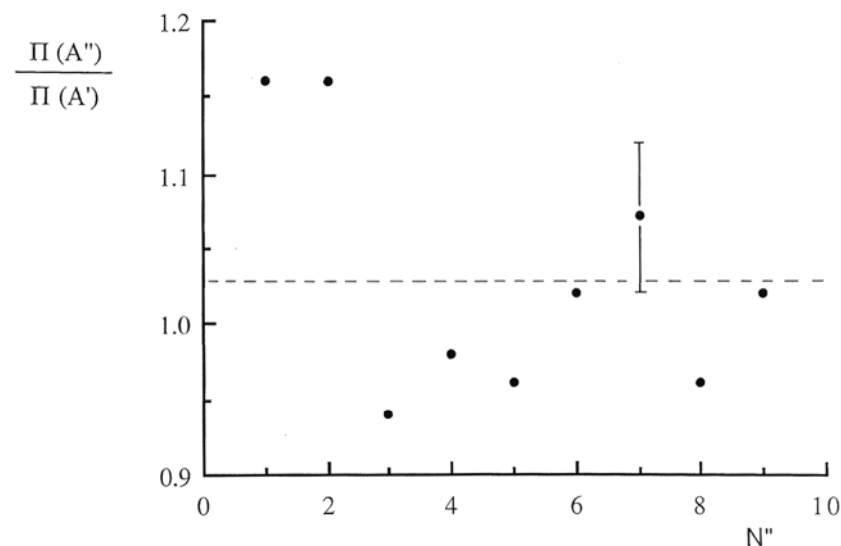
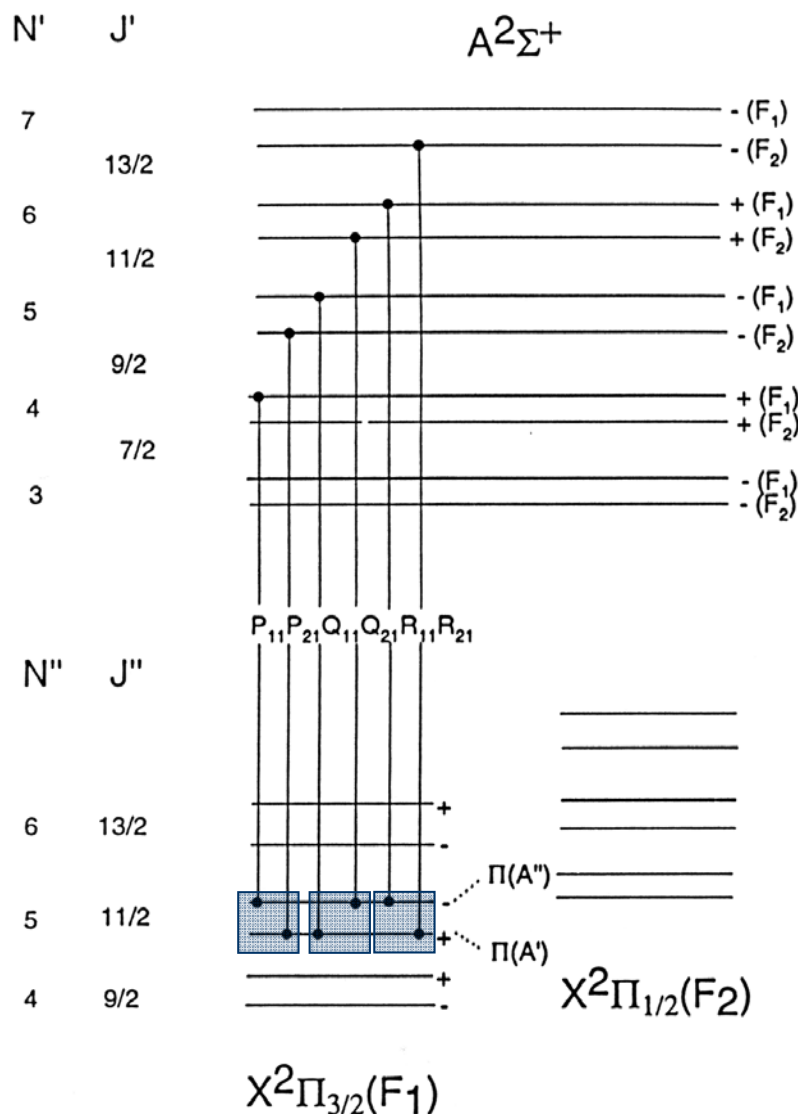


Figure 4.4: The Lambda doublet population ratio, $\Pi(A'')/\Pi(A')$, as a function of N'' for the OH photofragments generated by the 225 nm photolysis of HCOOH.

Dependencia de la población de los componentes espín-orbita producto OH (v'', J'').

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

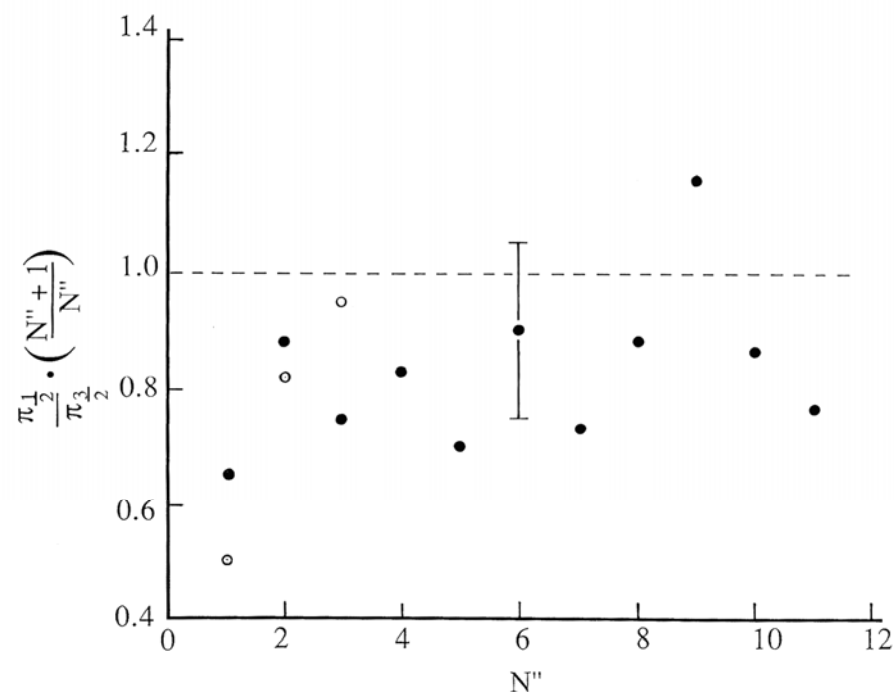
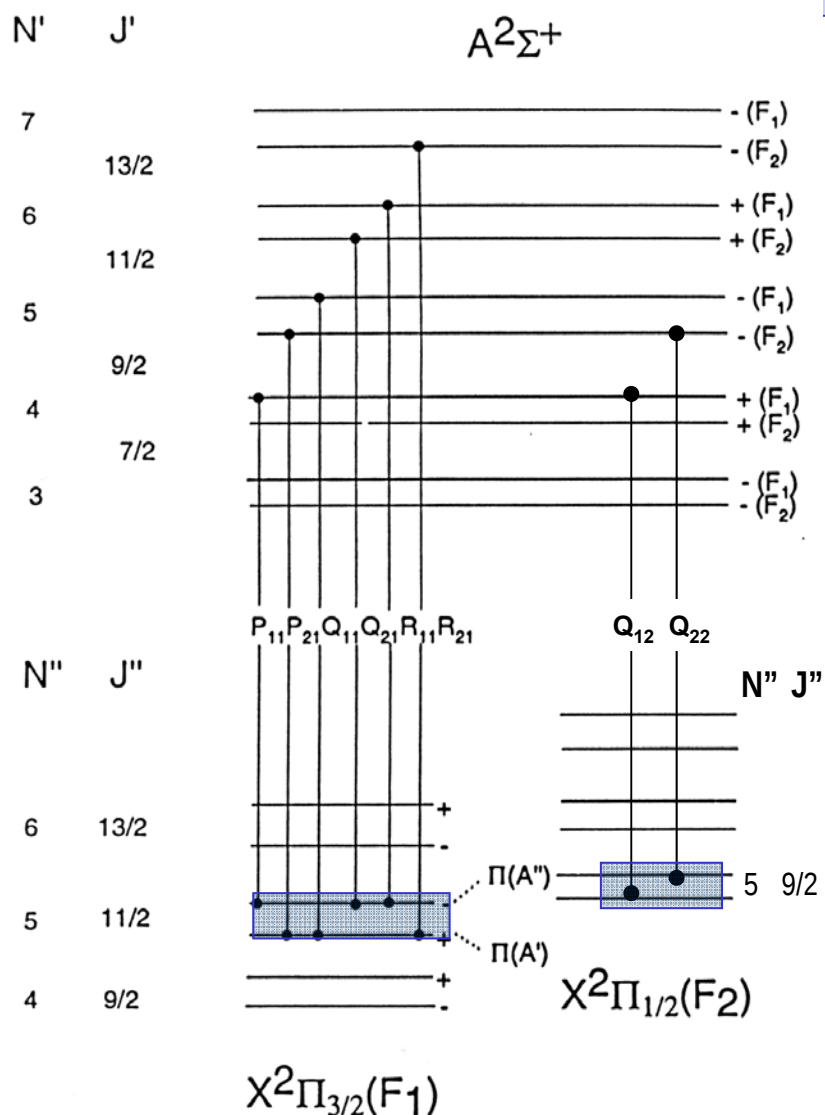


Figure 4.3: Statistically weighted relative population of the two OH spin orbit components; $F_2(^2\Pi_{1/2})/F_1(^2\Pi_{3/2})$.

Distribuciones componentes espín-orbita producto OH.

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

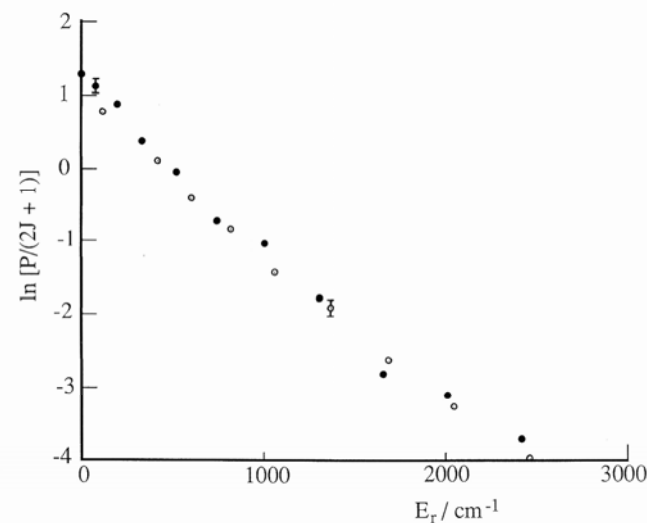
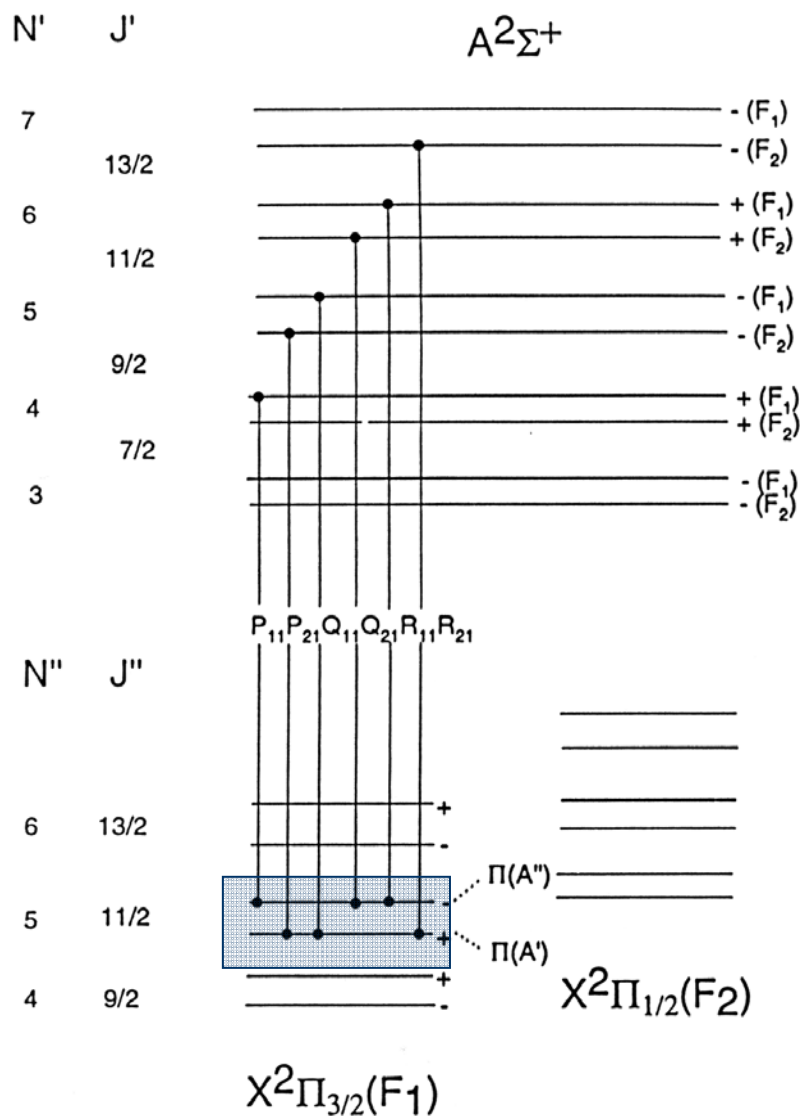
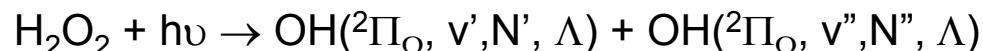


Figure 4.5: Boltzmann plot of the OH ($X^2\Pi$) rotational population arising from the 225 nm photodissociation of HCOOH. filled circles F_1 ($X^2\Pi_{3/2}$); open circles F_2 ($X^2\Pi_{1/2}$). (Representative error bars are one standard deviation)

Poblaciones vibrorotacionales.

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.



$\lambda = 193, 248, 266, 308, 355, 351, 390, 455 \text{ nm}$

Propiedades de los productos OH.

La energía disponible en productos viene dada por:

$$E_{\text{av}} = h\nu + E_{\text{int}}(\text{H}_2\text{O}_2) - D_0^0(\text{H}_2\text{O}_2)$$

$$D_0^0(\text{H}_2\text{O}_2) \approx 1735 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$$

$$\langle E_{\text{int}}(\text{H}_2\text{O}_2) \rangle_T = \langle E_{\text{rot}}(\text{H}_2\text{O}_2) \rangle_T + \langle E_{\text{vib}}(\text{H}_2\text{O}_2) \rangle_T$$

Las fracciones de energía en productos vienen dadas por:

$$f_v = \frac{\langle E_{\text{vib}} \rangle}{E_{\text{av}}} = \frac{2 \sum P(v) E_{\text{vib}}(v)}{E_{\text{av}}} \quad f_r = \frac{\langle E_{\text{rot}} \rangle}{E_{\text{av}}} = \frac{2 \sum P(J) E_{\text{rot}}(J)}{E_{\text{av}}} \quad f_T = 1 - f_v - f_r$$

población vibracional
población rotacional

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

Distribuciones vibracionales producto OH. No hay evidencias de formación de productos en niveles vibracionales excitados a ninguna de las frecuencias estudiadas. A partir de la relación S/N, se estima $P(v''=1) < 4\%$.

Distribuciones rotacionales. $P(J'')$ corresponden a distribuciones rotacionalmente excitadas. $\langle E_{\text{rot}} \rangle$ aumenta con la energía del fotón

$$\begin{array}{lll} \langle E_{\text{rot}} \rangle_{\lambda=193\text{nm}} = 5500 \text{ cm}^{-1} & \langle E_{\text{rot}} \rangle_{\lambda=248\text{nm}} = 2500 \text{ cm}^{-1} & \langle E_{\text{rot}} \rangle_{\lambda=455\text{nm}} = 580 \text{ cm}^{-1} \\ \langle E_t \rangle_{\lambda=193\text{nm}} = 29800 \text{ cm}^{-1} & \langle E_t \rangle_{\lambda=248\text{nm}} = 20000 \text{ cm}^{-1} & \langle E_{\text{rot}} \rangle_{\lambda=455\text{nm}} = 6100 \text{ cm}^{-1} \\ \langle f_{\text{rot}} \rangle_{\lambda=193\text{nm}} = 0,16 & \langle f_{\text{rot}} \rangle_{\lambda=248\text{nm}} = 0,11 & \langle f_{\text{rot}} \rangle_{\lambda=455\text{nm}} = 0,08 \end{array}$$

Distribuciones componentes espín-orbita producto OH. Distribución estadística.

$$\left(\frac{{}^2\Pi_{3/2}}{{}^2\Pi_{1/2}} \right)_{N''} \approx 1$$

Distribuciones de componentes Λ . Dependen de la longitud de onda de excitación.

$$\left(\frac{\Pi(A'')}{\Pi(A'')} \right)_{\lambda=193\text{nm}} = 0,5(N=5) - 2(N=17) \quad \left(\frac{\Pi(A'')}{\Pi(A'')} \right)_{\lambda=248\text{nm}} \leq 2(N \leq 14) \quad \left(\frac{\Pi(A'')}{\Pi(A'')} \right)_{\lambda=455\text{nm}} \leq 1,0(N \leq 6)$$

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

Con la ayuda de las correlaciones vectoriales, estos resultados se interpretan como:

- A la fotodisociación contribuyen en distinta medida las superficies $\tilde{A}$ y $\tilde{B}$, la contribución depende de λ .

$\lambda = 193 \text{ nm}$ - A = 62% B = 38%

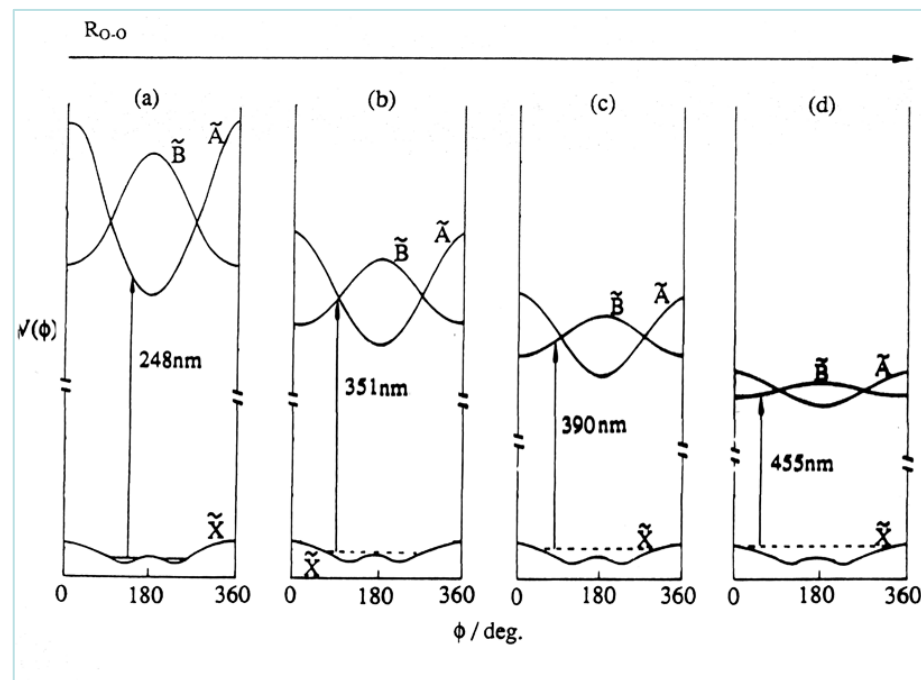
$\lambda = 248 \text{ nm}$ - A = 95% B = 10%

$\lambda = 266 \text{ nm}$ - A = 89% B = 11%

$\lambda = 308 \text{ nm}$ - A = 91% B = 9%

$\lambda = 440 \text{ nm}$ - A = --- B = 100%

- Las distribuciones de energía cinética y rotacional de productos responden al gradiente del potencial del estado excitado a lo largo del eje de torsión $dV(\Phi)/d\Phi$.



Brouard et al., Chem. Phys. Letters, **165**, 423 (1990)

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

Con la ayuda de las correlaciones vectoriales, estos resultados se interpretan como:

- A la fotodisociación contribuyen en distinta medida las superficies $\tilde{A}$ y $\tilde{B}$, la contribución depende de λ .

$\lambda = 193 \text{ nm}$ - A = 62% B = 38%

$\lambda = 248 \text{ nm}$ - A = 95% B = 10%

$\lambda = 266 \text{ nm}$ - A = 89% B = 11%

$\lambda = 308 \text{ nm}$ - A = 91% B = 9%

$\lambda = 440 \text{ nm}$ - A = --- B = 100%

- Las distribuciones de energía cinética y rotacional de productos responden al gradiente del potencial del estado excitado a lo largo del eje de torsión $dV(\Phi)/d\Phi$.

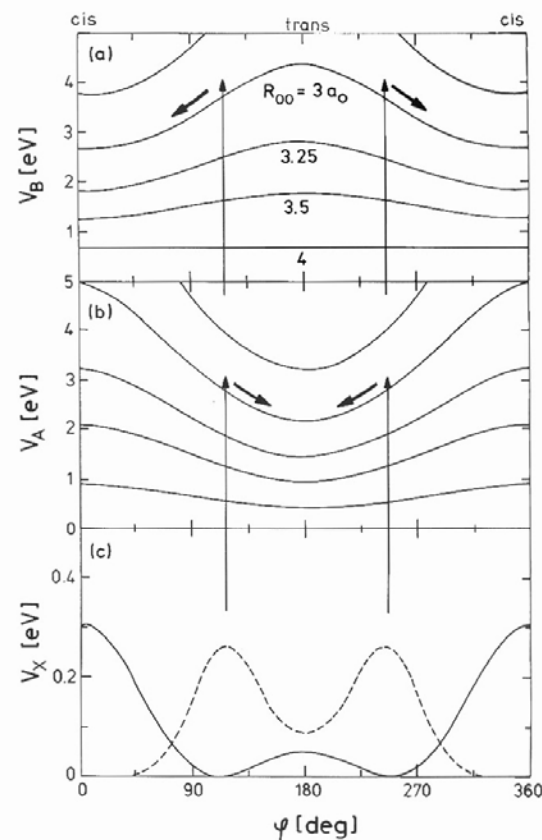
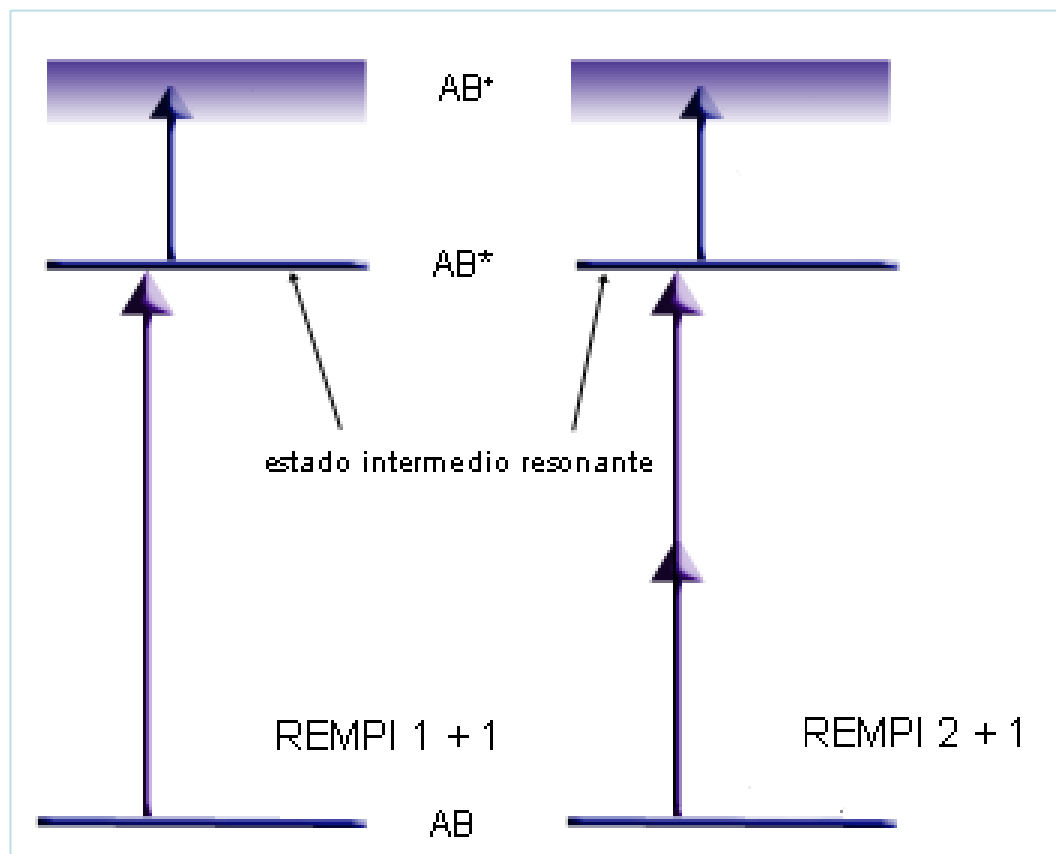


Fig. 10.8. (a) and (b) The dependence of the PESs for the two lowest excited electronic states of H_2O_2 , $\tilde{A}$ and $\tilde{B}$, on the torsional angle φ for fixed R_{OO} bond distances. The two bending angles α_1 and α_2 are frozen at 94.8° (Staemmler, private communication). The arrows indicate the direction of rotation in the two excited states after absorption of the photon. (c) The φ dependence of the potential in the electronic ground state according to Hunt, Leacock, Peters, and Hecht (1965). The dashed curve shows the zero-point torsional wavefunction.

R. Schinke, Photodissociation Dynamics, CUP, (1993)

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

REMPI - TOF.



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

REMPI - TOF.

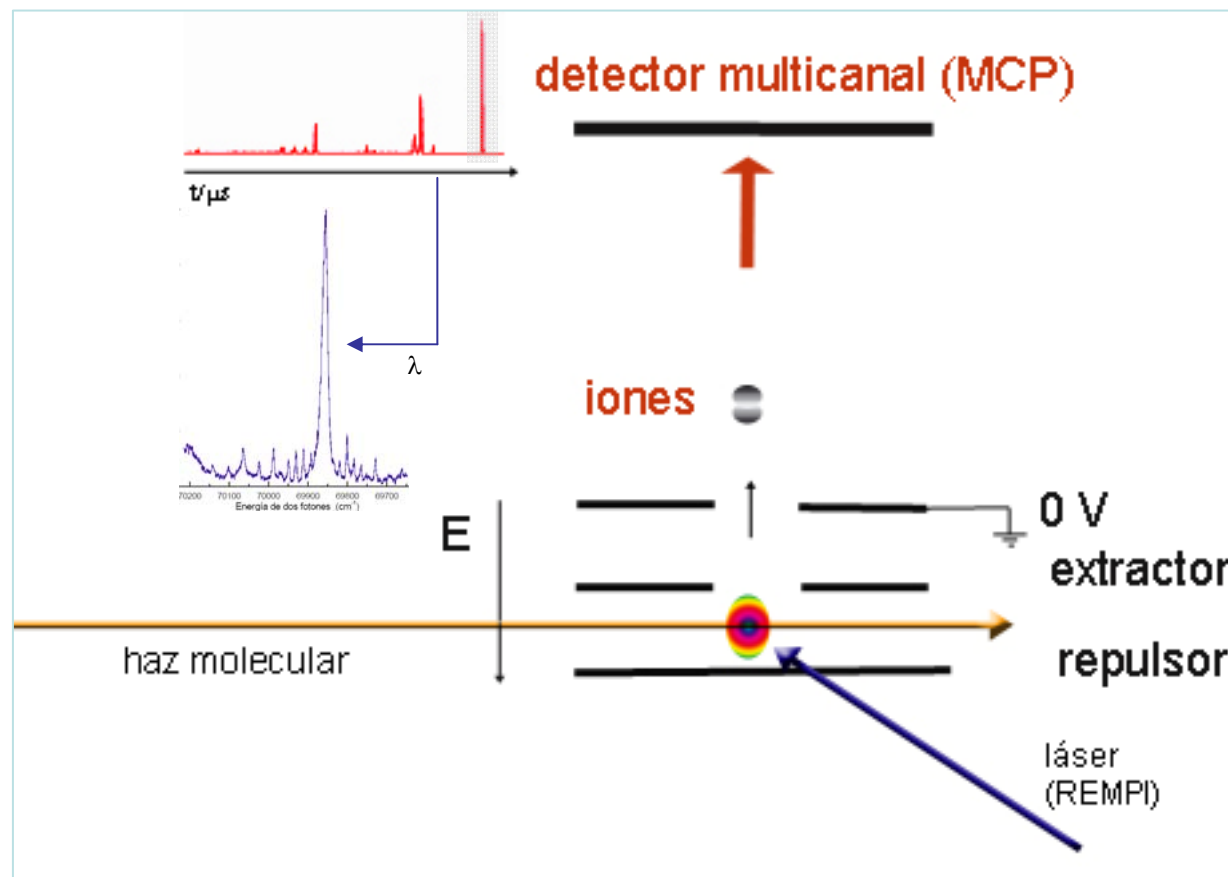
$$E = \frac{V}{d}$$

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = q \cdot E \cdot d$$

$$v = \left(2 \frac{E \cdot d \cdot q}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$a = \frac{E \cdot q}{m}$$

$$t = \frac{D}{v}$$



REMPI-TOF

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

REMPI - TOF.

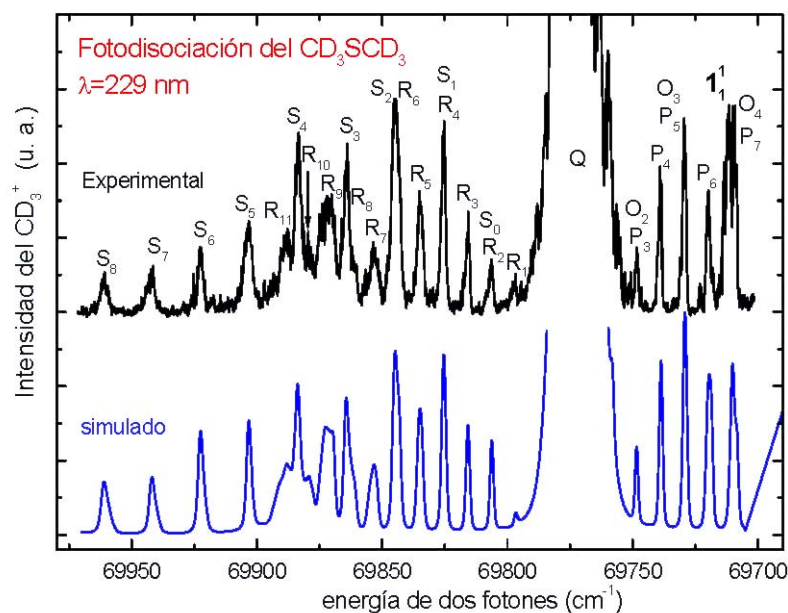
- Spectroscopy of photoelectrons and Ion “Imaging” techniques.

Universal applicability : Almost every molecule has resonant intermediate states => estados de Rydberg.

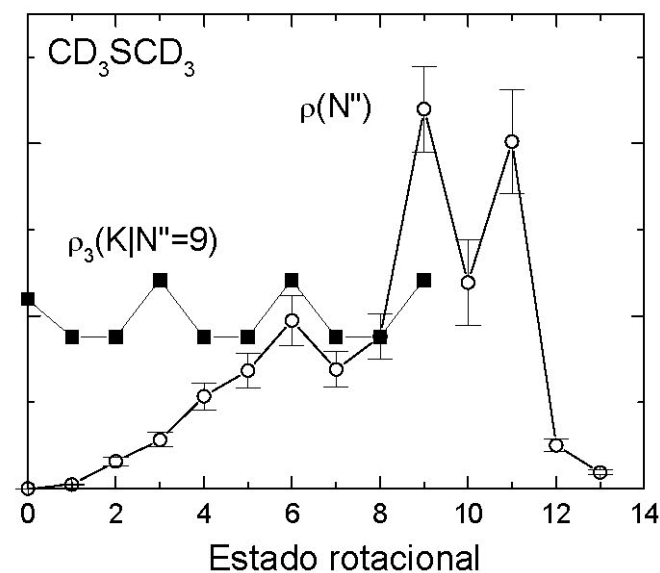
- Highly specific: multiphoton ionization only occurs at those frequencies allowing the transition to an intermediate state. Much less fragmentation than in MPI
- The intermediate state is not necessarily a stable state: it can be predissociative.
- High sensitivity (ion detection): up to 100 molecules/cm³ per quantum state.
- Mass discrimination by their mass: TOF technique
- Bidimensional Mass Spectrometry: at each λ the whole mass spectrum can be acquired.
- One can access highly excited electronic states using visible or near UV photons which by absorption of one photon would require VUV photons.
- Different selection rules: investigation of inaccessible states by one photon absorption.

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

REMPI - TOF.



CD_3 correspondiente a la banda 0^0_0 de la transición $^2\text{A}_2''(4\text{pz}) \leftarrow \text{X } ^2\text{A}_2'$ procedente de la fotodisociación del d6-dimetilsulfoxido.



Distribución rotacional de CD_3 ($v''=0$, N'').

Aoiz et al. , UCM

REMPI-TOF

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

Espectroscopía traslacional de fotofragmentos con átomos de H.

Considere una molécula triatómica con ABC disociada por la absorción de luz con frecuencia ν . La conservación de la energía supone

$$h\nu + E_{ABC} = D_0^0(A-BC) + E_{\text{int}}(BC) + E_{\text{tras}}(A) + E_{\text{tras}}(BC)$$

Si el experimento se realiza en un haz molecular supersónico, $E_{ABC} \approx 0$, teniendo en cuenta que la conservación del momento lineal,

$$\mathbf{p}_A (= m_A \mathbf{v}_A) = \mathbf{p}_{BC} (= m_{BC} \mathbf{v}_{BC})$$

$$\text{distribución de velocidades del átomo (experimental)} \quad v_A = \left\{ \frac{2 \left(h\nu - D_0^0(A-BC) - E_{\text{int}}(BC) \right)}{\left(\frac{m_A^2}{m_{BC}} + m_A \right)} \right\}^{1/2} \quad \text{distribución de energía interna del producto BC}$$

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

Cuando $A = H$ o D , un cambio muy pequeño en la $E_{\text{int}}(\text{BC})$ supone un cambio apreciable en v_A .

Experimento.

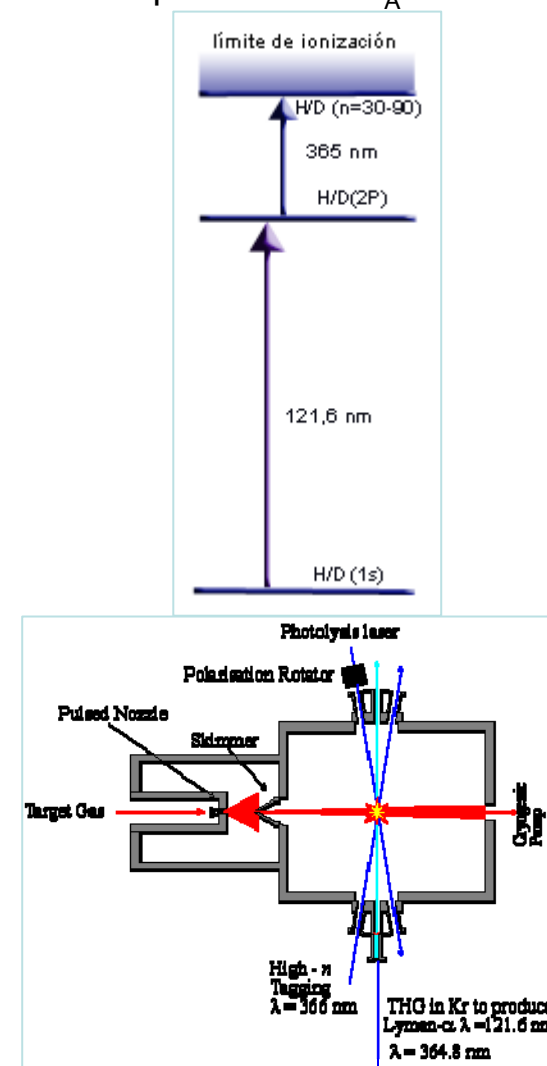
- Se genera un haz molecular supersónico de la molécula a estudiar
- El láser de fotólisis disocia la molécula.
- ~ 10 ns de la disociación los átomos de H/D se etiquetan con sendos pulso láser a 121,6 y 365 nm.

Los átomos $H(D)$ etiquetados se encuentran en un estado de Rydberg con un valor del número cuántico principal n muy alto. Los átomos son neutros y tienen un tiempo de vida largo.

• Los átomos H que se desplazan a lo largo del eje de detección se ionizan con un campo antes de ser detectados. De este modo se evita el ruido asociado a los efectos "space-charge" que limitan la resolución del método.

• Se registra el espectro de tiempos de vuelo de los hidrógenos marcados. $v_H = d/t$

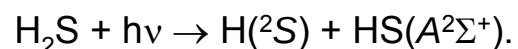
• Rotando la dirección de polarización de la luz del láser de fotólisis ϵ_{ph} se obtiene información sobre la anisotropía de la disociación.



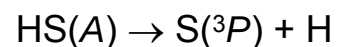
Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

Fotolisis 121.6 nm de H₂S y D₂S

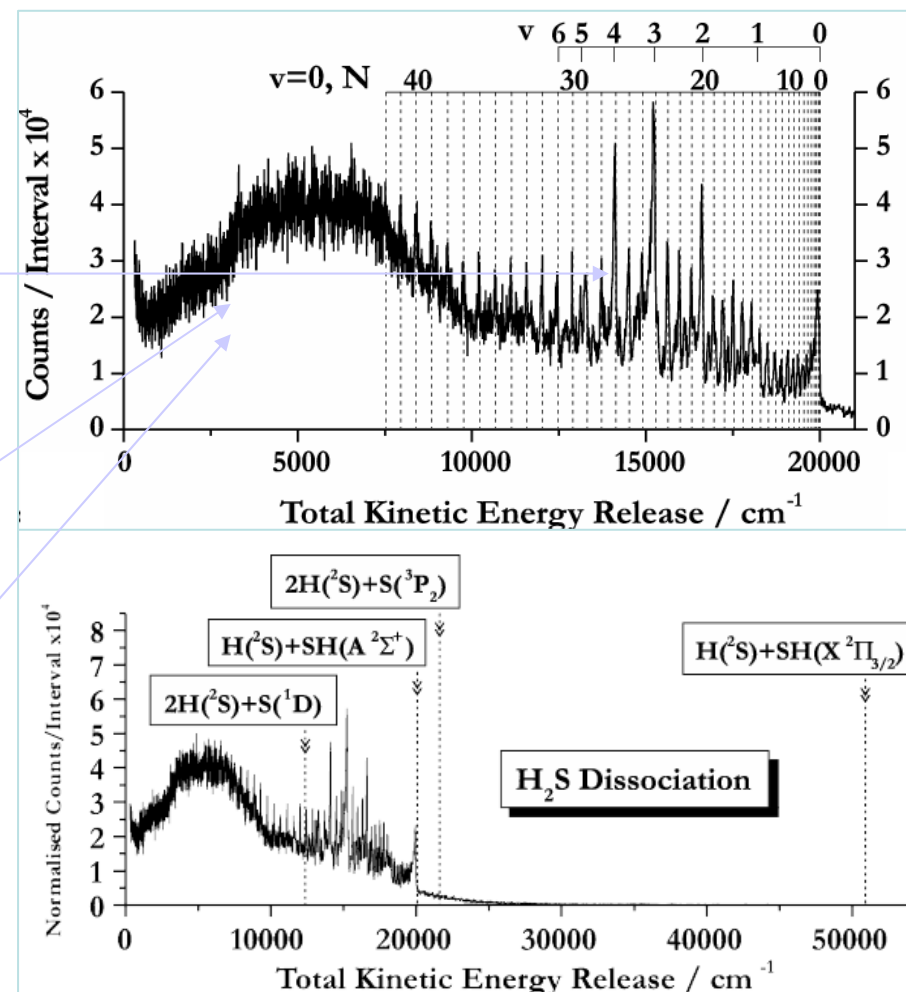
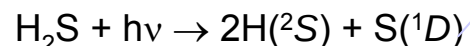
El espectro de energía traslacional obtenido revela dos mecanismos de fotodisociación:



Los fragmentos HS(A) se forman en amplio intervalo de estados v'' , N'' .
La región del espectro sin estructura corresponde a la predisociación del HS(A)



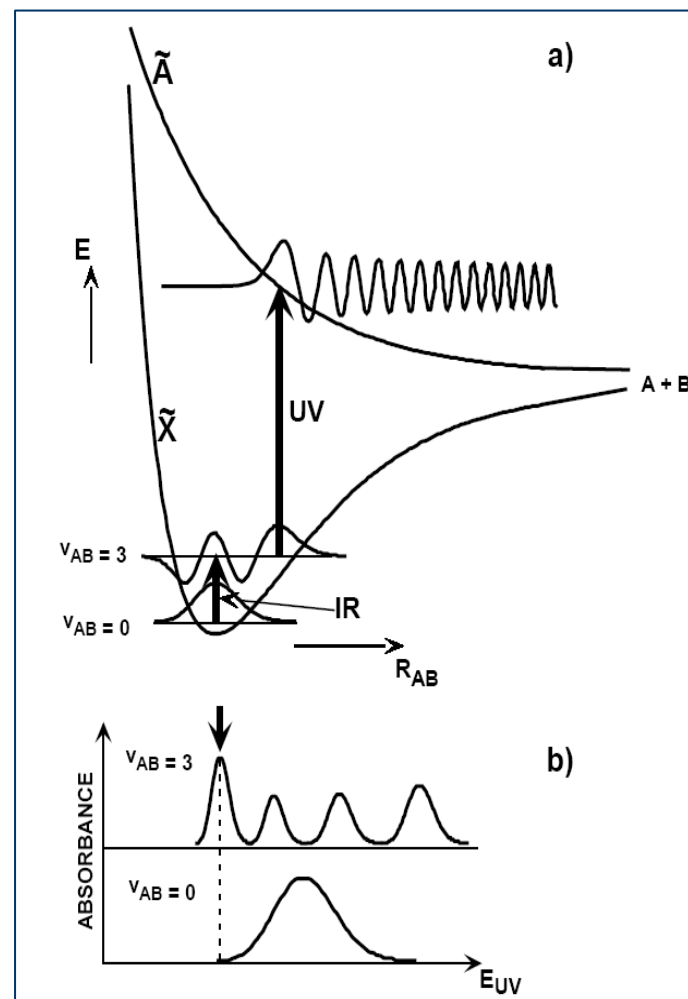
y a la disociación a tres cuerpos



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

VMPD: disociación metanol

*generación y monitorización de moléculas en estados
Vibronales excitados*



VMPD

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

VMPD: disociación metanol

CH₃OH: espectro absorción ultravioleta ($S_1 \leftarrow S_0$) muestra una banda ancha y sin estructura lo que indica que el primer estado excitado es disociativo.

Estudios de fotodisociación a 193 nm:

$$\phi(\text{CH}_3\text{O} + \text{H}) = 0,86 \pm 0,10$$
$$\langle f_T \rangle = 82\%$$

Excitación región FC corresponde canal ruptura enlace O-H.

Transición electrónica carácter $3s \leftarrow n$.

Carácter $3s$ en el estado de valencia correlaciona con el carácter σ^* en el canal de salida y por lo tanto es disociativo.

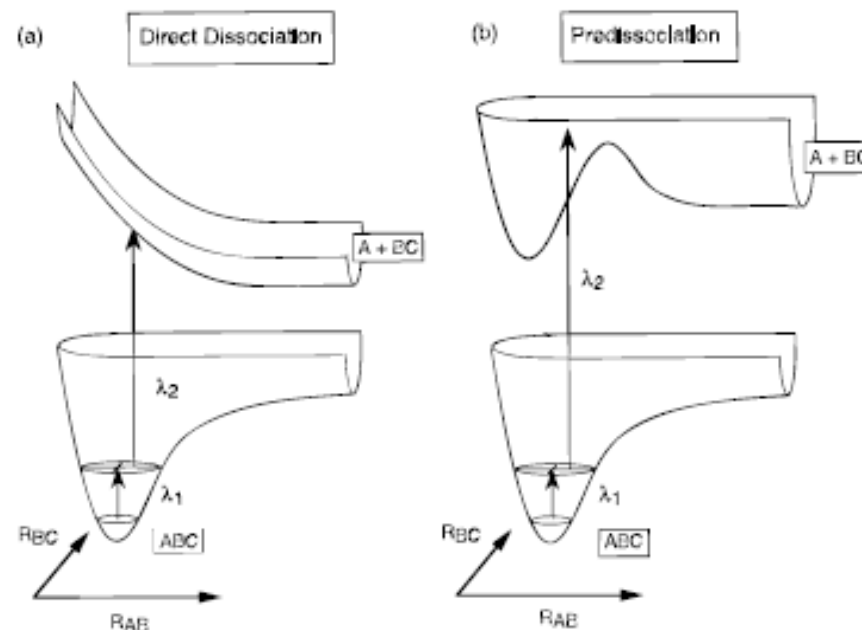


Figure 3. Schematic drawings of ground and electronically excited potential energy surfaces illustrating vibrationally mediated photo-dissociation: (a) directly dissociative excited state; (b) predissociative excited state. The vibrational overtone excitation wavelength is λ_1 , and the photolysis wavelength is λ_2 .

F. F. Crim, J. Phys. Chem., **100**, 12725-12734 (1996)
Bond-Selected Chemistry: Vibrational State Control of Photodissociation and Bimolecular Reaction

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

VMPD: disociación metanol

$t = 0$ ns

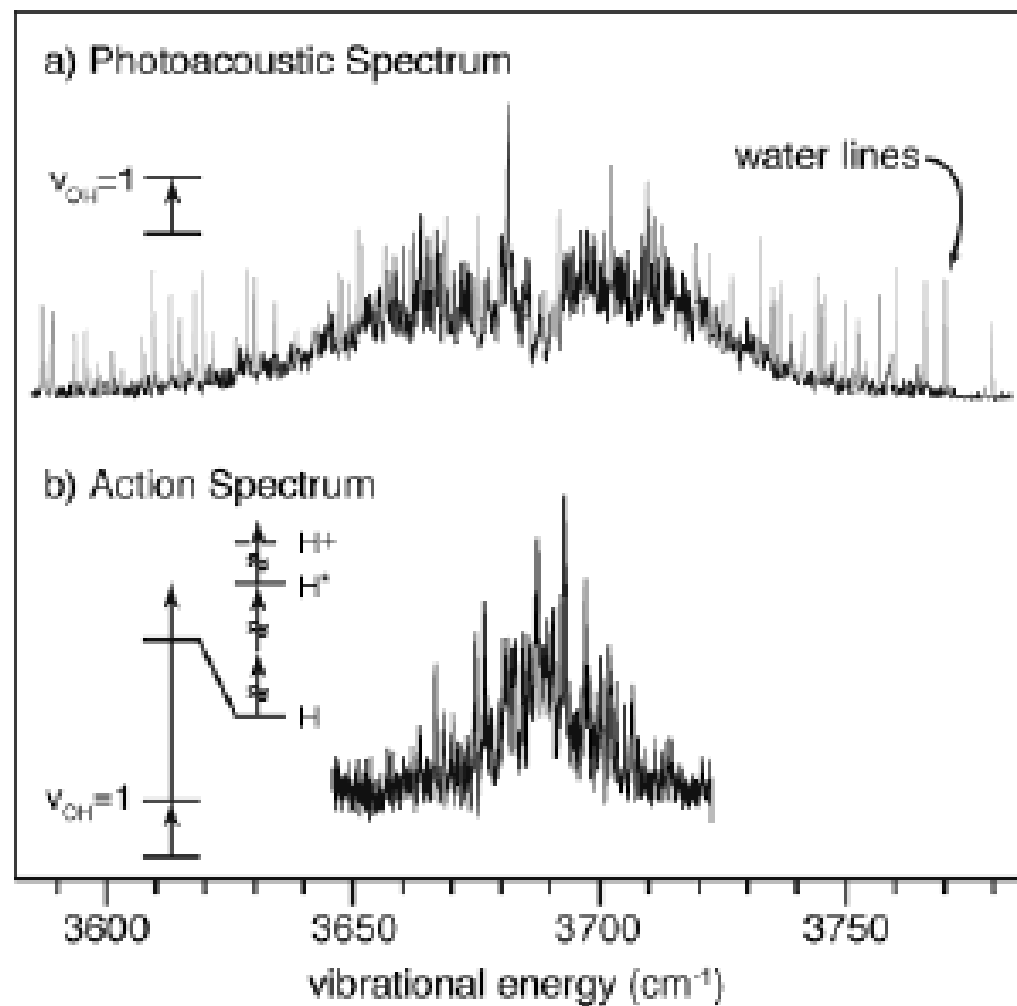
λ_1 : 1,064 μm + vis en LiNbO_3 : 3 μm

$t = 20$ ns

λ_2 : colorante 200-300 nm

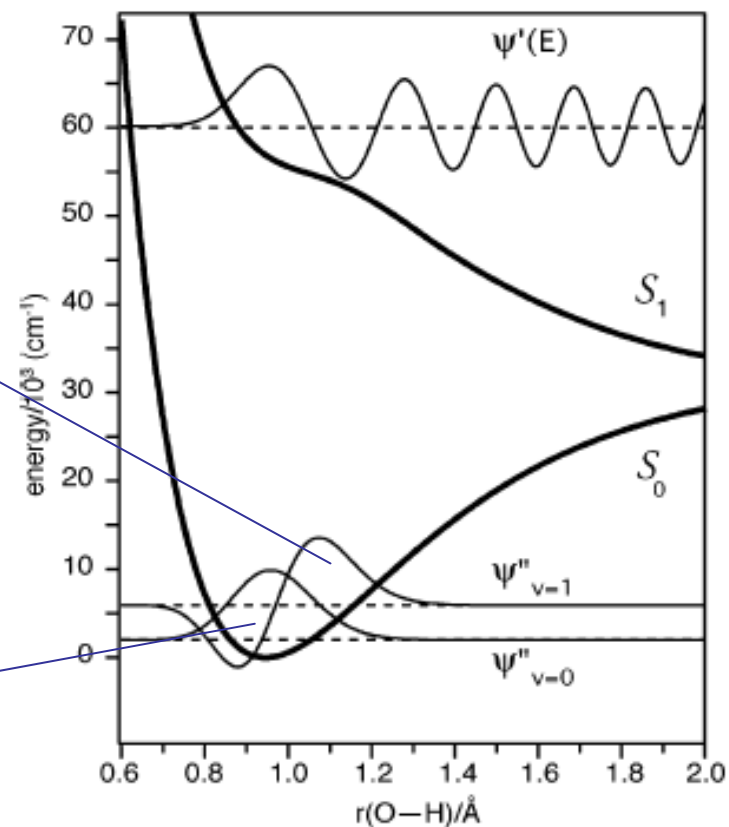
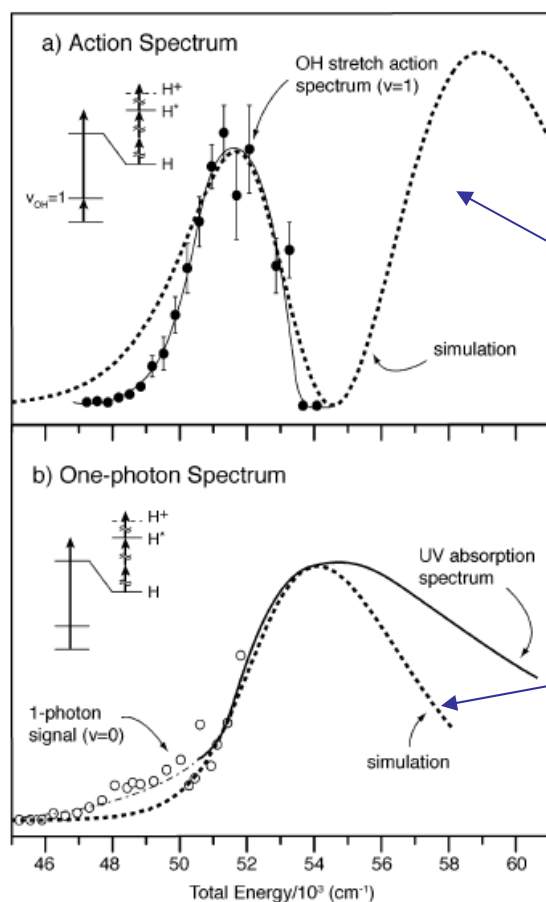
($\lambda_2 <$ domina señal absorción 1 fotón)

λ_3 : 243 nm, REMPI 2+1 H



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

VMPD: disociación metanol



$$\sigma(E) \propto |\chi_{v''}(R(E))|^2$$

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

VMPD: disociación metanol NOTAS

Figure 1. (a) Photoacoustic spectrum of the OH stretch fundamental band of methanol. Grey lines are due to residual water in the photoacoustic cell and serve to calibrate the vibrational wavenumber.

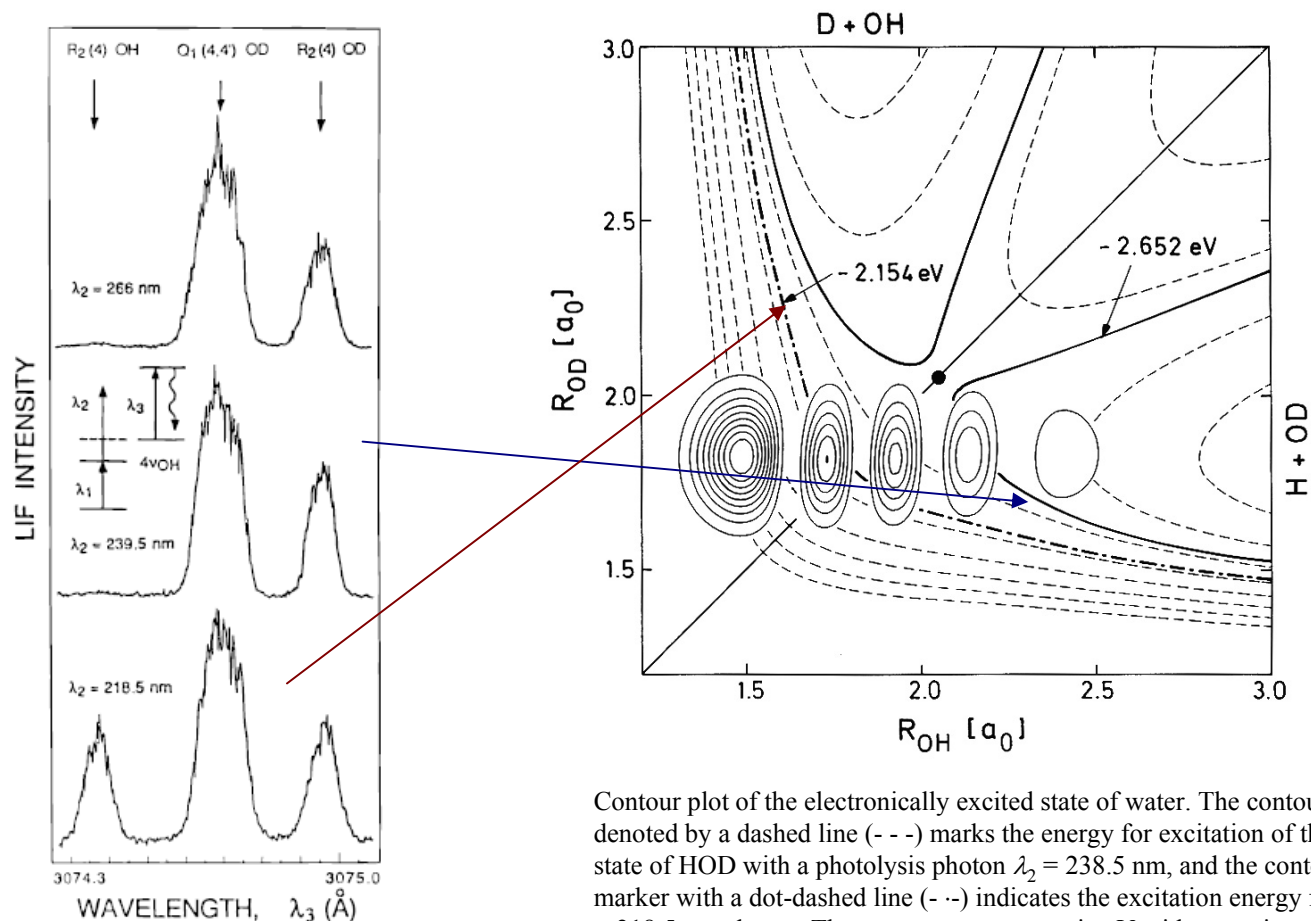
(b) Action spectrum in the same spectral region of methanol cooled in the molecular beam. The spectral width indicates a rotational temperature of 20 K.

Figure 2. (a) Electronic action spectra of vibrationally excited ($\nu_{\text{OH}} = 1$) methanol. Filled circles indicate hydrogen ion signal due to both vibrational excitation and photolysis laser beams. The solid line through these data is a spline fit to help guide the eye. The simulation of the electronic excitation spectrum for the vibrationally excited molecules is shown with a dashed line. (b) One-photon absorption spectrum of ground state methanol. Open circles are signal due solely to the photolysis laser. The dash-dotted line is a spline fit through the open circles, which overlaps with the UV absorption spectrum (solid line) of Nee et al. (ref 1). The dashed line is the simulation of the absorption spectrum for ground state molecules.

Figure 3. Cuts through the S_0 (lower) and S_1 (upper) potential energy surfaces in the OH coordinate of methanol calculated with CASSCF-(8,5)/6-31+G(d) (thick solid lines). Vibrational wave functions calculated from these potential surfaces are shown for the $\nu = 0$ and $\nu = 1$ states in S_0 and one dissociative wave function on S_1 (thin solid lines) at the energies indicated with dashed lines.

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

VMPD: HOD



Laser-induced fluorescence excitation spectra of the products of vibrationally mediated photodissociation of HOD. The vibrational excitation laser wavelength (λ_1) excites four quanta of O-H stretch ($4\nu_{\text{OH}}$) in HOD, the photolysis laser wavelength (λ_2) dissociates the molecule, and the probe laser wavelength (λ_3) detects either OH or OD fragments. The arrows mark the wavelengths for the LIF excitation of the OH or OD fragments. The three spectra from top to bottom are for photolysis with $\lambda_1 = 266$, 239.5, and 218.52 nm, respectively.

Contour plot of the electronically excited state of water. The contour denoted by a dashed line (---) marks the energy for excitation of the $4\nu_{\text{OH}}$ state of HOD with a photolysis photon $\lambda_2 = 238.5 \text{ nm}$, and the contour marker with a dot-dashed line (-.-) indicates the excitation energy for a $\lambda_2 = 218.5 \text{ nm}$ photon. The energy contours are in eV with a spacing of 0.25 eV.

F. F. Crim, J. Phys. Chem., **100**, 12725-12734 (1996)
Bond-Selected Chemistry: Vibrational State Control of Photodissociation and Bimolecular Reaction

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

VMPD: HOOH y HOOD

$t = 0$ ns

$\lambda_1 \approx 748$ nm. $\nu_{\text{OH}} = 4$ ($|40\rangle^-$)

$\lambda_2 \approx 748$ nm.

$t = 10$ ns

$\lambda_3 \approx 300\text{--}320$ nm. LIF OH($\nu'' = 0, 1$)

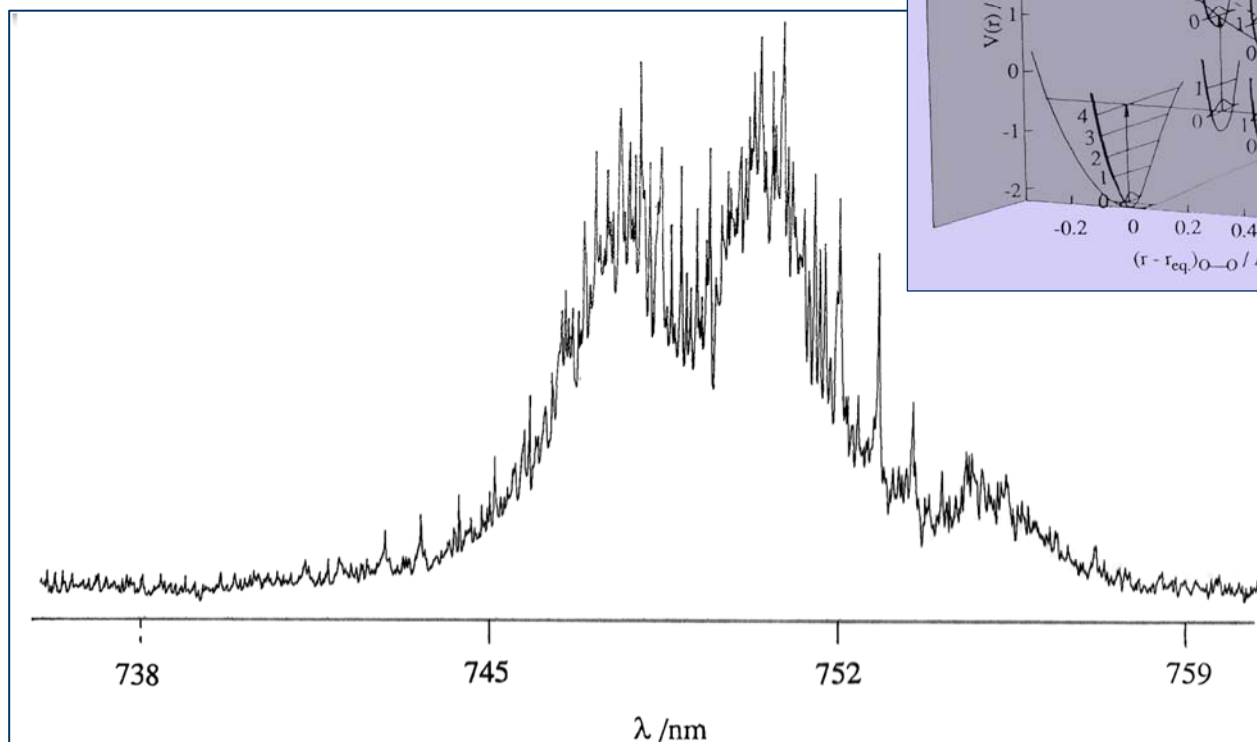
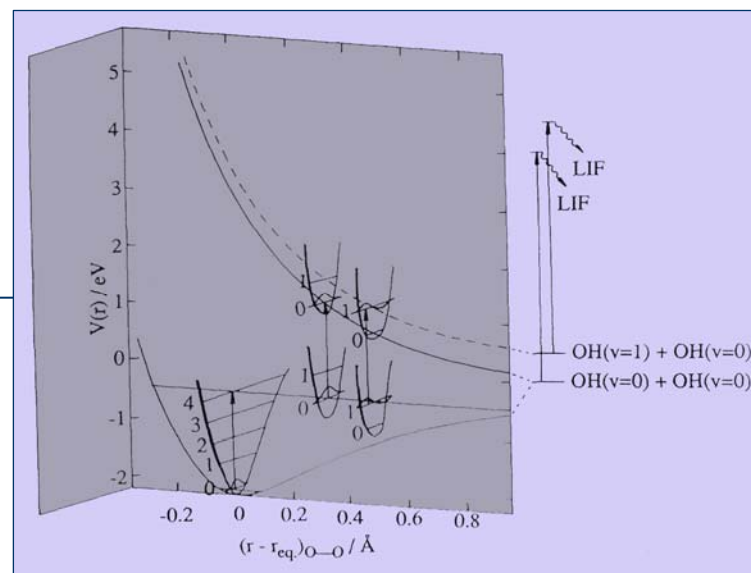
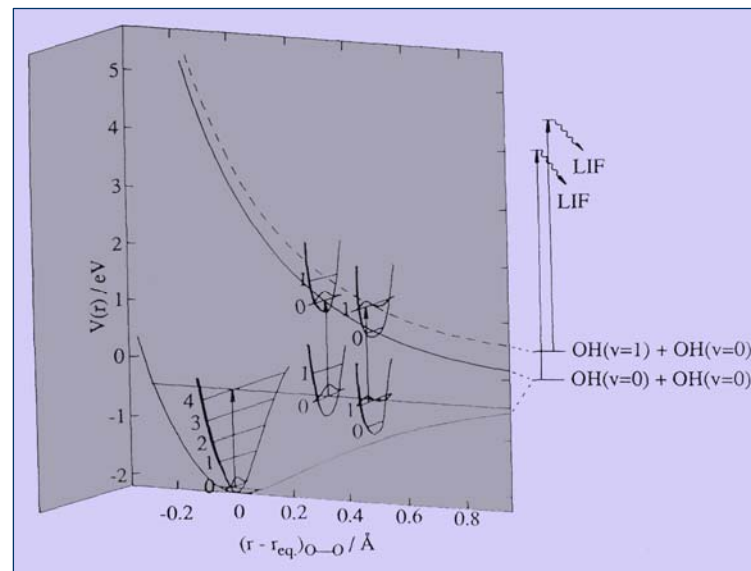


Figure 5.2: The vibrational overtone excitation spectrum of the third O-H stretching overtone ($4\nu_{\text{OH}}$) transition in H_2O_2 recorded via the LIF intensity of the $Q_1(6)$ rotational feature in the OH (A-X) band.



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

VMPD: HOOH y HOOD



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

VMPD: HOOH y HOOD

Table 2. *Average energy disposals in the vibrationally mediated photodissociation of HOOH(D) at 748 nm (energies in cm⁻¹)*

channel	branching function	$\langle E_r \rangle$	$\langle E_v \rangle$	$\langle E_t \rangle$	
HOOH	OH($v = 0$) + OH($v = 0$)	0.78	1700	0	8620
	OH($v = 0$) + OH($v = 1$)	0.22	1080	3570	6210
	average		1560	790	8090
HOOD	OH($v = 0$) + OD($v = 0$)	0.76	1410 (OH)	0 (OH)	7700
			1030 (OD)	0 (OD)	
	OH($v = 1$) + OD($v = 0$)	0.12	520 (OH)	3570 (OH)	—
			360 (OD)	0 (OD)	
	OH($v = 0$) + OD($v = 1$)	0.12	700 (OH)	0 (OH)	—
			490 (OD)	2630 (OD)	
	average		1250 (OH)	428 (OH)	—
		890 (OD)	316 (OD)		

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

VMPD: HOOH y HOOD

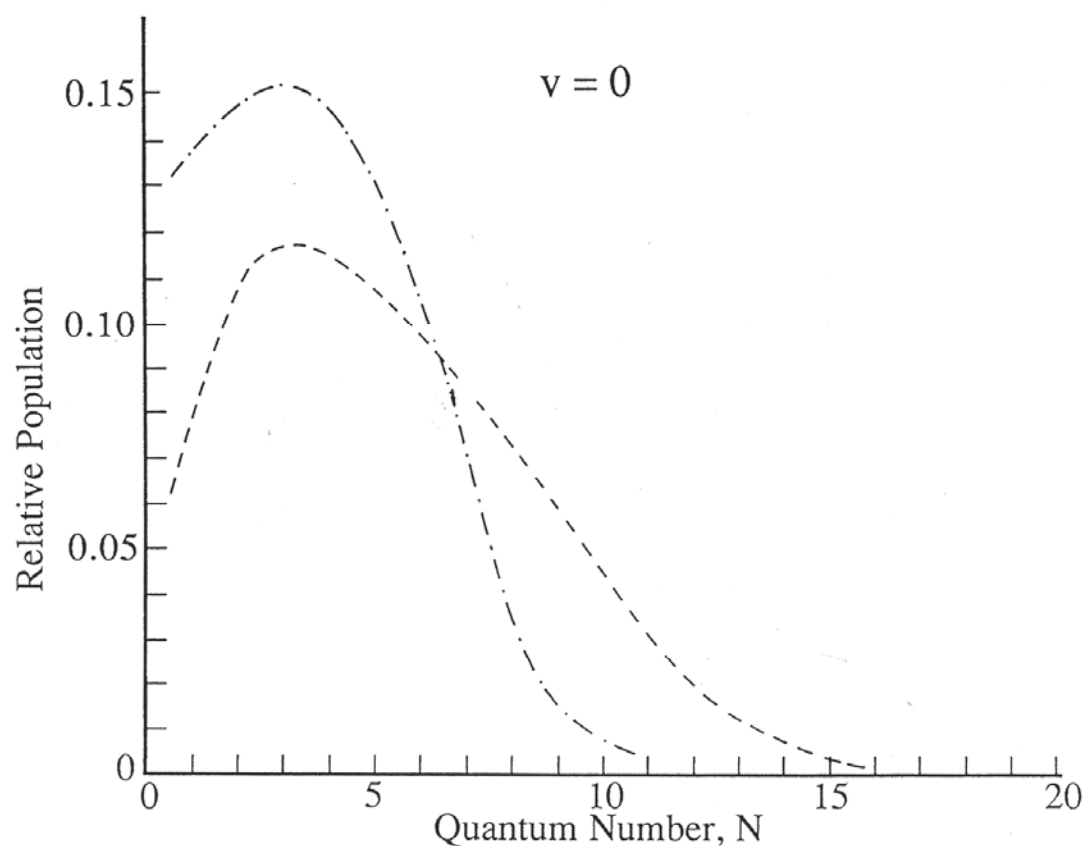


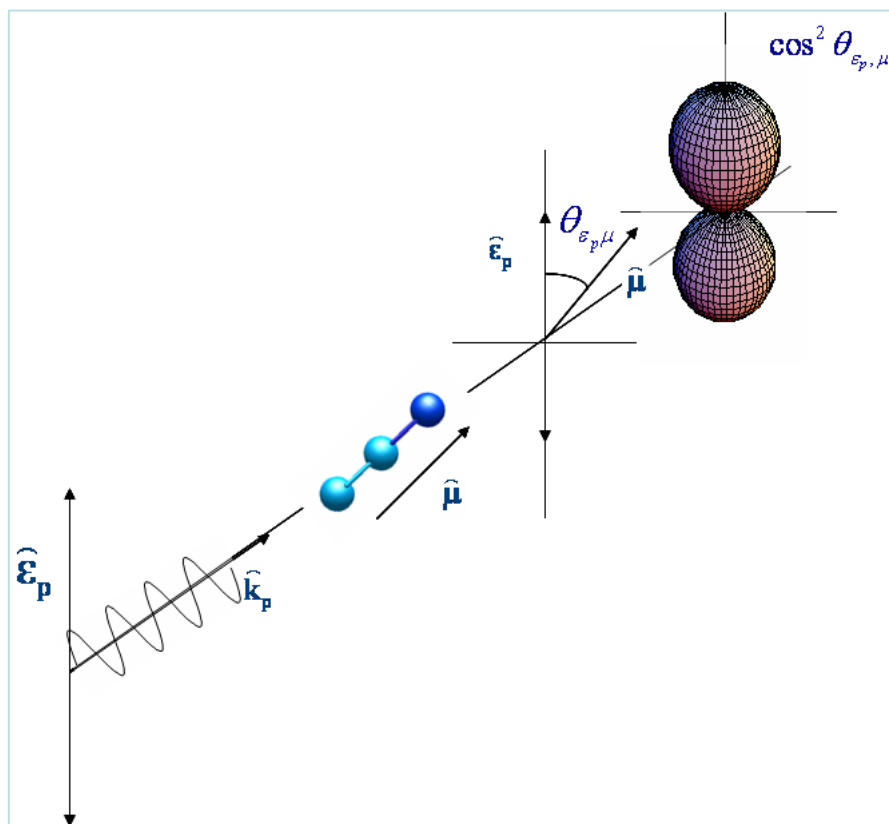
Figure 5.7: The OH $v'' = 0$ rotational state distributions arising from the vibrationally mediated photodissociation of HOOH at 2×750 nm (---) and from the direct photodissociation at 351 nm (-.-.-).

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

Correlaciones vectoriales.

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisiociación.

La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - $\mathbf{v}$.



La absorción de luz linealmente polarizada es anisótropa

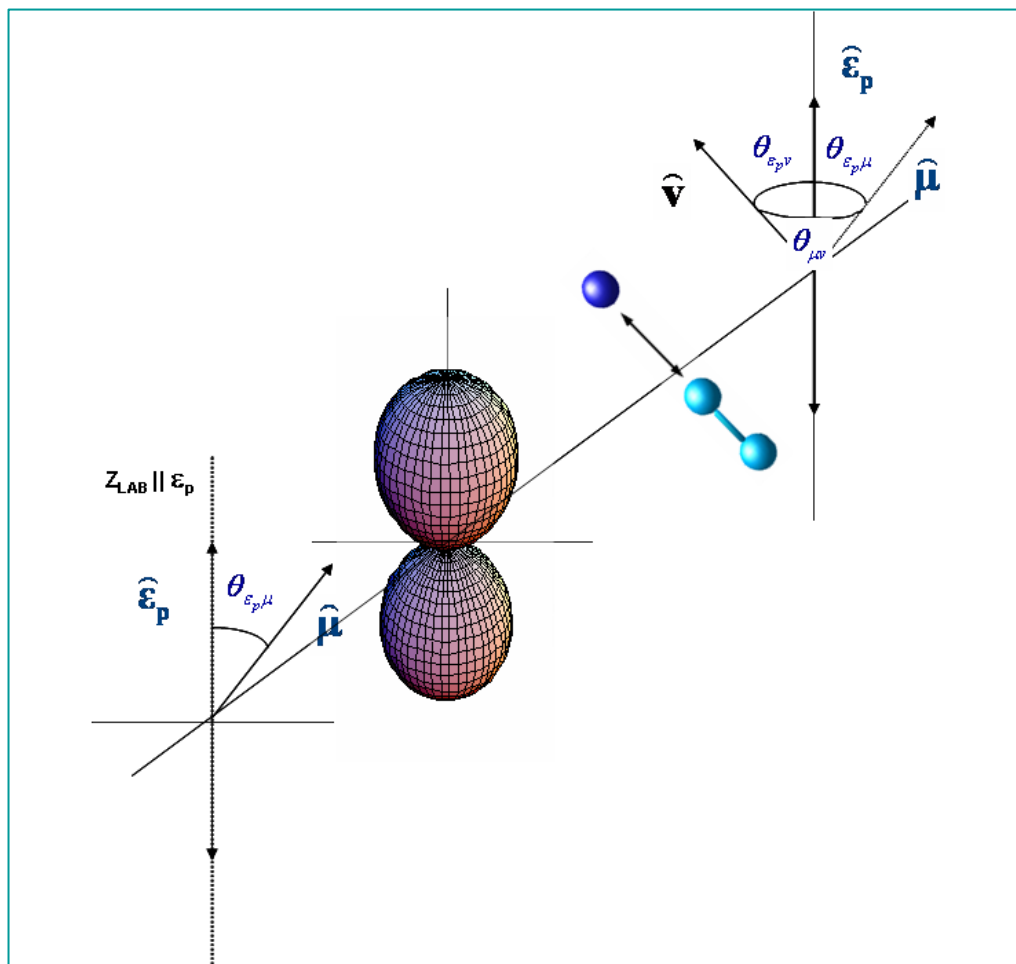
$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{\hbar \epsilon_0 c} \omega_{12} \delta(\omega_{12} - \omega) \left| \langle 2 | \hat{\mu} \cdot \hat{\mathbf{E}} | 1 \rangle \right|^2$$

El momento dipolar de la transición, μ , es una magnitud asociada a los estados electrónicos acoplados por la transición. En general tiene una dirección definida en el sistema de referencia molecular. Así, en el caso de una molécula diatómica, la simetría impone que este eje es paralelo o perpendicular al eje internuclear.

Esto supone que la absorción de luz genera una población de moléculas alineadas en el espacio. Si las moléculas en el estado excitado se fragmentan la distribución de velocidades puede ser también anisótropa.

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predissociación.

La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - $\mathbf{v}$.



La distribución de velocidades de los productos de una fotodisociación generada mediante luz linealmente polarizada vienen dados por la ecuación

$$f(\mathbf{v}) = f_0(v) \left[1 + \beta_{ph} P_2(\cos \theta_{\epsilon_p v}) \right]$$

donde β_{ph} es el **parámetro de anisotropía traslacional** ($-1 < \beta_{ph} < +2$) y $\theta_{\epsilon_p v}$ es el ángulo que forman el vector de polarización de la luz, ϵ_p , y el vector velocidad del fragmento, $\mathbf{v}$.

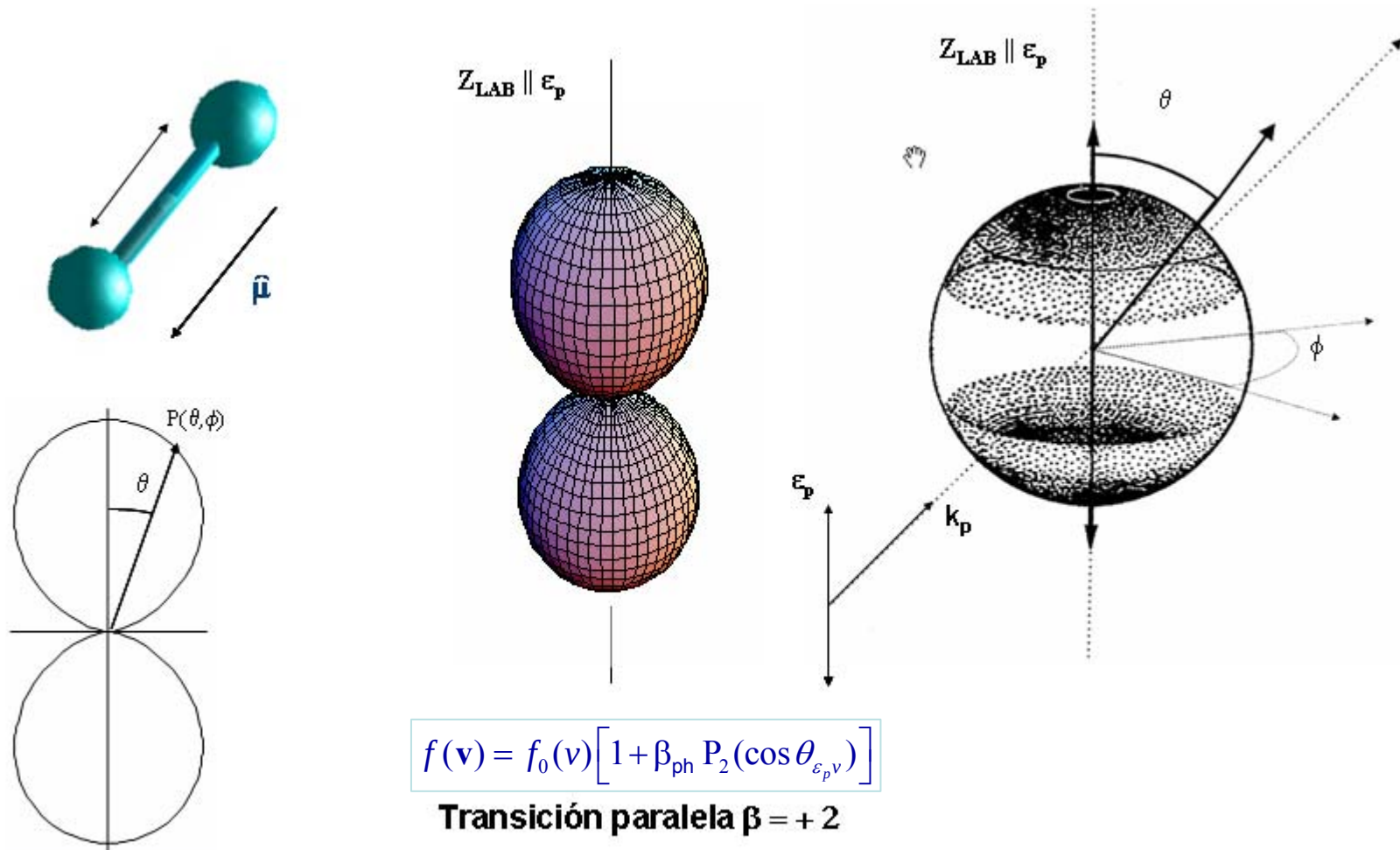
En general, la rotación molecular es un proceso más lento que la vibración:

$$\tau_{rot} \approx 10^{-12} \text{ s}, \tau_{vib} \approx 10^{-14} \text{ s}.$$

Si la fotodisociación implica “media” vibración, la molécula no rota apreciablemente. Es una aproximación razonable suponer que los fotofragmentos ($R \rightarrow \infty$) tienen una orientación idéntica a la que tenía en el momento de la fotoexcitación (*límite de separación axial*)

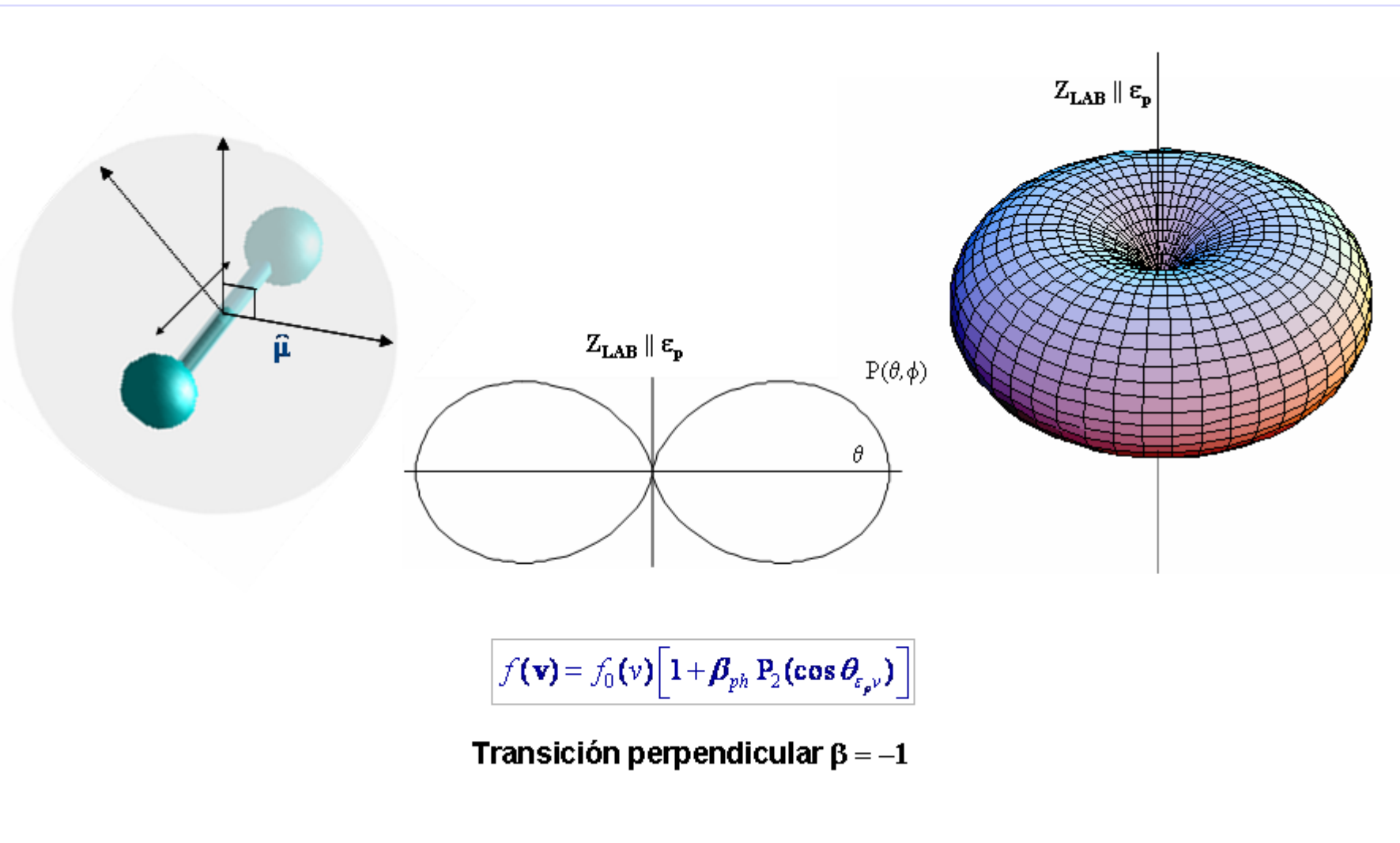
Dinámica de los procesos de fotodisociación y predissociación.

La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - $\mathbf{v}$.



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisiociación.

La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - $\mathbf{v}$.



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - $\mathbf{v}$.

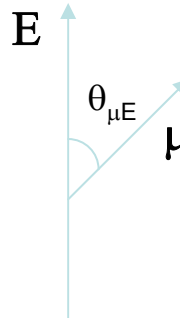
Dependencia de la anisotropía de los fragmentos del tiempo de vida del estado excitado.

Fotodisociación directa moléculas diatómicas (modelo clásico).

Inicialmente: colectivo con orientaciones aleatorias del eje internuclear.

$$P_{abs} \propto |\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}|^2 \longrightarrow P_{abs} \propto \cos^2 \theta_{\mu E}$$

momento dipolar de la transición
campo eléctrico de la luz



Disociación rápida.

$$\boldsymbol{\mu} \parallel \mathbf{R} \quad P_{dis}(\theta, \phi) = \cos^2 \theta$$

$$\boldsymbol{\mu} \perp \mathbf{R} \quad P_{dis}(\theta, \phi) = \sin^2 \theta$$

$$I(\theta, \phi) = \frac{\sigma}{4\pi} \left(1 + \beta \cdot P_2(\cos \theta) \right)$$

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu} \parallel \mathbf{R}, \beta &= +2 \\ \boldsymbol{\mu} \perp \mathbf{R}, \beta &= -1 \end{aligned}$$

$$P_2(\cos \theta) = \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2}$$

R. N. Zare, Mol. Photochem., **4**, 1972, 1

R. N. Zare, Angular Momentum, Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics, Wiley and Sons, New York, 1988

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predissociación.

La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - $\mathbf{v}$.

Fotodisociación lenta moléculas diatómicas (modelo clásico).

¿Cómo afecta a la anisotropía de la distribución la rotación molecular?

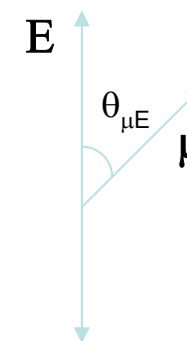
La etapa de excitación selecciona la dirección del eje internuclear.

$$P_{abs} \propto \cos^2 \theta_{\mu E}$$

Si la disociación puede describirse como un decaimiento exponencial, y τ es el tiempo de vida medio del estado excitado

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

el ángulo medio de rotación de la molécula será $\omega\tau$



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predissociación.

La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - $\mathbf{v}$.

La rotación molecular modifica la dirección del eje internuclear y lo desplaza de la dirección seleccionada originalmente en la etapa de excitación.

$$I(\theta, \phi) = \frac{\sigma}{4\pi} (1 + \beta(\tau) \cdot P_2(\cos \theta))$$

$$\beta(\tau) = \beta(0) \times \frac{\omega^2 \tau^2 + 1}{4\omega^2 \tau^2 + 1}$$

$\mu \parallel \mathbf{R}$
paralela

$$\beta(\tau) = +2 \times \frac{\omega^2 \tau^2 + 1}{4\omega^2 \tau^2 + 1}$$

$$\begin{aligned}\beta(\tau = 0) &= +2 \\ \beta(\tau = \infty) &= +0,5\end{aligned}$$

$\mu \perp \mathbf{R}$
perpendicular

$$\beta(\tau) = -1 \times \frac{\omega^2 \tau^2 + 1}{4\omega^2 \tau^2 + 1}$$

$$\begin{aligned}\beta(\tau = 0) &= -1 \\ \beta(\tau = \infty) &= -0,25\end{aligned}$$

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - v .

Fotodisociación lenta moléculas diatómicas (modelo cuántico).

$$\Psi_{\Lambda v J M}(\mathbf{r}; R, \theta, \phi) \leftarrow \Psi_{\Lambda v' J' M}(\mathbf{r}'; R', \theta', \phi')$$

$$\Psi_{\Lambda v J M}(\mathbf{r}; R, \theta, \phi) = \underbrace{\frac{1}{R} \chi_{v,J}(R)}_{\text{vib}} \underbrace{(2J+1)^{\frac{1}{2}} \Phi(\mathbf{r}; R, \Lambda)}_{\text{el}} \underbrace{D_{M\Lambda}^J(\theta, \phi, 0)}_{\text{rot}}$$

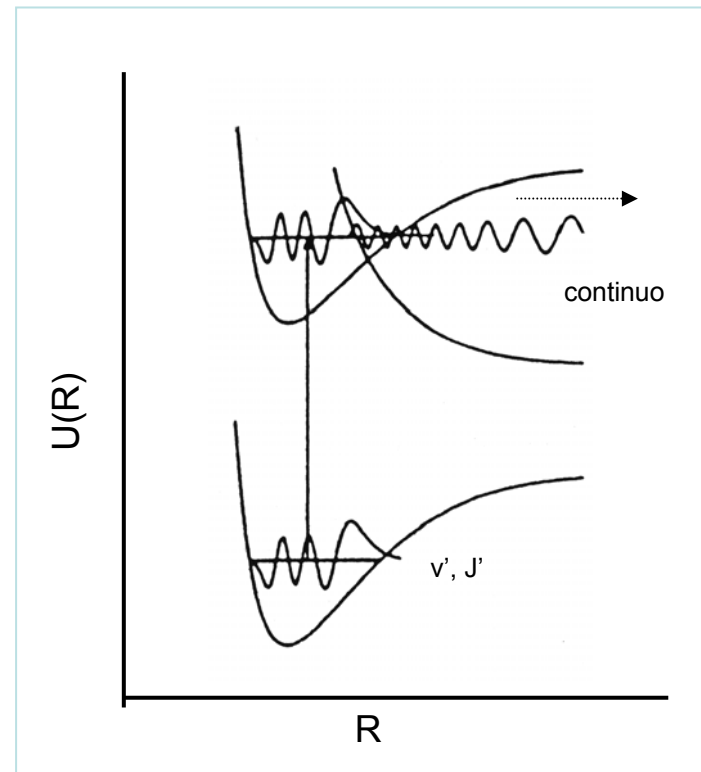
$$\beta_P = \frac{J'(J'-1) - 3\Lambda^2}{J'(2J'+1)}$$

$$\beta_Q = -\frac{J'(J'+1) - 3\Lambda^2}{J'(J'+1)}$$

$$\beta_R = \frac{(J'+1)(J'+2) - 3\Lambda^2}{(J'+1)(2J'+1)}$$

No distingue entre transiciones paralelas y perpendiculares (ecuaciones no dependen de $\Delta\Lambda$)

$$\text{Límite altos } J \left| \begin{array}{l} \beta_Q \rightarrow -1 \\ \beta_{P,R} \rightarrow \frac{1}{2} \end{array} \right.$$



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

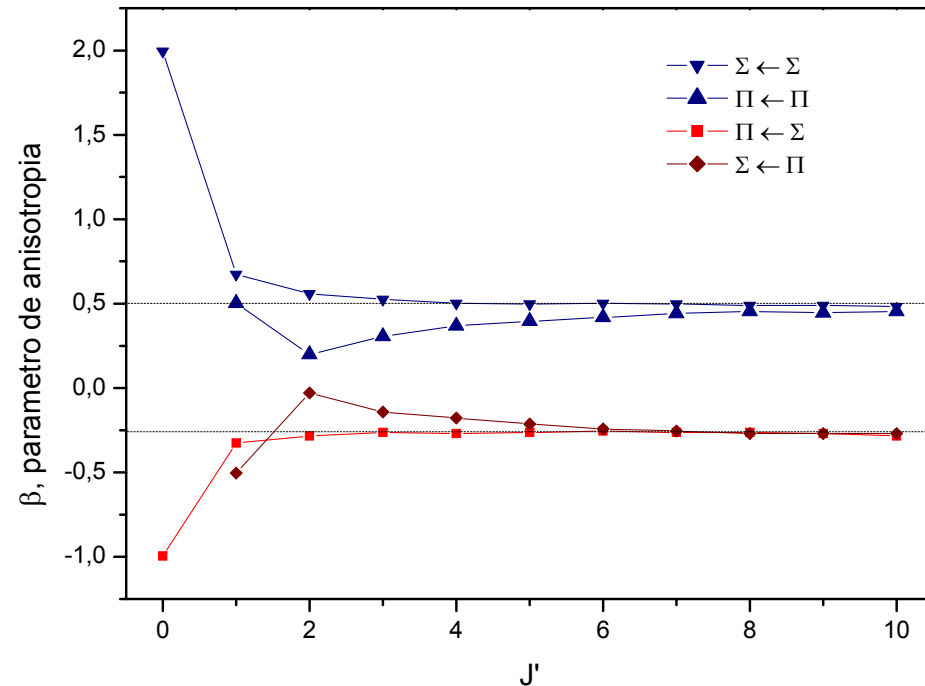
La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - $\mathbf{v}$.

Comparación con las predicciones clásicas

$$\beta = \frac{\sigma_P \beta_P + \sigma_Q \beta_Q + \sigma_R \beta_R}{\sigma_P + \sigma_Q + \sigma_R}$$

Límite altos J $\left| \begin{array}{ll} \Delta\Lambda = 0 & \beta \rightarrow +0,5 \\ \Delta\Lambda = \pm 1 & \beta \rightarrow -0,25 \end{array} \right.$

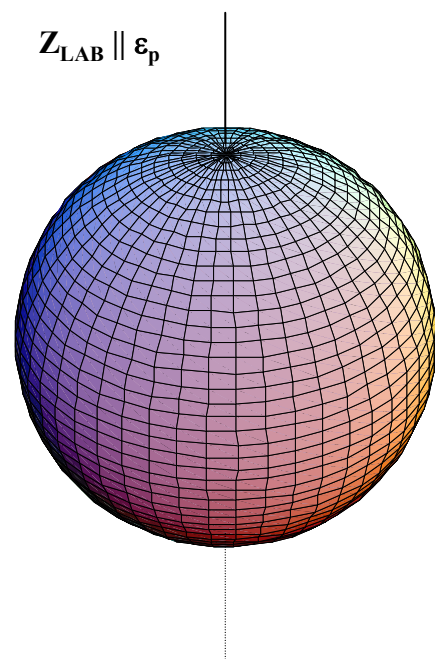
$$\beta = 2 - 3(\Lambda' - \Lambda) \left| \begin{array}{ll} \Delta\Lambda = 0 & \beta = +2 \\ \Delta\Lambda = \pm 1 & \beta = -1 \end{array} \right.$$



Coincide con los modelos clásicos

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - $\mathbf{v}$.



$$f(\mathbf{v}) = f_0(v) \left[1 + \beta_{ph} P_2(\cos \theta_{\epsilon_p v}) \right]$$

Distribución isotropa $\beta = 0$

Valores de β menores que los valores límite pueden deberse:

- Estado excitado de larga vida.
- Efectos asociados a la traslación y rotación del precursor.
- Procesos no adiabáticos.
- Excitación simultánea de estados cuasi-degenerados y efectos de coherencia.
- Moléculas no lineales: dirección de μ_{21} respecto del enlace que se fragmenta.

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisiociación.

La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - v .

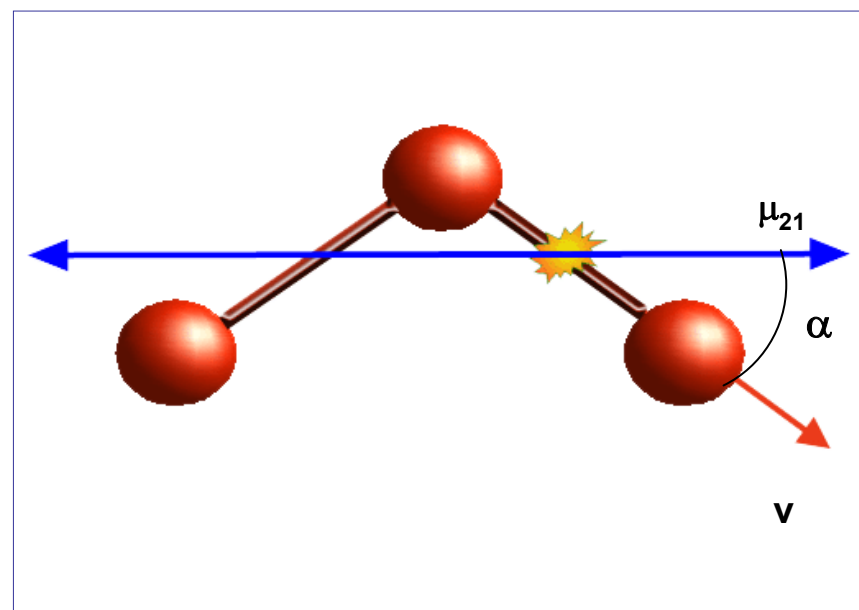
Valores de β menores que los valores límite pueden deberse:

- Estado excitado de larga vida.
- Efectos asociados a la traslación y rotación del precursor.
- Procesos no adiabáticos.
- Excitación simultánea de estados cuasi-degenerados y efectos de coherencia.
- Moléculas no lineales: dirección de μ_{21} respecto del enlace que se fragmenta.

Por ejemplo, en una molécula no lineal es frecuente que μ_{21} no sea ni paralelo ni perpendicular al enlace que se rompe. El valor de β vendrá dado por

$$\begin{aligned}\beta &= 5 \langle P_2(\hat{\mathbf{E}}_0 \cdot \hat{\mathbf{v}}) \rangle \\ &= 5 \langle P_2(\hat{\mathbf{E}}_0 \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_{21}) \rangle \langle P_2(\hat{\boldsymbol{\mu}}_{21} \cdot \hat{\mathbf{v}}) \rangle \\ &= 2P_2(\cos \alpha)\end{aligned}$$

$\alpha = 0^\circ \rightarrow \beta = +2$
$\alpha = 90^\circ \rightarrow \beta = -1$
$\alpha = 54,7^\circ \rightarrow \beta = 0$



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisiociación.

La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - v .

$$\beta = 2P_2(\cos \alpha)$$

Ejemplos.

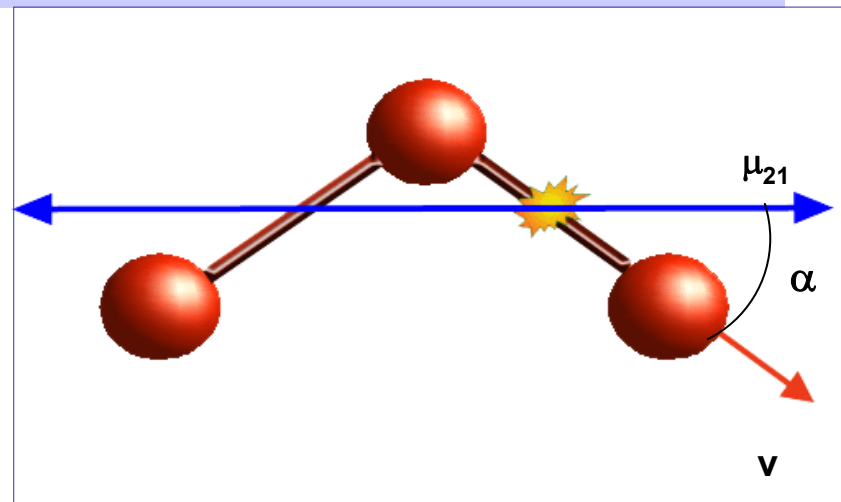
Fotodisociación H_2S a $\lambda \sim 200$ nm.

La fotodisociación del H_2S a $\lambda \sim 200$ nm, μ_{21} es paralelo al eje c (perpendicular al plano de rotación de la molécula) y $\beta = -1$.

Fotodisociación del O_3 ($\lambda = 266$ nm).



A esta longitud de onda, la fotodisociación se produce a través de la transición $\text{B}^1\text{B}_2 - \text{X}^1\text{A}_1$. Dado que el tiempo de vida del estado excitado es $\tau \sim 60$ fs, y el valor de $\beta = +1$ supone $\alpha \sim 35^\circ$ o un ángulo de enlace de 110° .



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

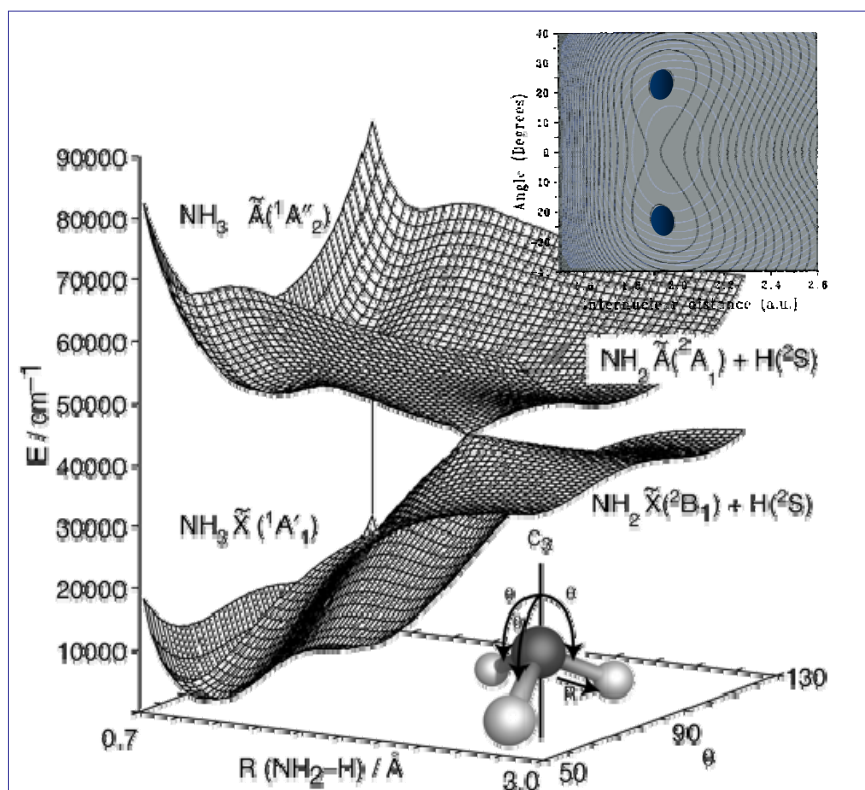
La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - v .

Fotodisociación NH_3 ($\lambda = 216 \text{ nm}$).

En un algunos experimentos se ha observado que β varia con la velocidad del fragmento o el estado cuántico de los fotofragmentos.

Ejemplo: fotodisociación NH_3 (216 nm). Detección espectroscopía traslacional del hidrógeno. Aunque la absorción lleva al estado excitado A^1A_2'' , que correlaciona con el estado A^2A_1 del fragmento NH_2 , este se forma en el estado X^2B_1 que corresponde a la disociación en el estado fundamental.

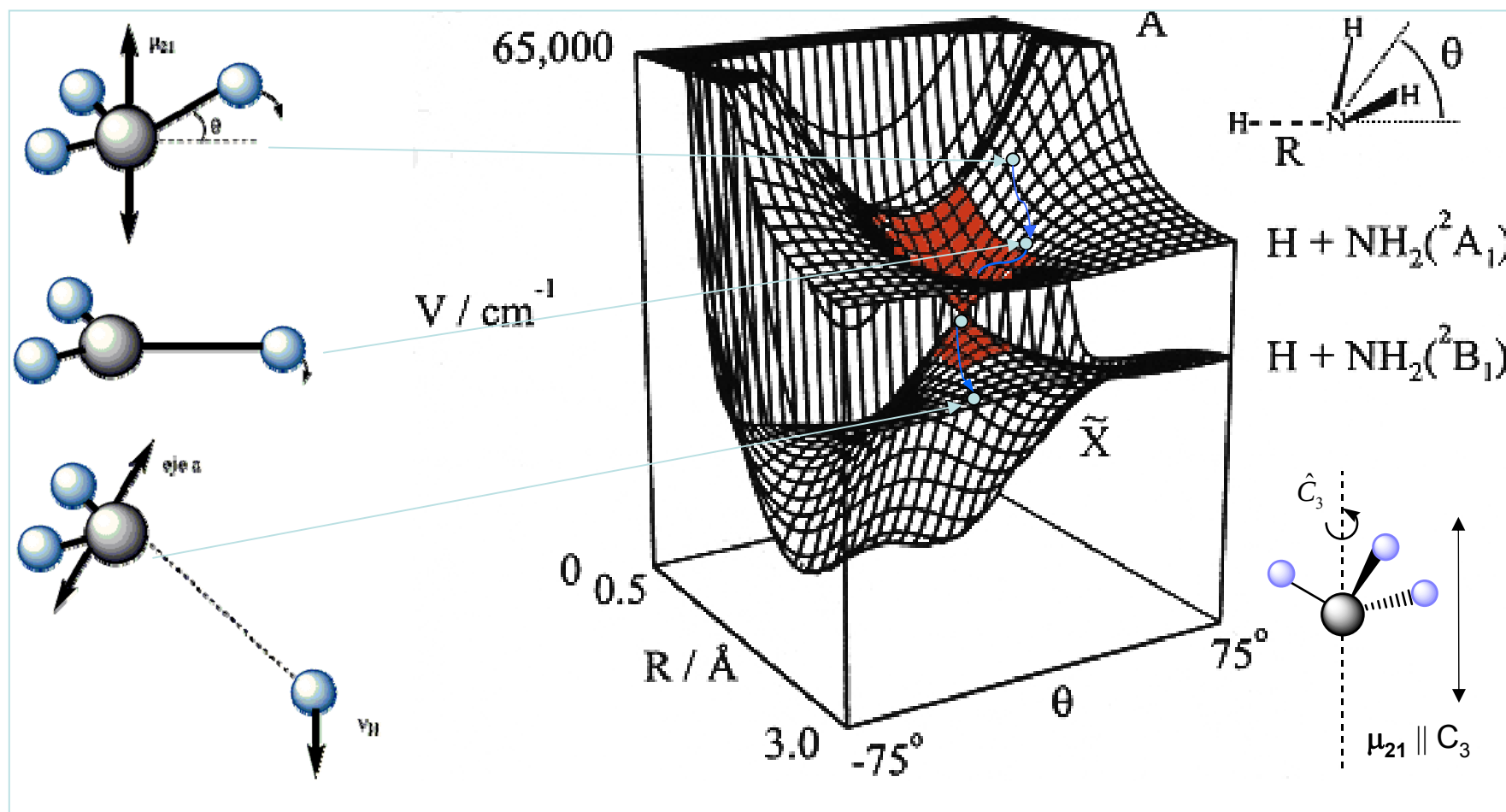
Hipótesis: La disociación se produce por el cruce desde el estado A^1A_2'' al estado X^1A_1' mediante una intersección cónica en geometrías NH_3 planas con el enlace $\text{H}_2\text{N} \rightarrow \text{H}$ extendido.



Representación de partes de las SEPs de los estados X y $\tilde{A}$ del NH_3 expresados como función de las coordenadas $R(\text{H}-\text{NH}_2)$ y el ángulo de flexión fuera del plano θ . θ es proporcional a la coordenada de inversión del NH_3 cuando $R = R_e$, y se transforma en la rotación sobre el eje a del fragmento NH_2 cuando $R \rightarrow \infty$.

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisiociación.

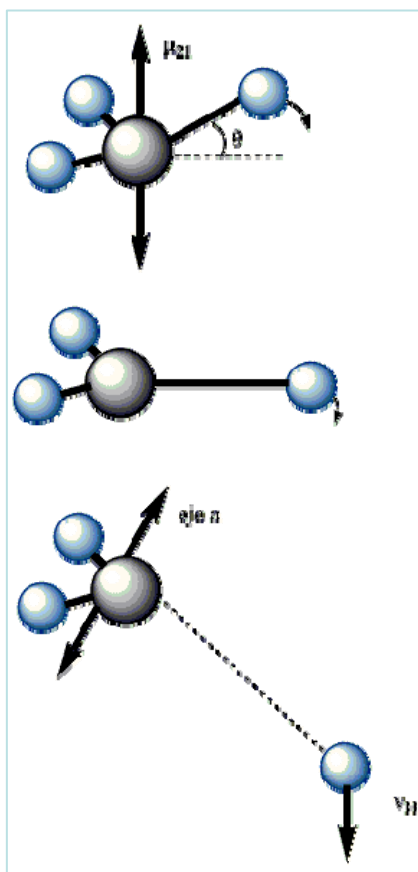
La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - v



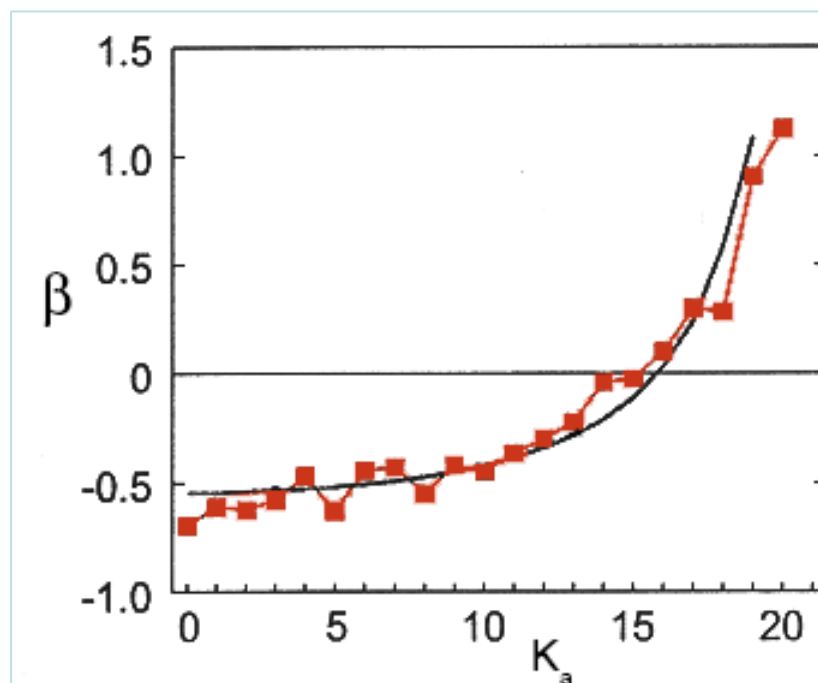
Para configuraciones alejadas de la planaridad, (a) en las proximidades de la intersección cónica la molécula evoluciona hacia la planaridad, (b) la molécula continúa flexionándose al pasar cónica (c) el H se separa con una componente de la velocidad apreciable en la dirección original de μ_{21} .

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - v



(a) En las proximidades de la intersección cónica la molécula evoluciona hacia la planaridad, (b) la molécula continúa flexionándose al pasar cónica (c) el H se separa con una componente de la velocidad apreciable en la dirección original de μ_{21} .

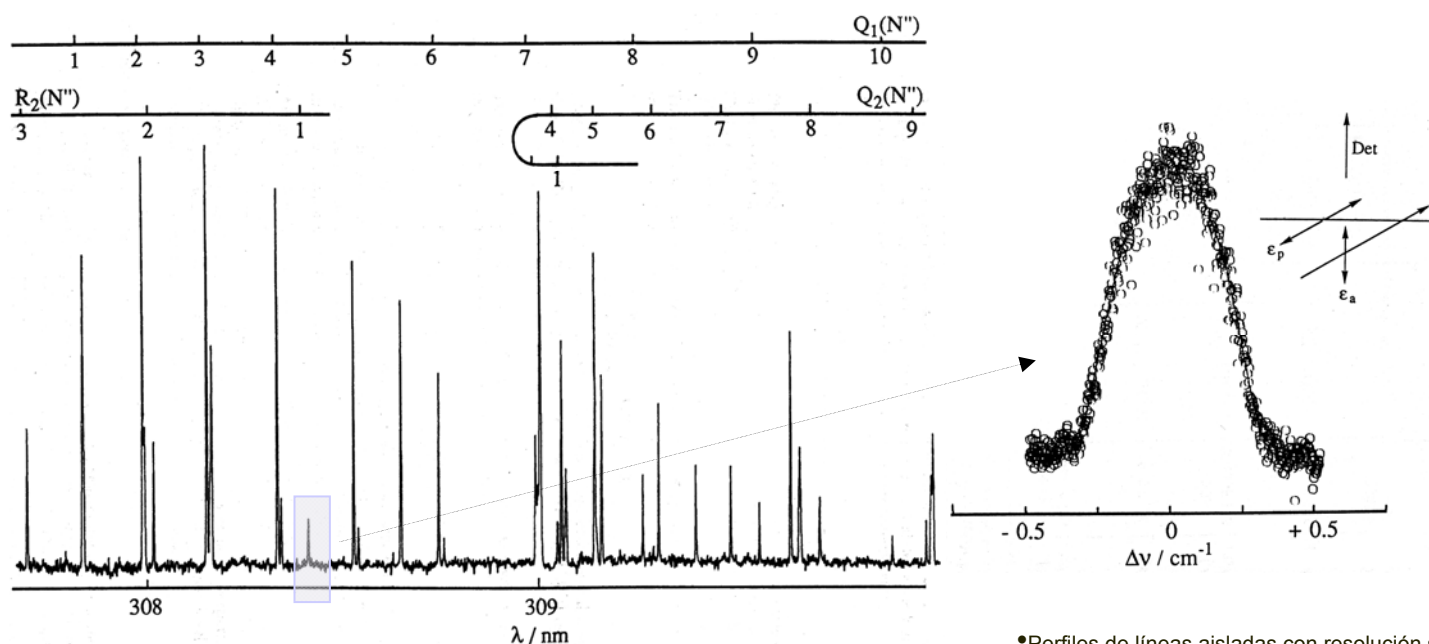


Variación experimental β con K_a (cuadros) frente a la predicción de un modelo clásico (línea continua). En configuraciones próximas a la planaridad, $\theta \sim 0$, el torque sobre el NH_2 es pequeño y una componente significativa de la velocidad del H está en la dirección perpendicular a μ_{21} , lo que supone $\beta \rightarrow -1$. En configuraciones alejadas de la planaridad, el torque sobre el NH_2 es importante y la rotación se produce fundamentalmente sobre el eje a de este fragmento. Una componente significativa de la velocidad del H está en la dirección paralela a μ_{21} , lo que supone $\beta \rightarrow +2$.

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ -v.

Espectros excitación LIF resueltos en anchura Doppler.



- Condiciones del barrido: $\sim 2\text{nm}$; 3 repeticiones/barrido; $\Delta\lambda = 0.001\text{nm}$; 17 pulsos/punto.
- $\Delta\nu \sim 0,15\text{ cm}^{-1}$
- Distribuciones rovibracionales, $P(v',N')$. Poblaciones componentes espín-orbita y dobletes- Λ .
- Posible medir alineamiento rotacional medio $A_0^{(2)}(J')$.
- Posibilidad de realizar un análisis de surprisal de la distribución vibrorotacional

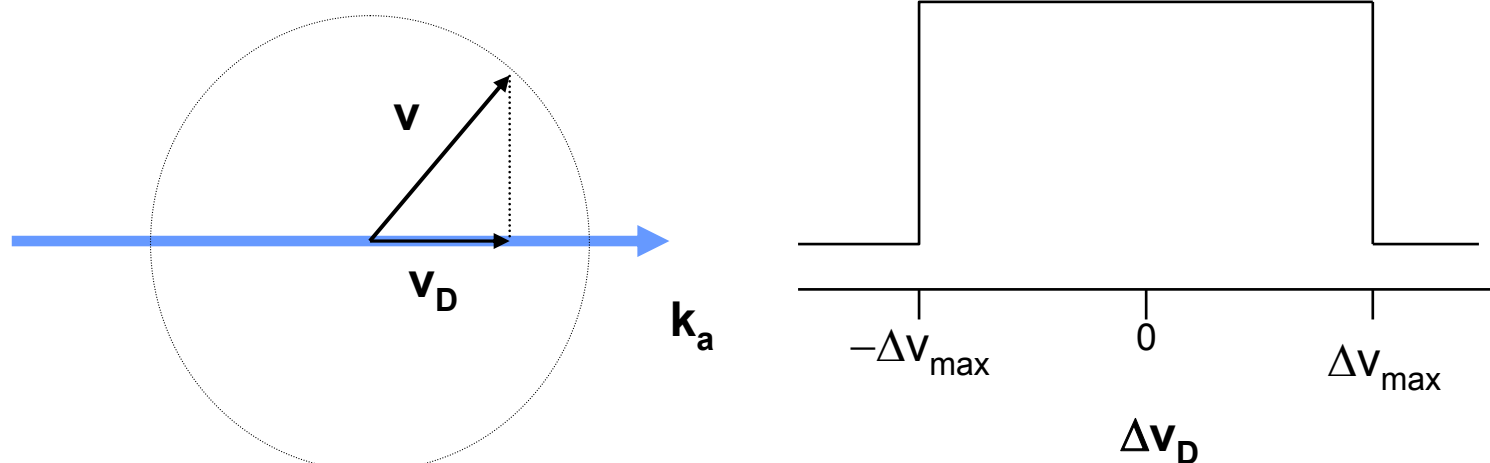
- Perfiles de líneas aisladas con resolución sub-Doppler.
- 15-25 perfiles para cada geometría de Docker;
- 300 puntos/ cm^{-1} ; 37 pulsos/punto
- $\Delta\nu \sim 0,05\text{ cm}^{-1}$
- Inversión del perfil Doppler utilizando armónicos bipolares.
- $f_0(v)$ y $\beta(v)$ para cada nivel estudiado.

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - ν .

La distribución de velocidades.

$$\Delta v_D = v_0 \left(\frac{v_D}{c} \right)$$

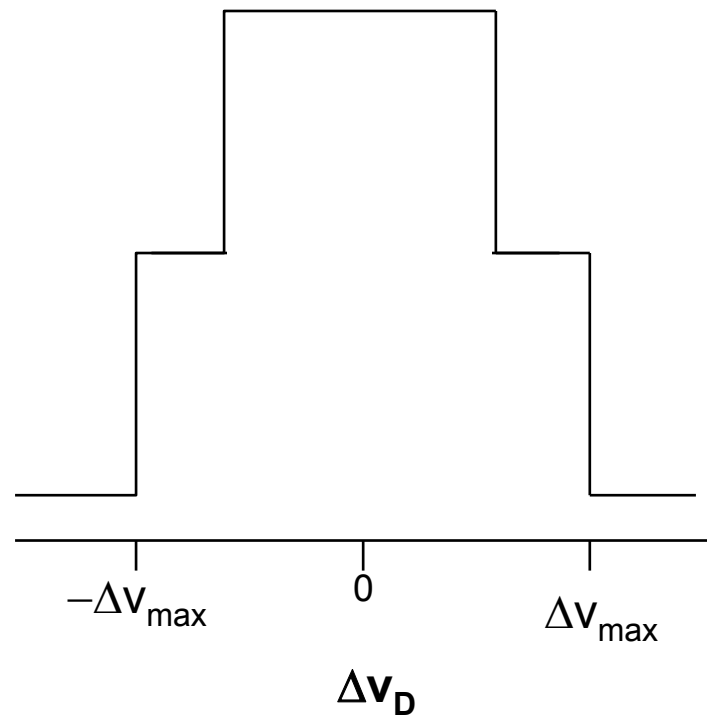
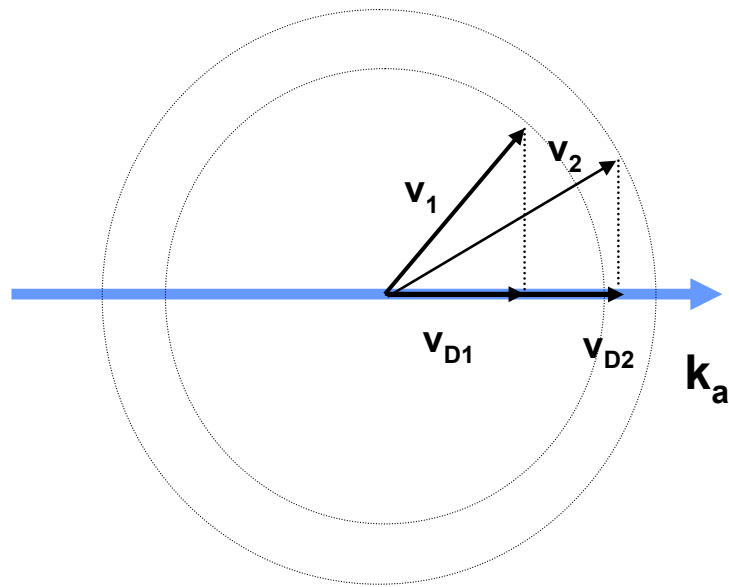


Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - ν .

Propiedades de la distribución de velocidades.

$$\Delta v_D = v_0 \left(\frac{v_D}{c} \right)$$

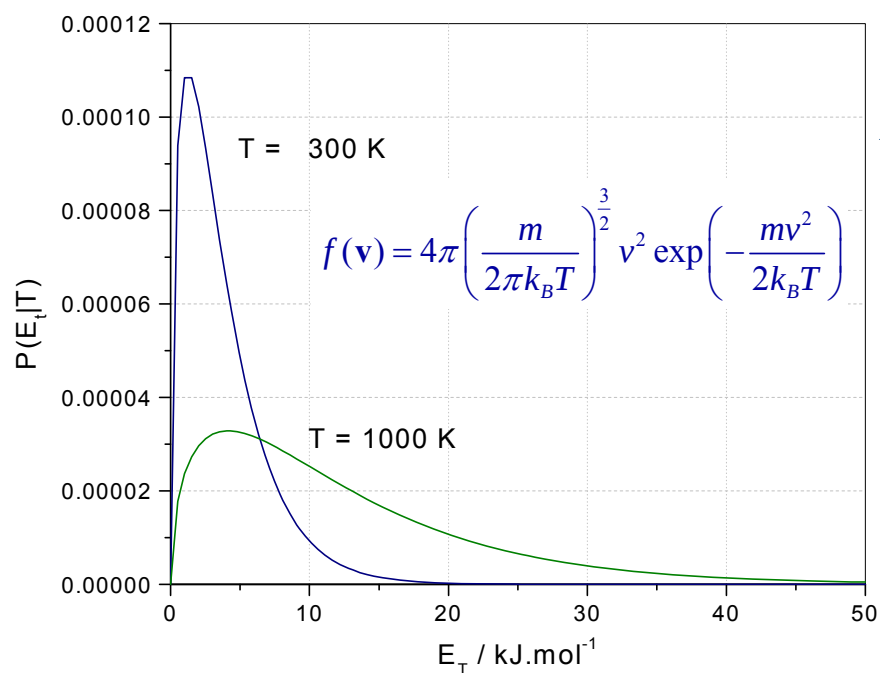


Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

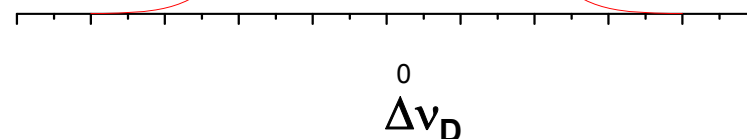
La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - $\mathbf{v}$.

Propiedades de la distribución de velocidades.

$$\Delta \nu_D = \nu_0 \left(\frac{v_D}{c} \right) \xrightarrow{f(v)} D(v_p) = \int_{v=|v_p|}^{\infty} \frac{1}{2v} f(v) v^2 dv$$



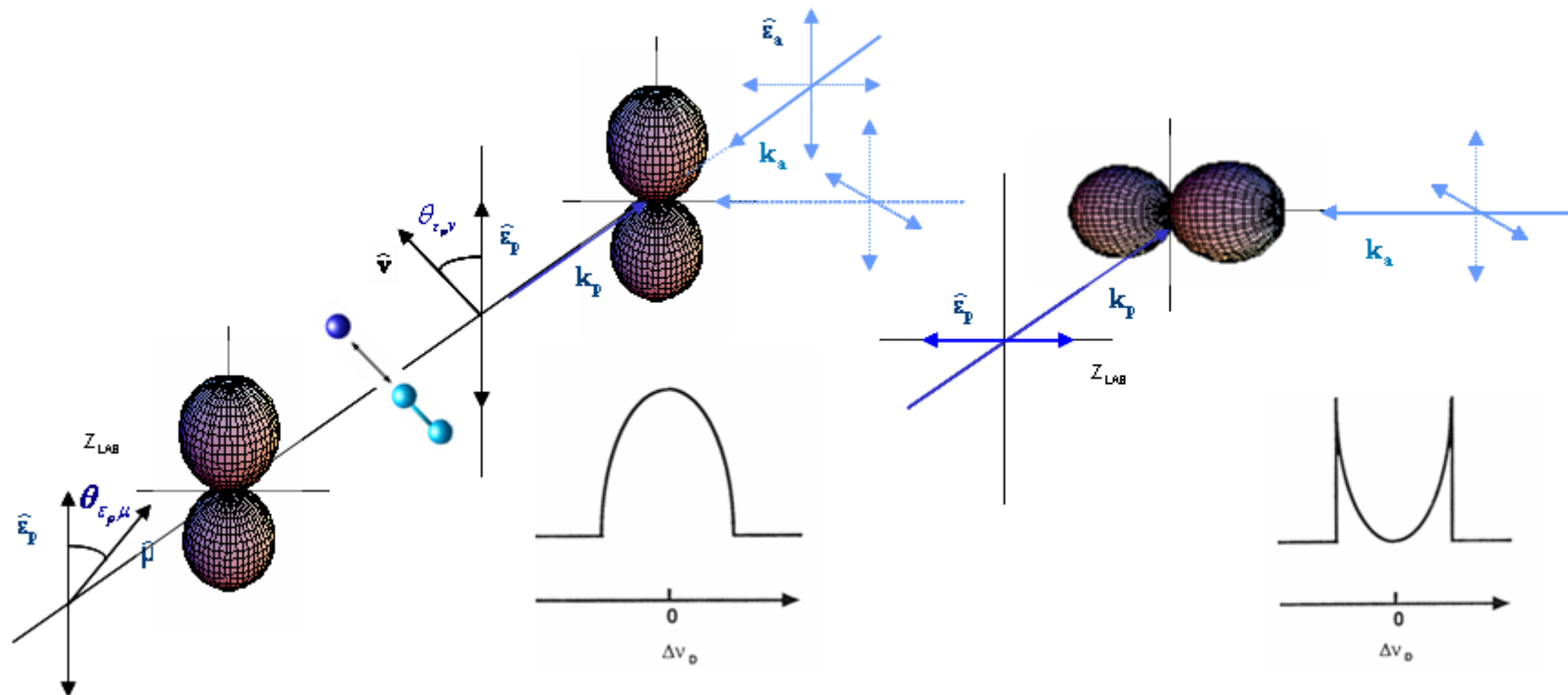
$$I(w) = I_0 \exp\left[-\left(\frac{(\nu - \nu_0)^2}{\Delta \nu_D}\right)^{\frac{1}{2}}\right]$$



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

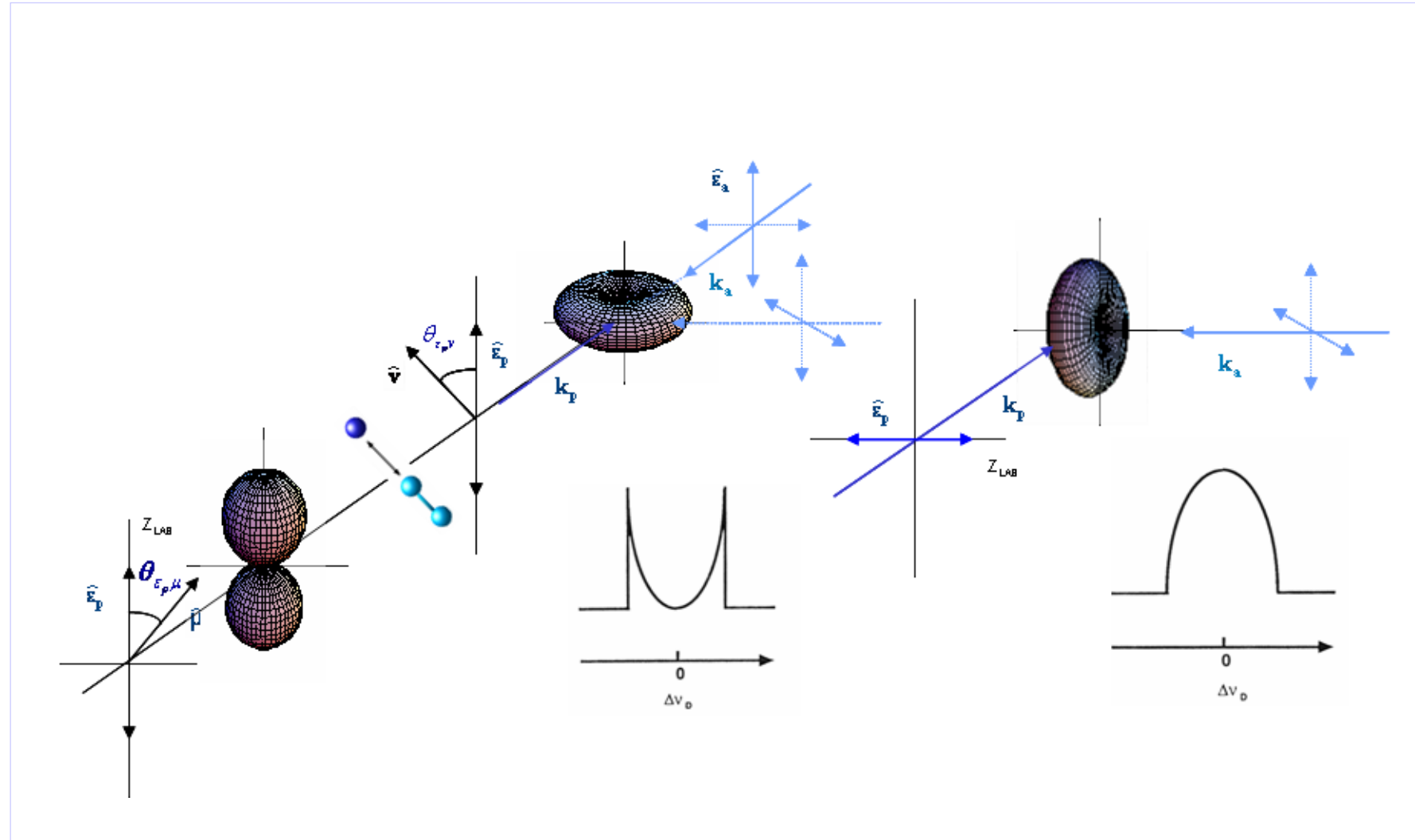
La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - v .

Anisotropía de la distribución de velocidades (correlación μ - v)



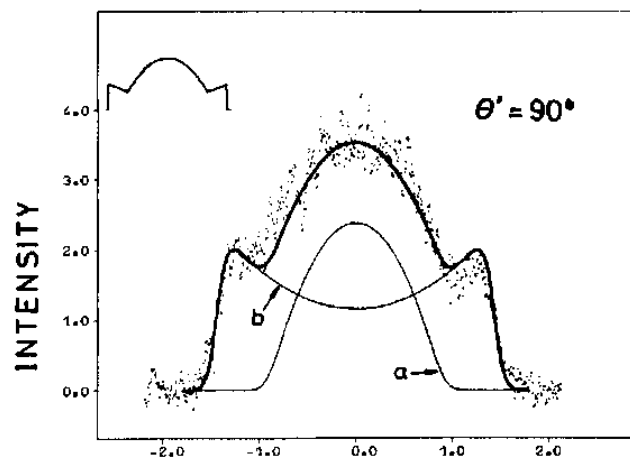
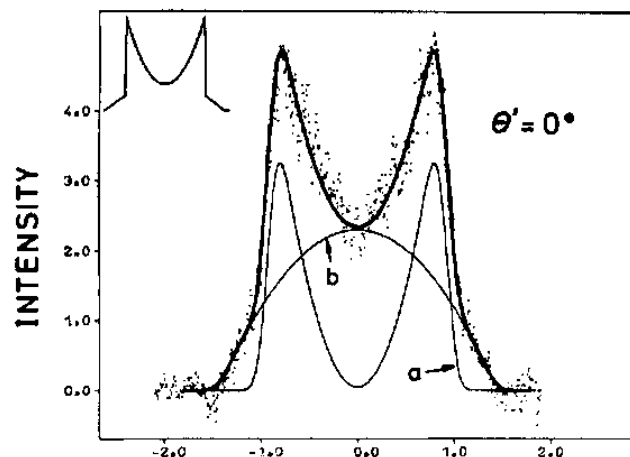
Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - $\mathbf{v}$.

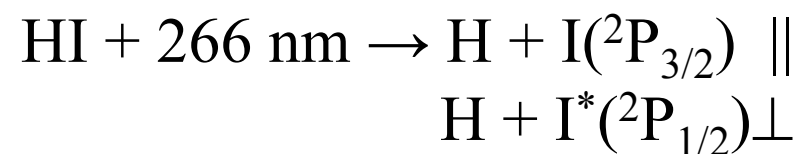


Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - $\mathbf{v}$.



LASER DETUNING [$\times 10^2$ GHz]



$$D(v_p) = \int_{v=|v_p|}^{\infty} \frac{1}{2v} f(v) \left[1 + \beta P_2(\cos\theta') P_2\left(\frac{v_p}{v}\right) \right] v^2 dv$$

$$P_2(x) = -\frac{1}{2}(1 - 3x^2)$$

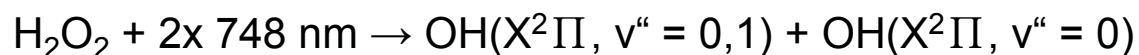
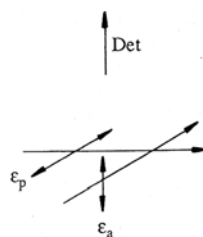
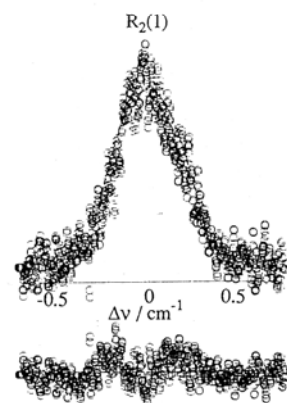
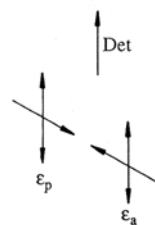
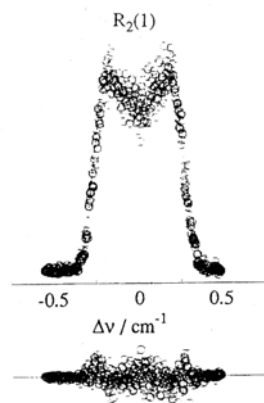
$$P_2(\cos 0) = 1$$

$$P_2(\cos 90) = -\frac{1}{2}$$

Schmiedl, R.; Dugan, H.; Meier, W.; Welge, K. H. Z. Phys. A, **304**, 137 (1982)

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - $\mathbf{v}$.



$$D(v_p) = \int_{v=|v_p|}^{\infty} \frac{1}{2v} f(v) \left[1 + \beta P_2(\cos\theta') P_2\left(\frac{v_p}{v}\right) \right] v^2 dv$$

$$P_2(x) = -\frac{1}{2}(1 - 3x^2)$$

$$P_2(\cos 0) = 1$$

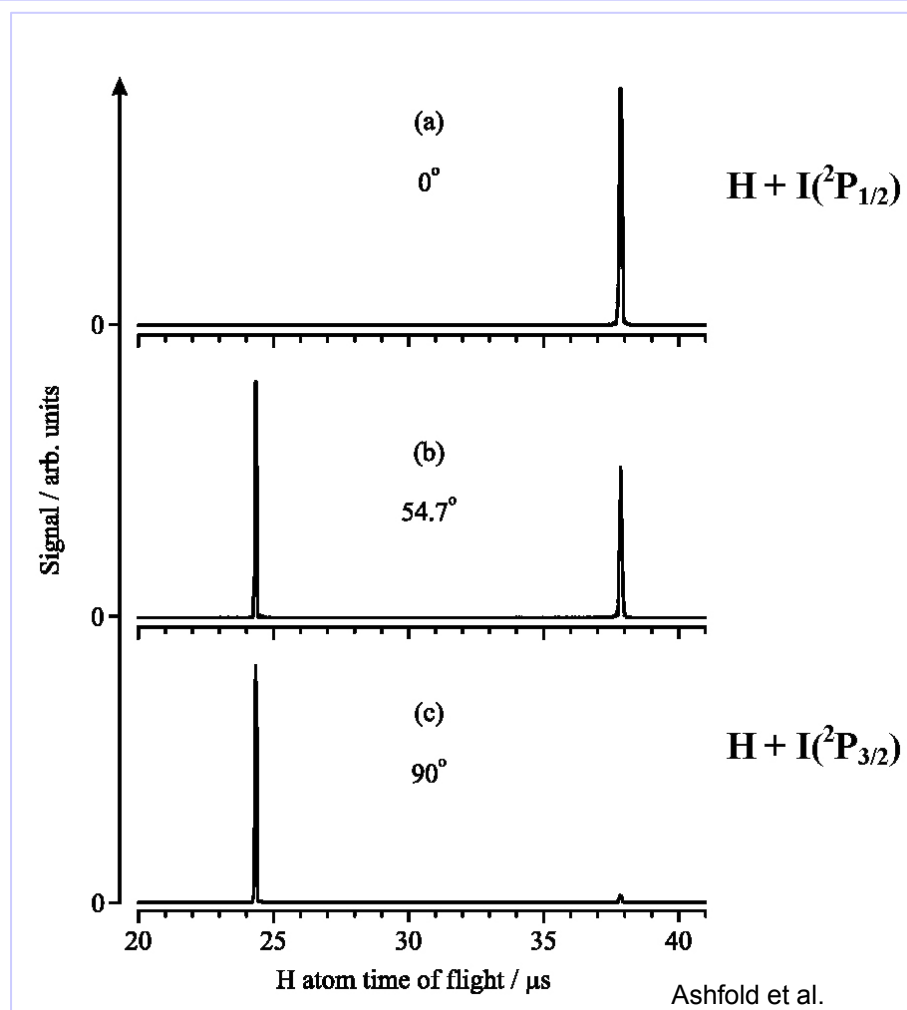
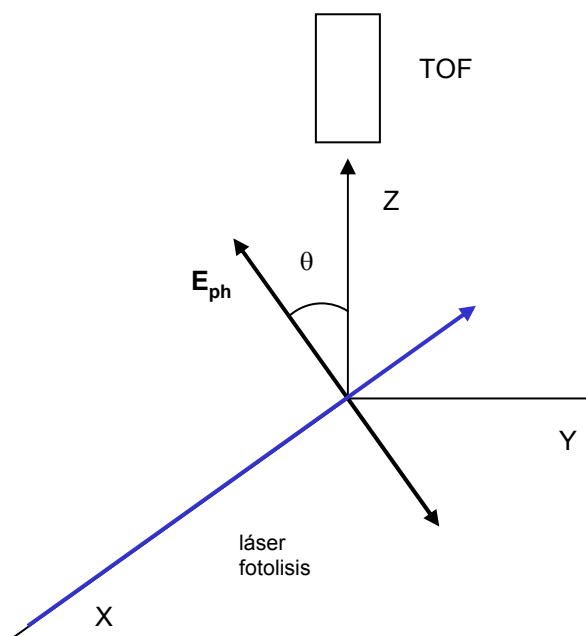
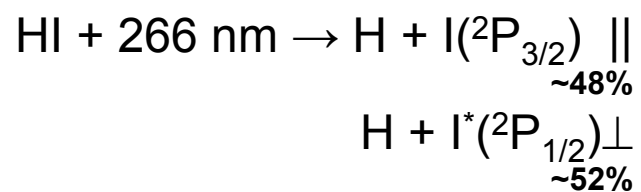
$$P_2(\cos 90) = -\frac{1}{2}$$

Figure 5.13: The $R_2(1)$ Doppler resolved profiles (recorded in the photolysis probe geometries A and D shown) probed via the 0-0 band of the OH(A-X) transition subsequent to vibrationally mediated photodissociation of HOOH.

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - v .

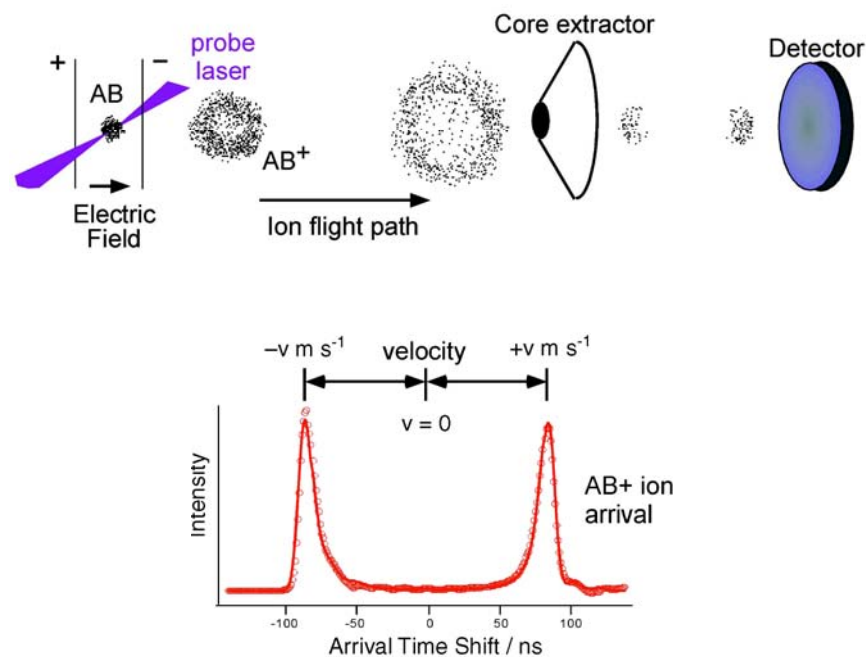
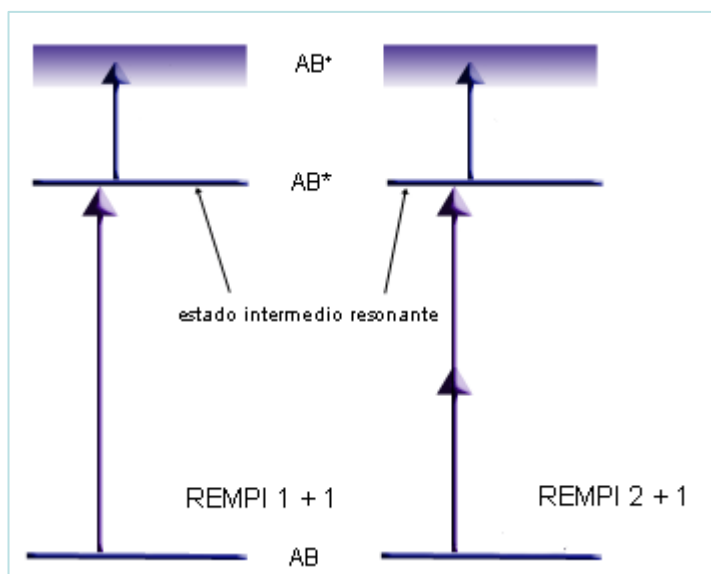
REMPI-TOF



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisiociación.

La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - v .

REMPI – TOF (core extraction).

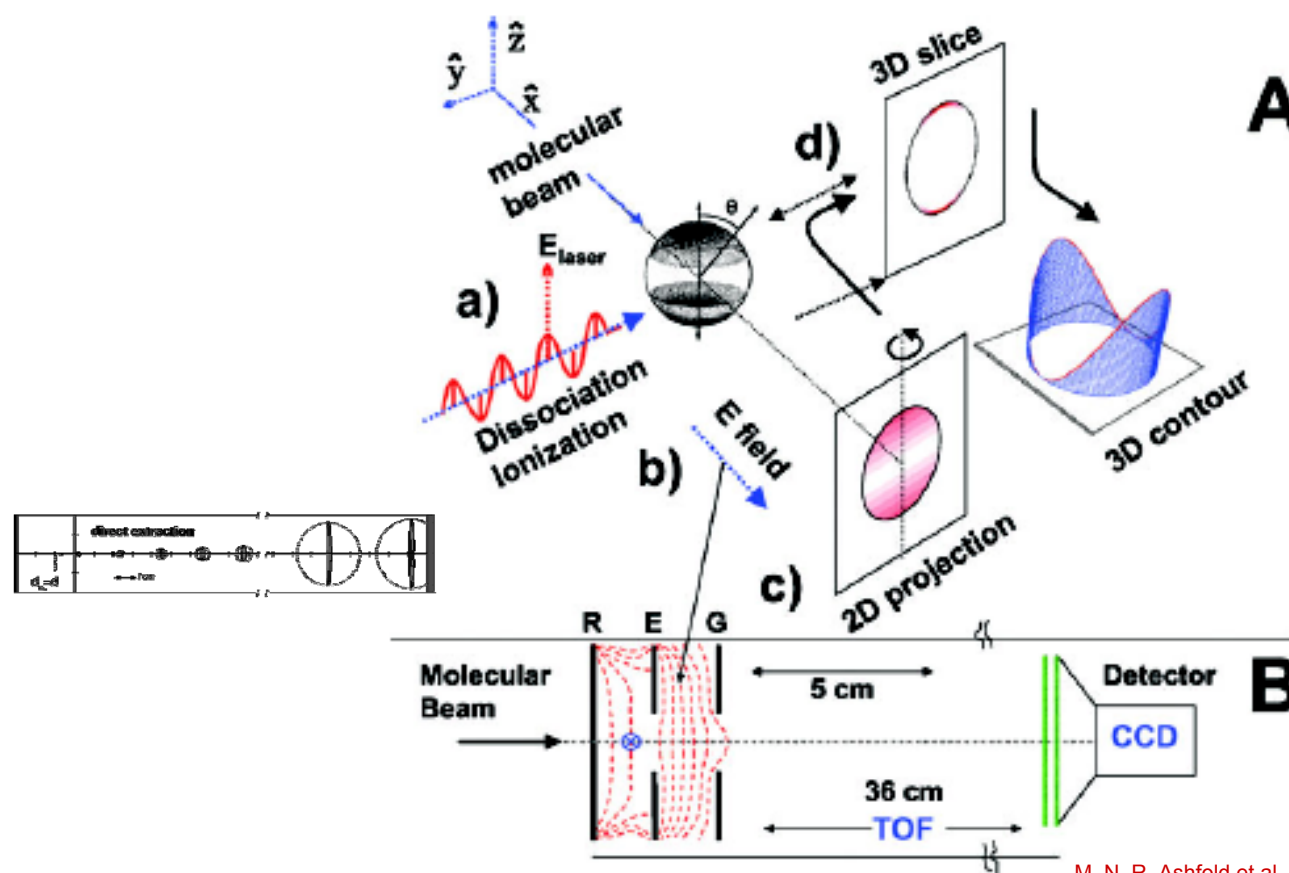


A. J. Alexander and R. N. Zare, *Anatomy of Elementary Chemical Reactions*, *Journal of Chemical Education*, 75, 1105–1118, 1998

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - v .

Velocity map imaging.

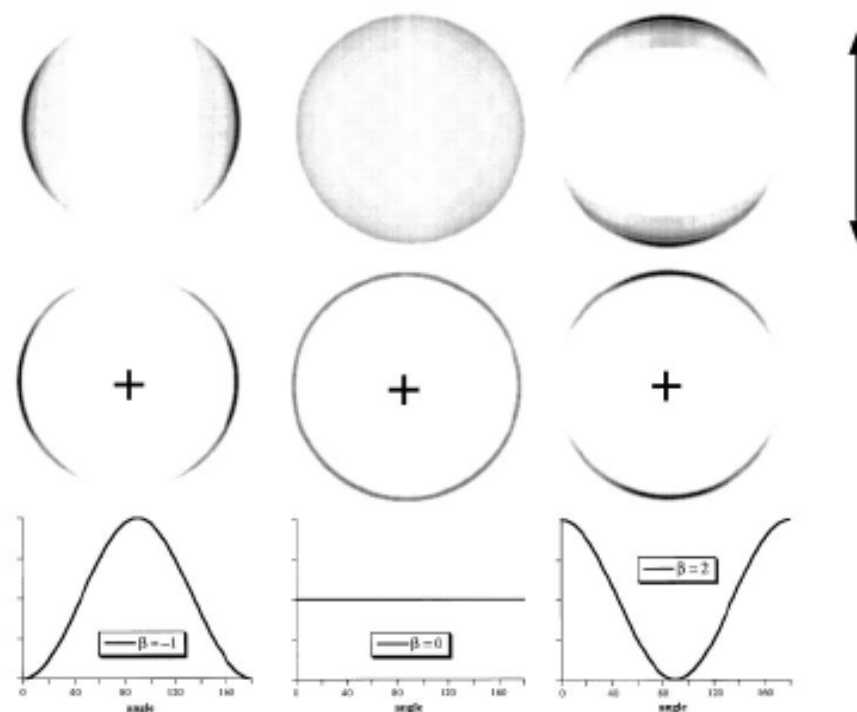
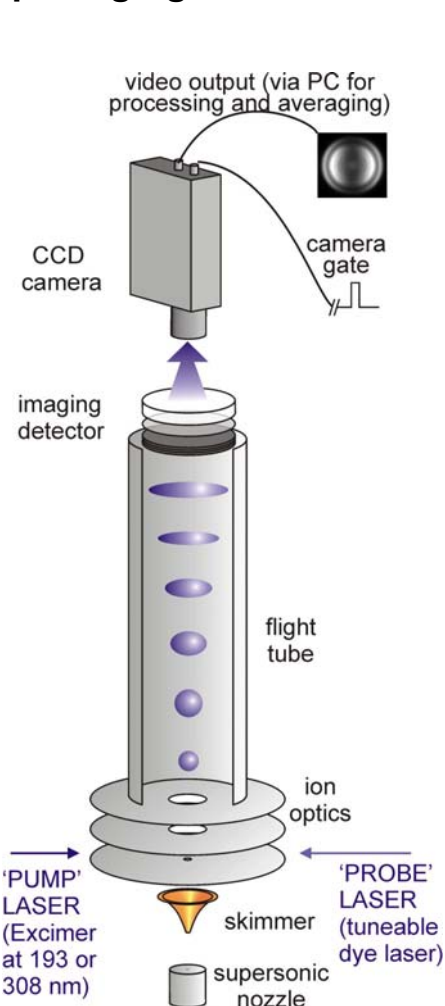


M. N. R. Ashfold et al., Imaging the dynamics of gas phase reactions, Phys. Chem. Chem. Phys., 2006, 8, 26–53

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - v .

Velocity map imaging.



Fila superior: Imágenes simuladas correspondientes a $\beta = -1, 0$ y $+2$. La flecha corresponde a la dirección de polarización de la luz.

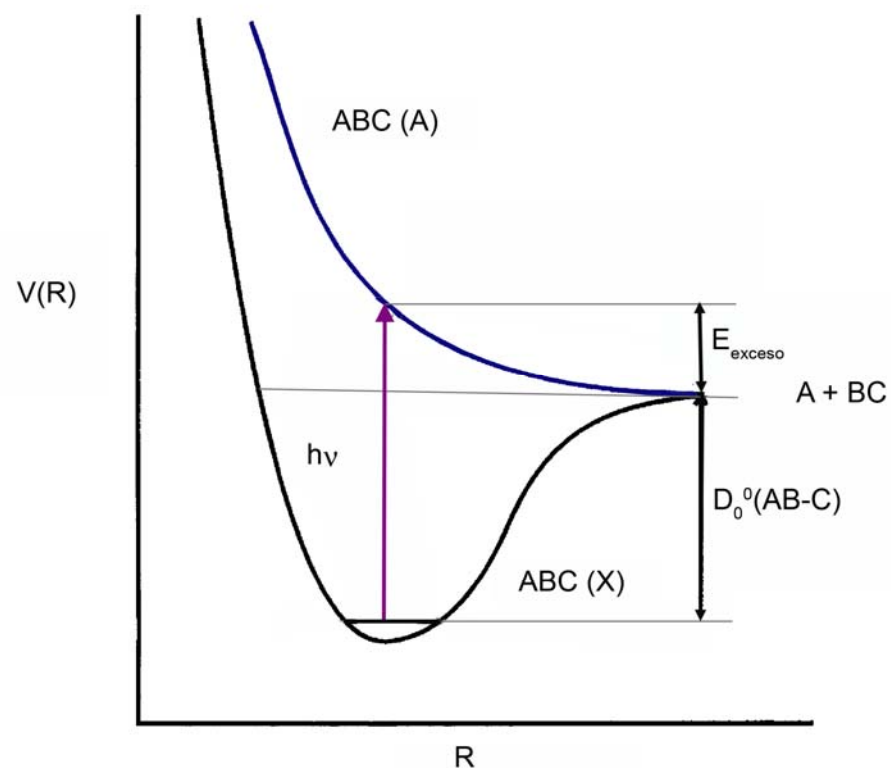
Fila central: Sección de la distribución derivada tras aplicar a las imágenes la transformada de Abel.

Fila inferior: Variación de la intensidad de la señal.

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - $\mathbf{v}$.

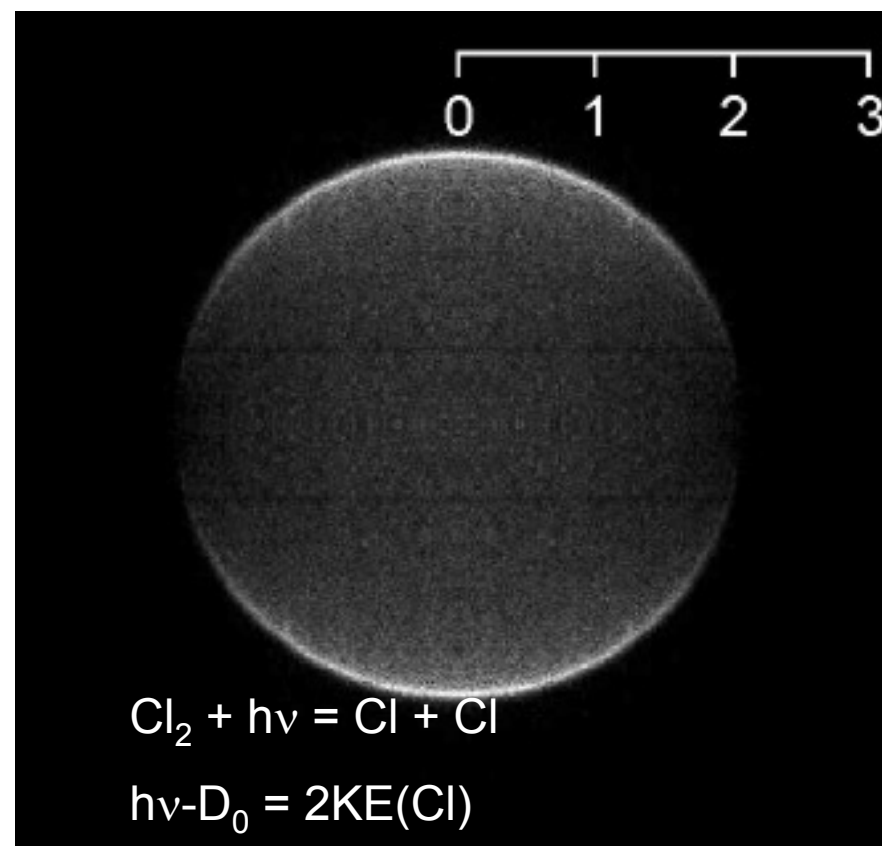
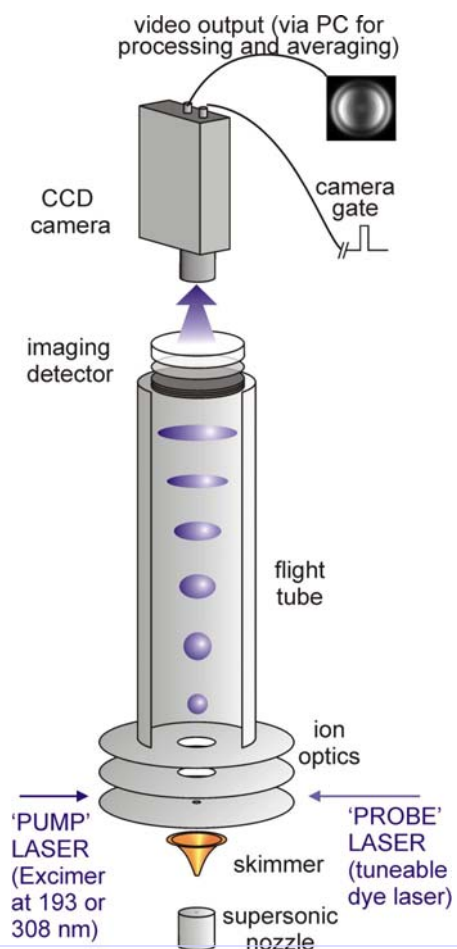
$$h\nu + E_{ABC} = D_0^0(A-BC) + E_{\text{int}}(BC) + E_{\text{tras}}(A) + E_{\text{tras}}(BC)$$



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

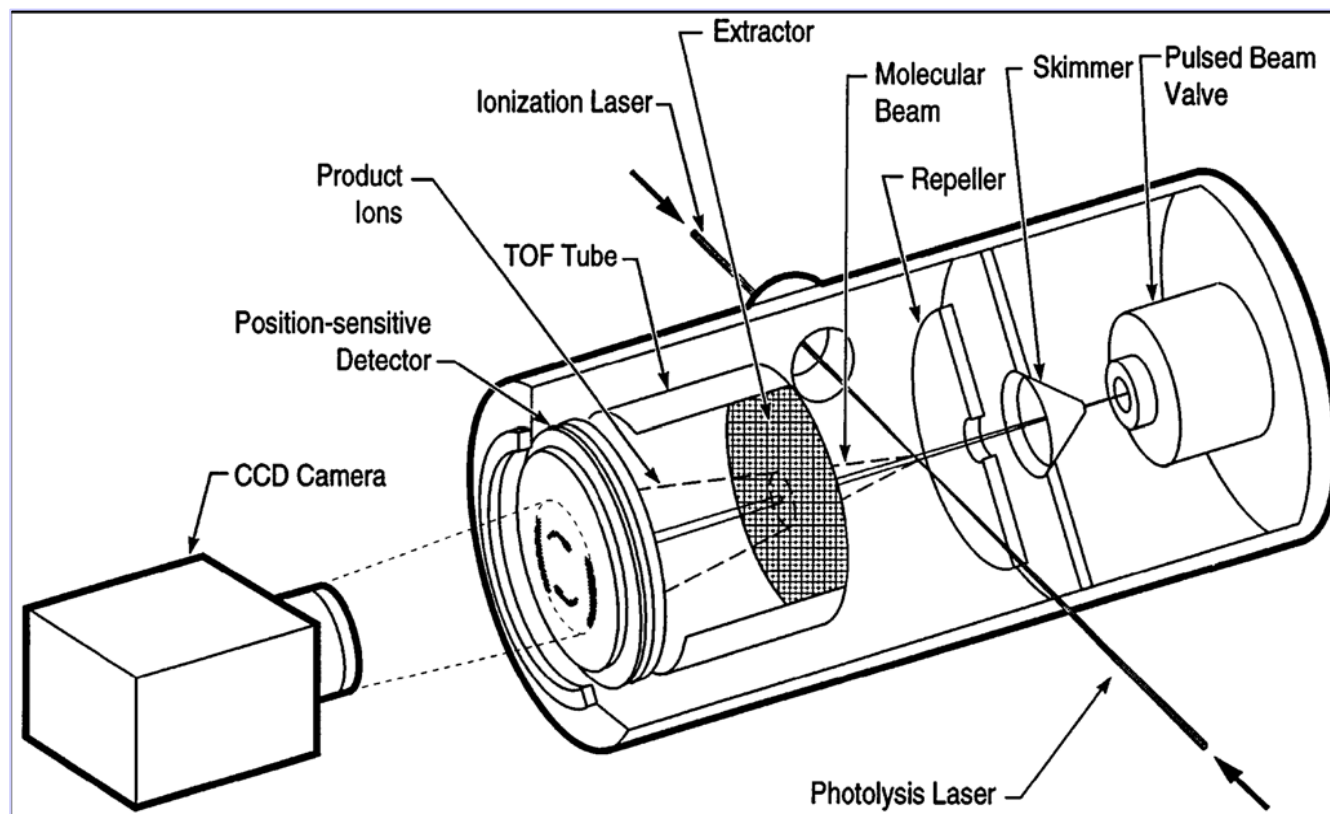
La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - v .

Velocity map imaging.



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

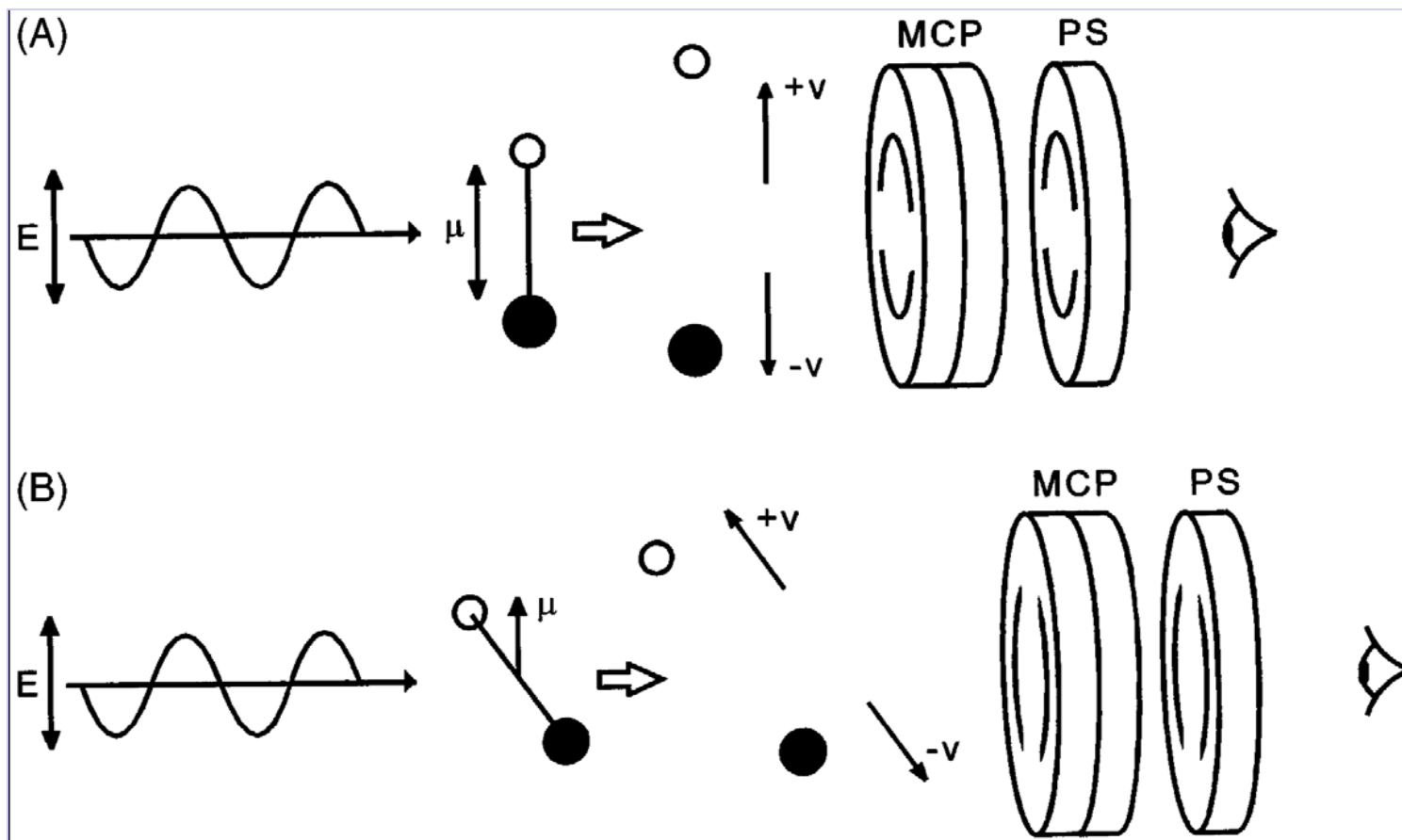
La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - v .



Vista esquemática de un dispositivo de "imaging"

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - v .



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - v .

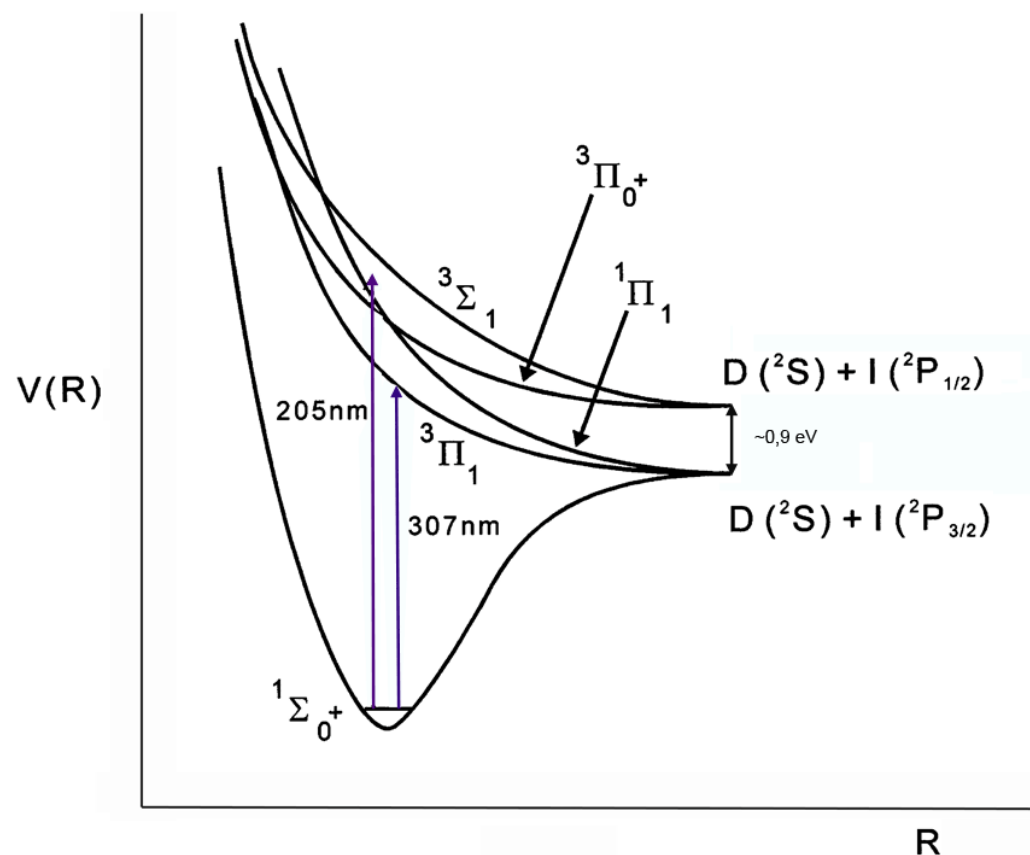


Figure 7. Schematic diagram of the potential energy curves involved in the UV photolysis of DI. The excited states $3\Pi_1$ and $1\Pi_1$ converge to ground-state iodine atoms, I or $I(^2P_{3/2})$, whereas the $3\Sigma_1$ and $3\Pi_0^+$ excited states lead to spin-orbit excited state iodine atoms, I^* or $I(^2P_{1/2})$. The I/I^* branching ratio depends on the relative contribution of each of these excited states to the absorption process. Transitions to the excited states forming ground-state I atoms are perpendicular in character, whereas those forming excited I^* atoms are parallel, as reflected in the ion images.

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - v .

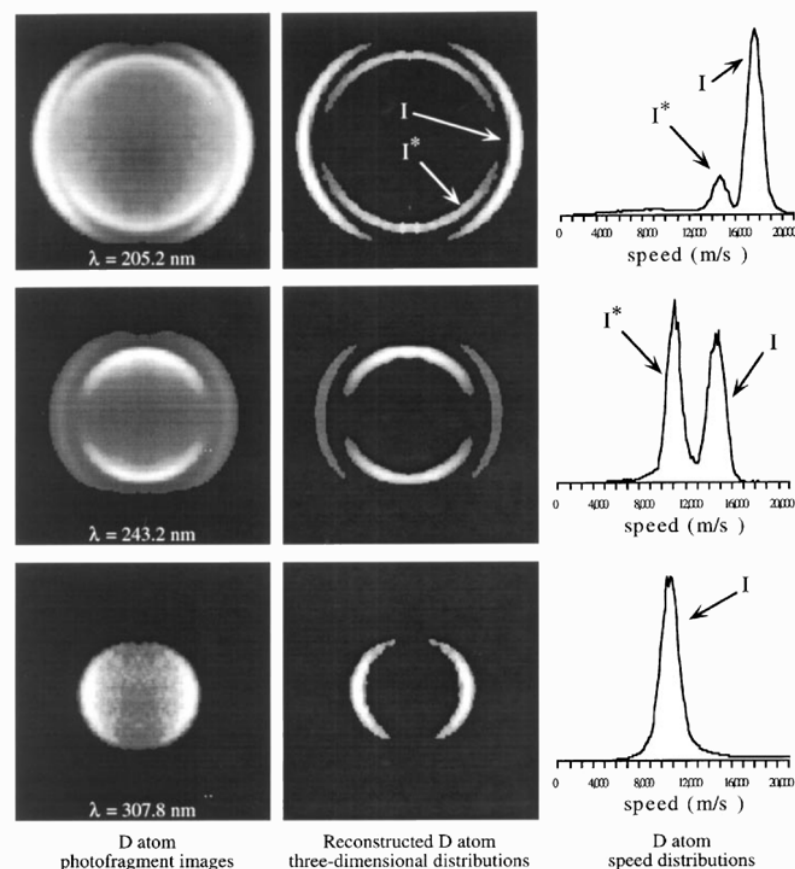
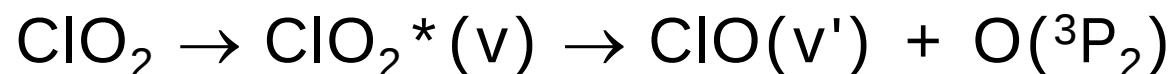


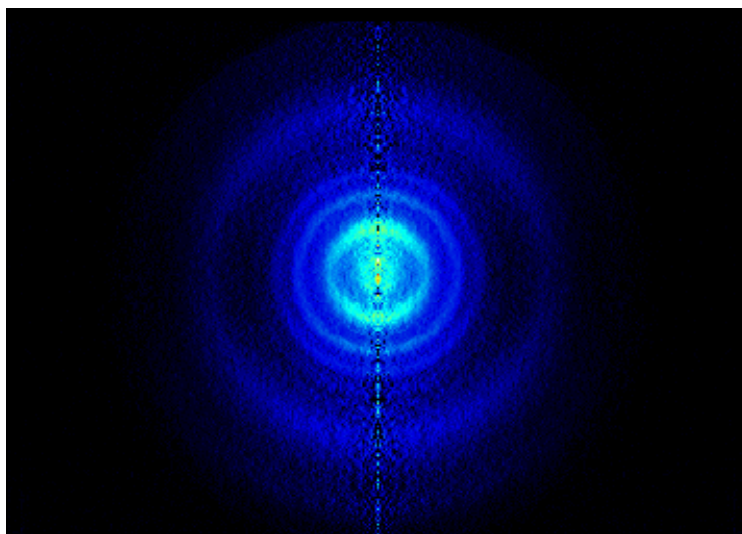
Figure 8. Images of D atoms produced in the UV photolysis of DI. The top row shows, from left to right, the two-dimensional image, the inverse Abel transformed image and the speed distribution of D atoms formed in the 205.2 nm photolysis of DI. The image shows two distinct features, an outer $\sin^2(\theta)$ ring (reflecting a perpendicular transition) corresponding to the production of faster D atoms, formed concomitantly with ground-state iodine atoms and an inner $\cos^2(\theta)$ ring (reflecting a parallel transition) corresponding to the production of slower D atoms, formed concomitantly with spin-orbit excited iodine. The middle and bottom rows show the data obtained at photolysis laser wavelengths of 243.2 and 307.8 nm, respectively.

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

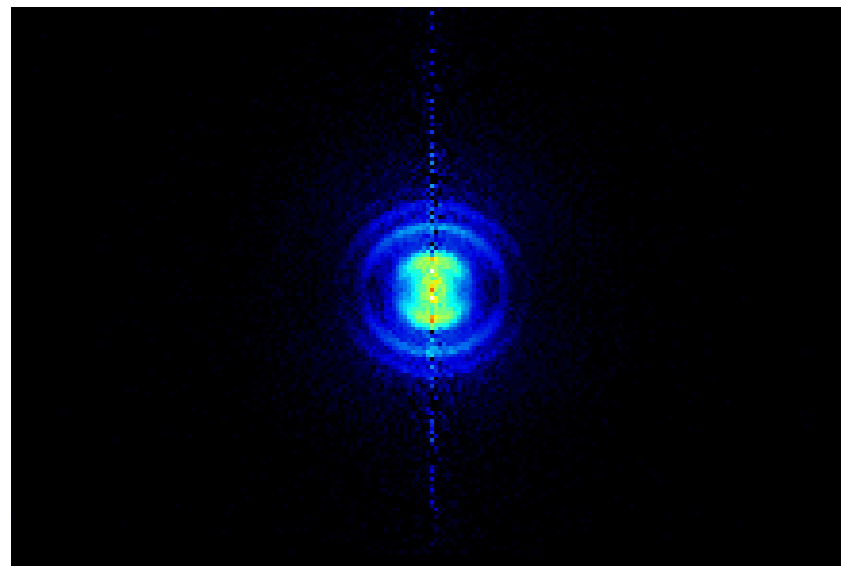
La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - v .



OCIO(21,0,0)



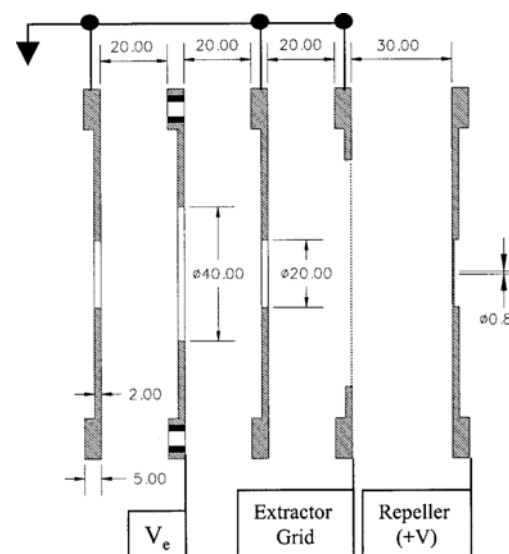
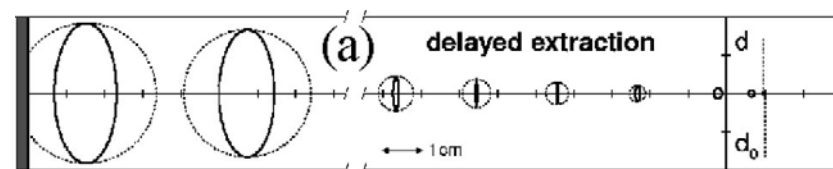
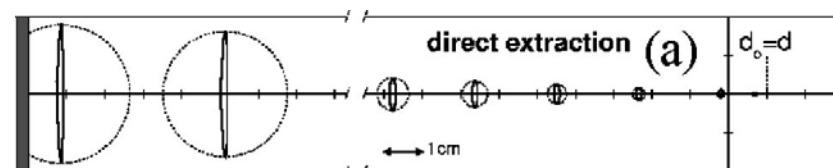
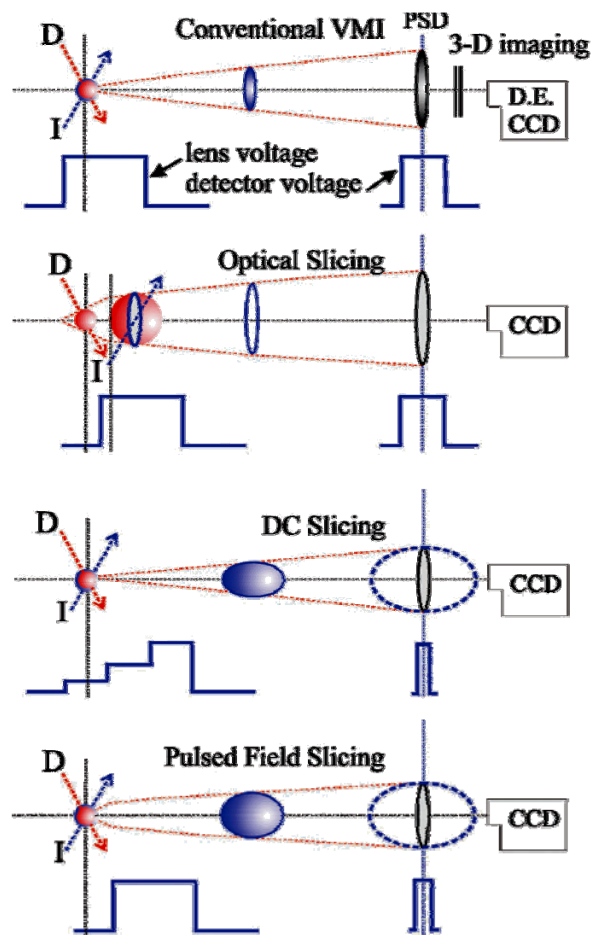
OCIO (25,0,0)



Detección del $\text{O}(^3\text{P})$ – Los diferentes anillos corresponden a distintos estados vibracionales del producto $\text{ClO}(v')$

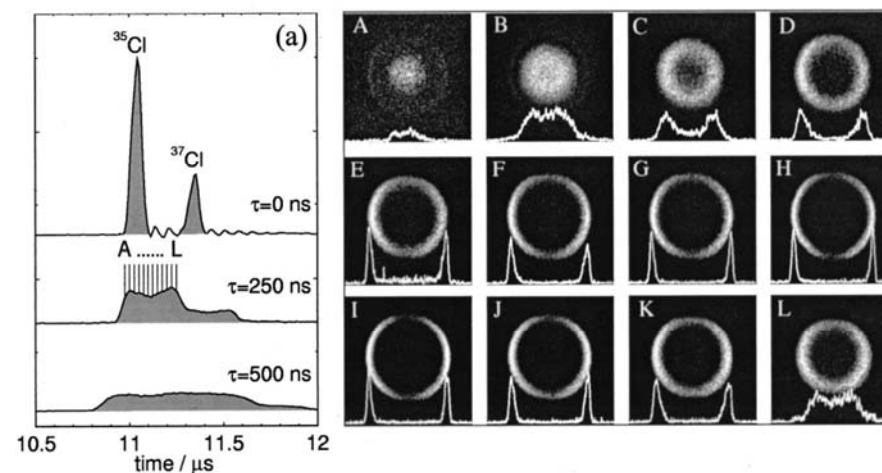
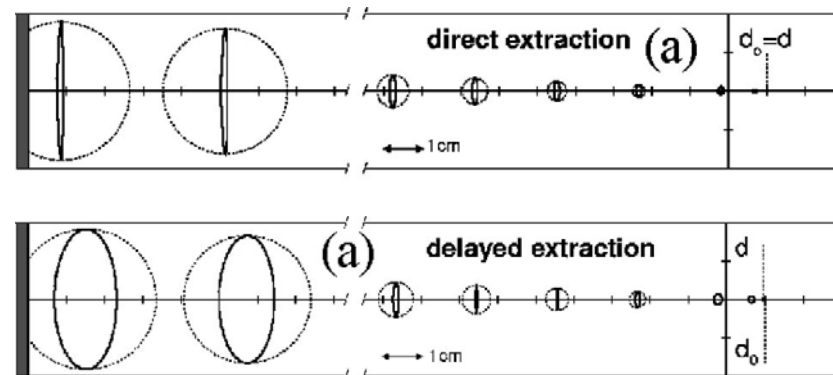
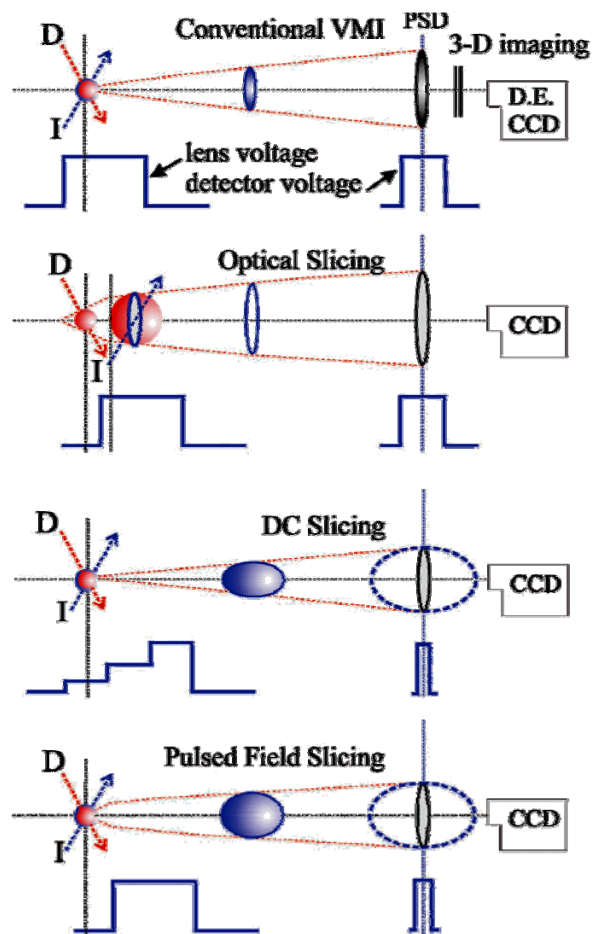
Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - v .



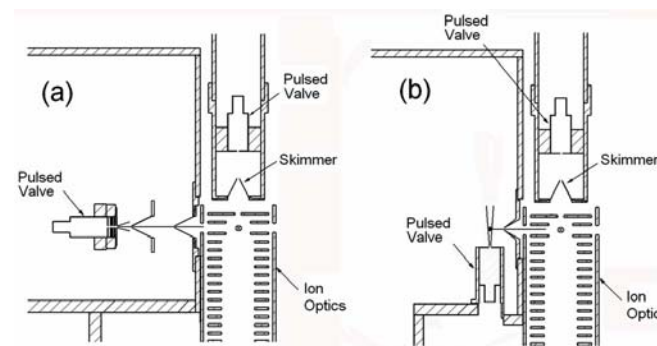
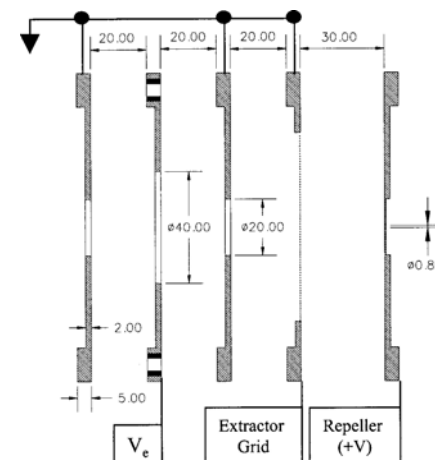
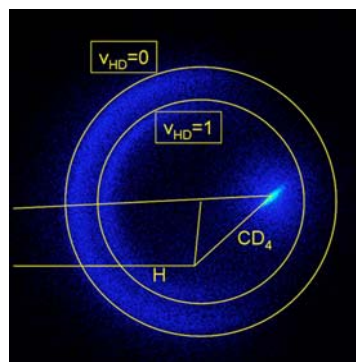
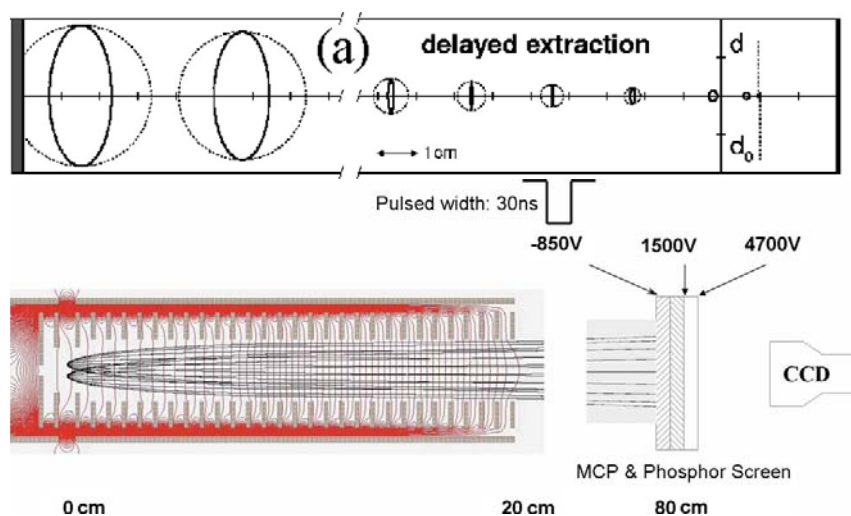
Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - v .



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

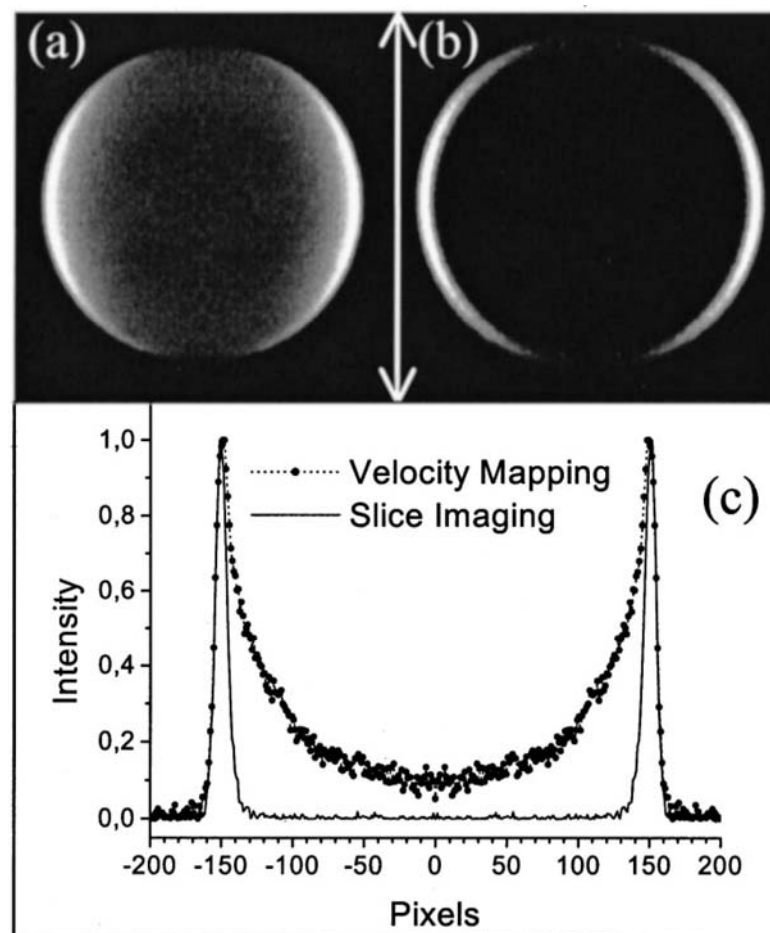
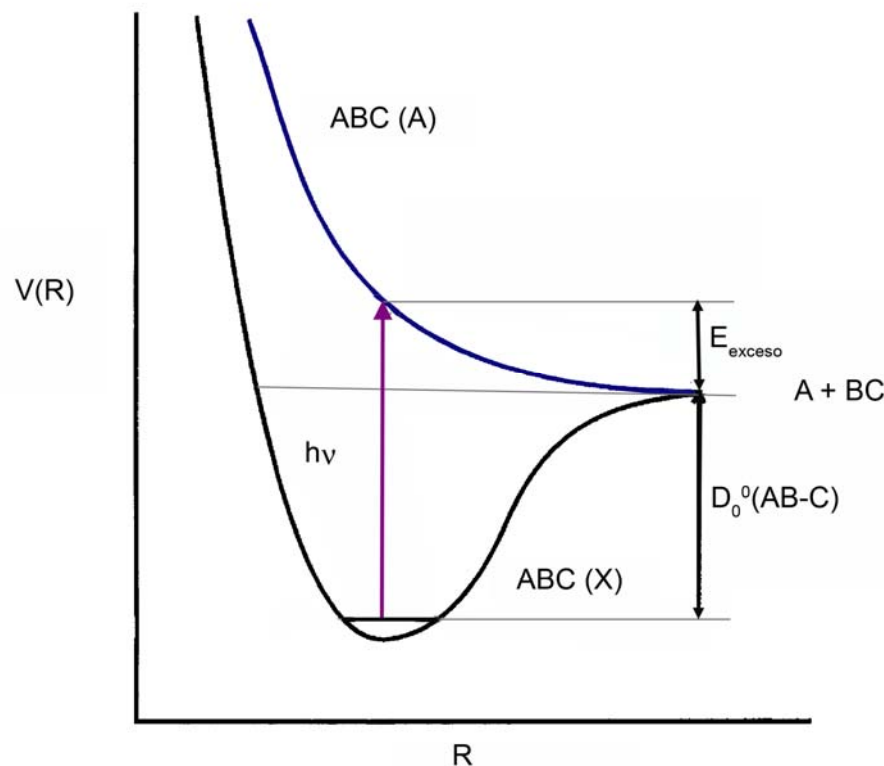
La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - v .



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - ν .

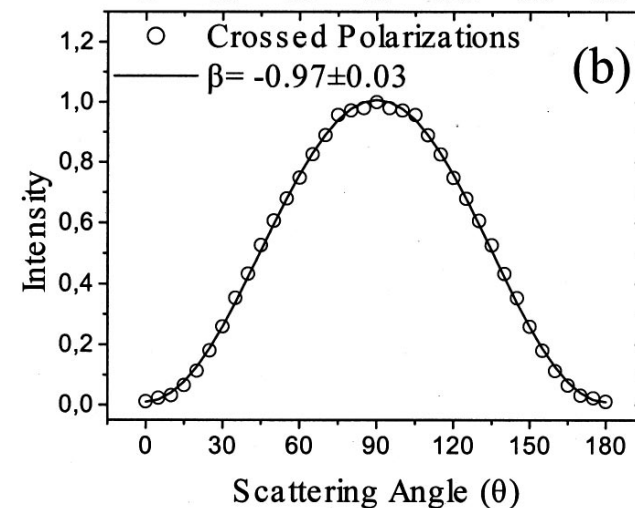
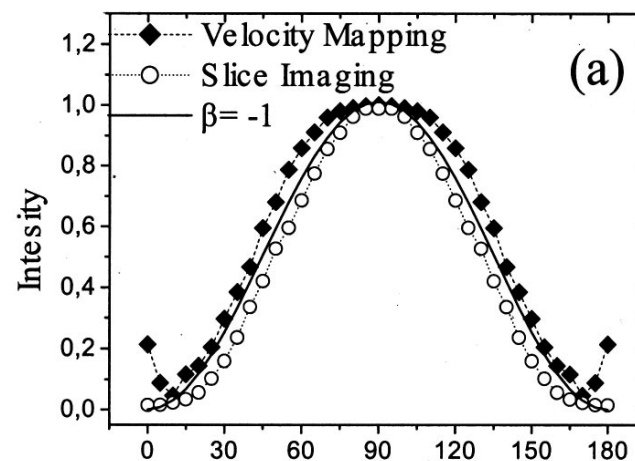
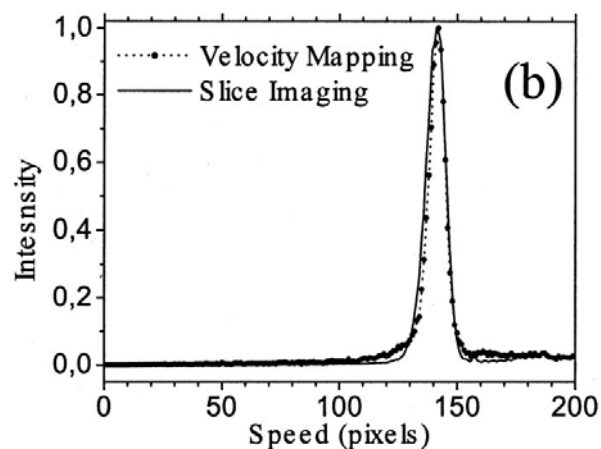
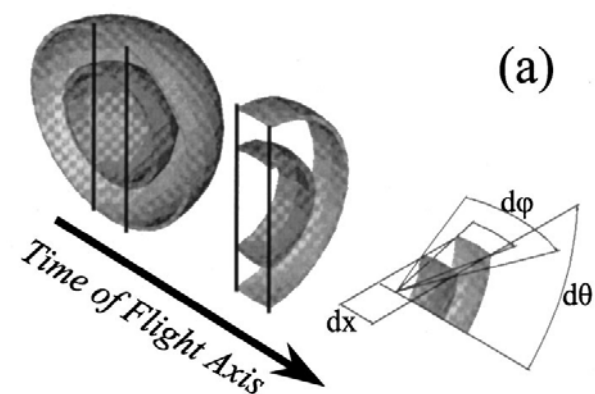
$$h\nu + E_{ABC} = D_0^0(A-BC) + E_{\text{int}}(BC) + E_{\text{tras}}(A) + E_{\text{tras}}(BC)$$



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ - v .

$$h\nu + E_{ABC} = D_0^0(A--BC) + E_{\text{int}}(BC) + E_{\text{tras}}(A) + E_{\text{tras}}(BC)$$

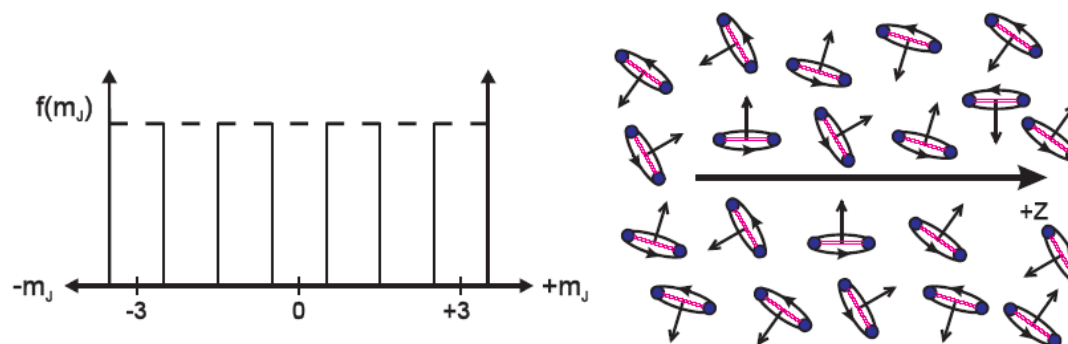


Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

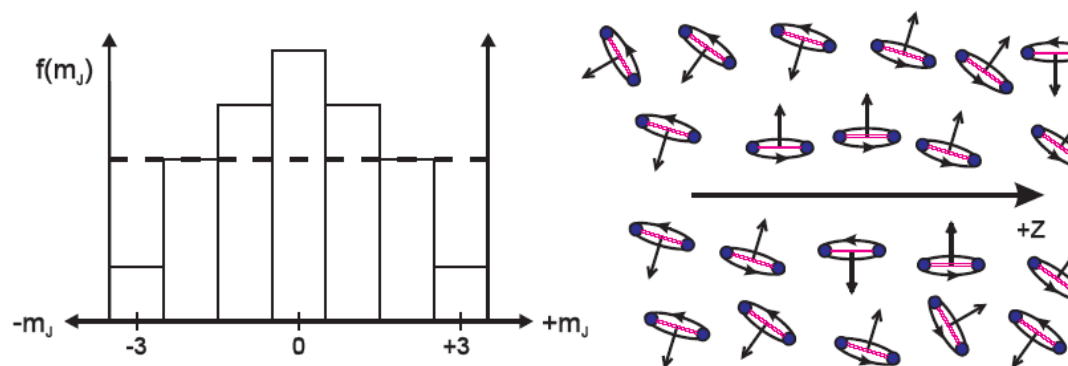
El alineamiento rotacional. Correlación μ -J

Alineamiento rotacional (correlación μ -J)

Isotropic distribution of m_J values:



Alignment: anisotropic symmetric distribution of m_J values:



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

El alineamiento rotacional. Correlación μ -J

La distribución angular μ -J'

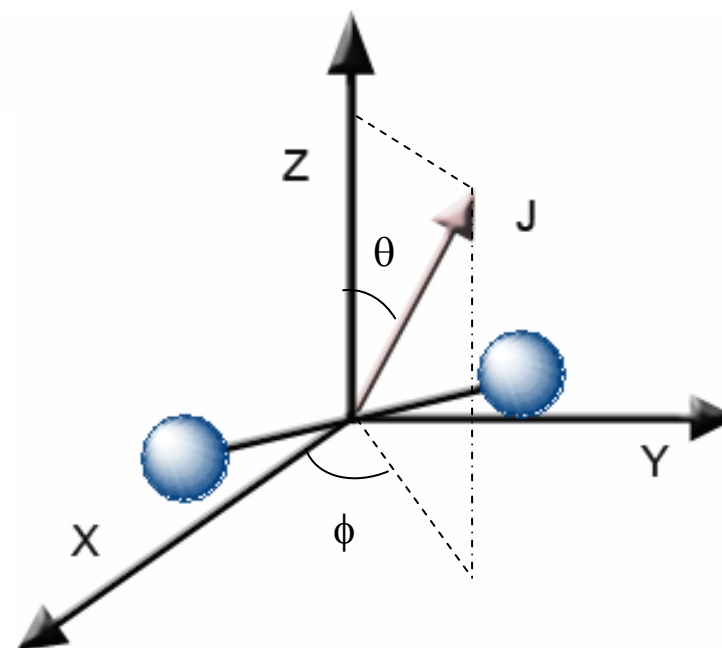
$$P(\hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{Z}}) = \frac{1}{4\pi} \sum_n a_n P_n(\cos\theta)$$

$$\hat{\mathbf{Z}} \parallel \boldsymbol{\mu}$$

$$a_n = \frac{2n+1}{2} \langle P_n(\cos\theta) \rangle$$

Fotólisis con luz linealmente polarizada impone una simetría cilíndrica en la distribución $\mathbf{J}$. En la distribución sólo sobreviven términos de la distribución con n par.

Detección 1+1 LIF (1+1 REMPI): sólo se miden términos con $n=0, 2$.



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisiociación.

El alineamiento rotacional. Correlación μ -J

En la descripción del alineamiento rotacional es habitual expresar los coeficientes en función de los valores propios $A_Q^{(K)}(J)$ de los operadores de momento angular $T_Q^{(K)}(J)$.

1+1 LIF (1+1 REMPI):

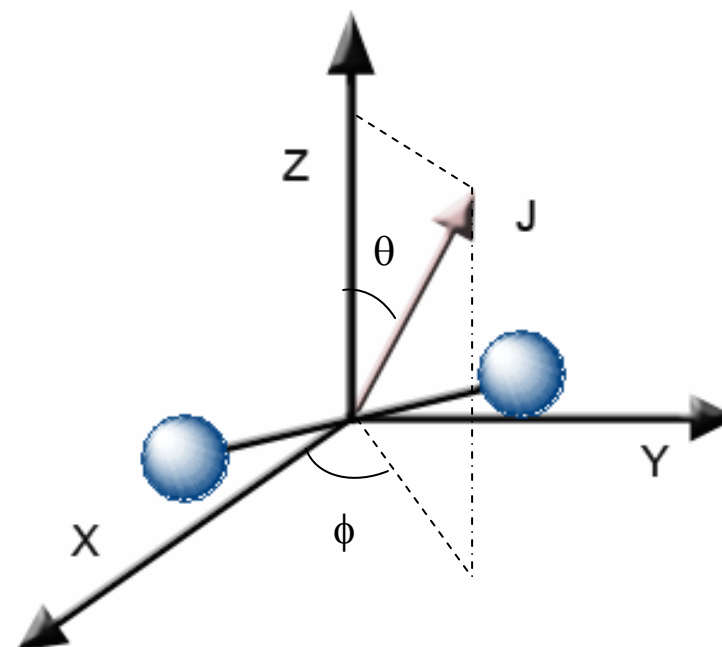
$$A_0^{(0)} = 1$$

$$A_0^{(2)} = \frac{4}{5} \langle P_2(\cos\theta) \rangle = \left\langle \frac{3\hat{J}_z^2 - \hat{J}^2}{\hat{J}^2} \right\rangle$$

En el límite clásico:

$$-\frac{2}{5} \leq A_0^{(2)} \leq \frac{4}{5}$$

$\mu \perp J$ $J \parallel \mu$



$$I_{LIF} = K \cdot n_0 \cdot S \cdot (q_0^{(0)} + q_0^{(2)} A_0^{(2)})$$

$q_0^{(0)}, q_0^{(2)}$ dependen de la transición
y de la geometría de Docker utilizada

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predissociación.

El alineamiento rotacional. Correlación μ - $\mathbf{J}$

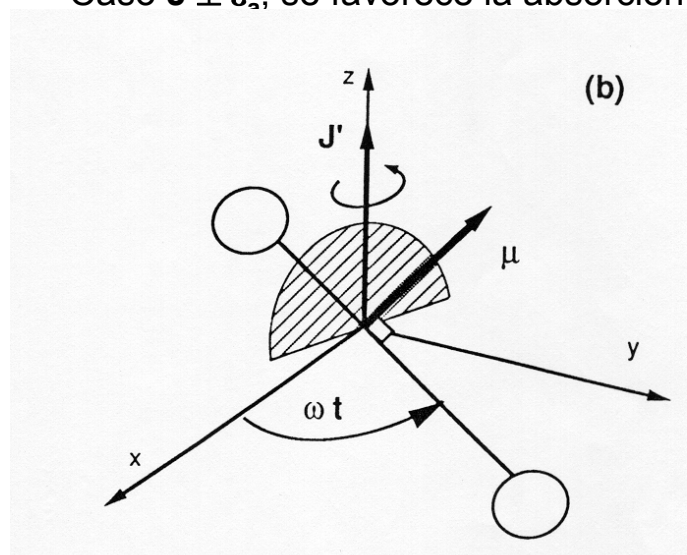
¿Cómo medir $A_0^{(2)}(\mathbf{J}')$?

Límite clásico transiciones Q ($\Delta J = 0$) son paralelas ($\mathbf{J} \parallel \mu$) y las transiciones P|R ($\Delta J = \pm 1$) son perpendiculares ($\mathbf{J} \perp \mu$).

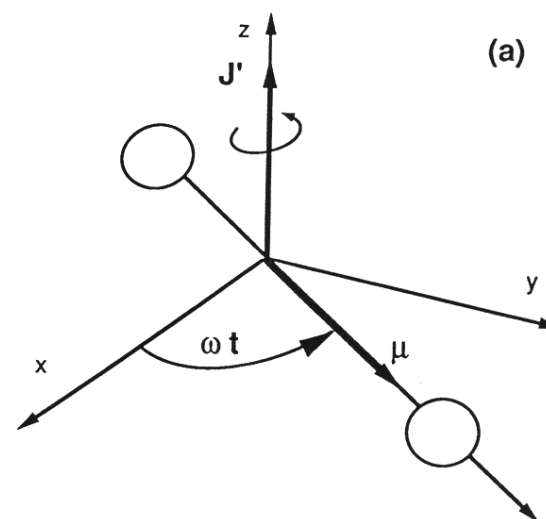
LIF/REMPI. Si $\mathbf{J}$ tiene una dirección preferida en el laboratorio, las transiciones que parten de idéntico nivel rotacional tendrán diferente intensidad de la esperada para una distribución isotrópica.

Caso $\mathbf{J} \parallel \epsilon_a$, se favorece la absorción transiciones Q frente a P|R.

Caso $\mathbf{J} \perp \epsilon_a$, se favorece la absorción transiciones P|R frente a Q.



$Q\uparrow (\Delta J = 0) \mathbf{J} \parallel \mu$

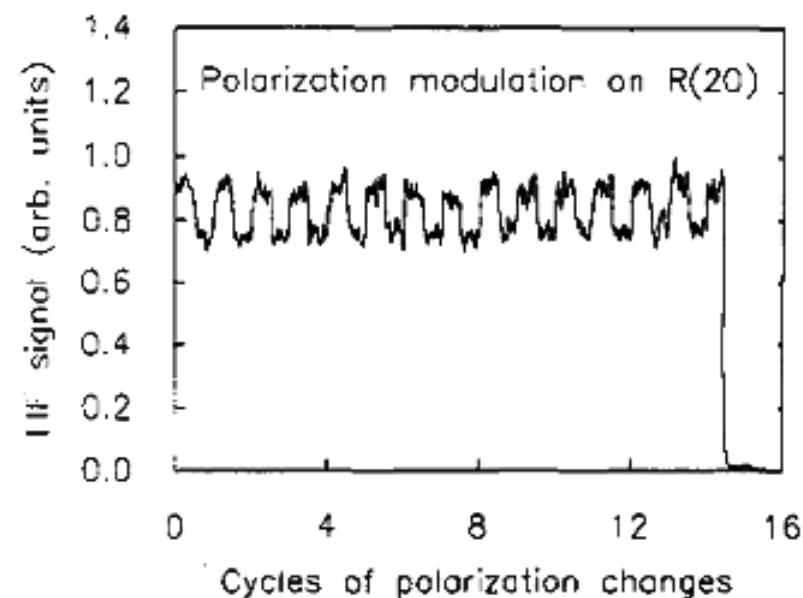
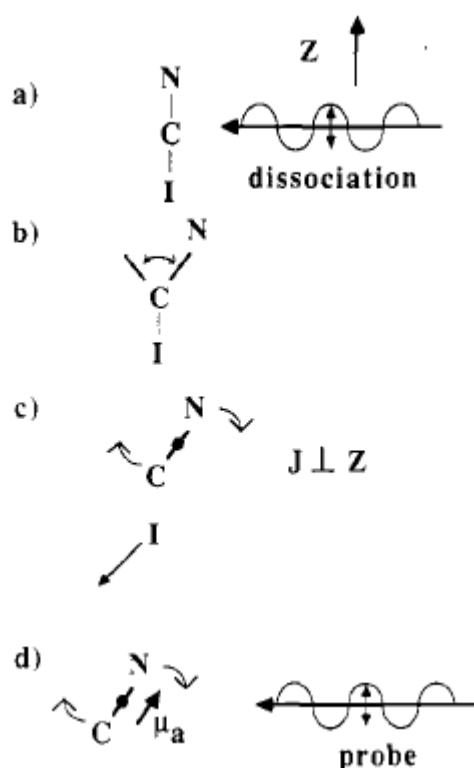


$P|R\uparrow (\Delta J = \pm 1) \mathbf{J} \perp \mu$

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

El alineamiento rotacional. Correlación μ -J

Ejemplo. Fotodisociación 290 nm ICN



Intensity of laser-induced fluorescence of CN on the R(20) line following dissociation of ICN at 290 nm as the polarization of the dissociation laser is square wave modulated. The larger signals are obtained for parallel alignment of the dissociation and probe polarizations.

Hall, G. E.; Sivakumar, N.; Houston, P. L. J. Chem. Phys. 1986,84, 2120
Houston, P. L. J. Chem. Phys. 1987,91, 5388

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

La correlación $\mathbf{v}$ - $\mathbf{J}$

Correlación $\mathbf{v}$ - $\mathbf{J}$

Considere un fotofragmento diatómico AB con una velocidad $\mathbf{v}$.

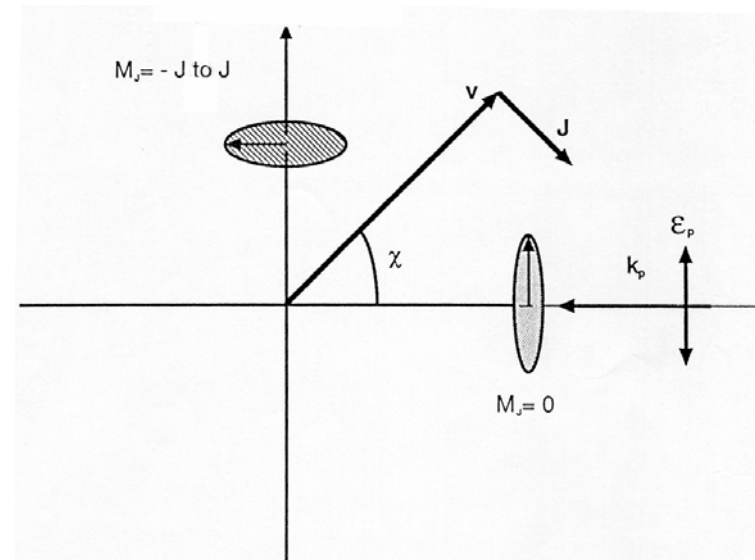
Asumamos que la distribución de velocidades es isótropa en el espacio ($\beta = 0$). En ausencia de correlaciones la forma del perfil Doppler será un perfil cuadrado.

Si la velocidad $\mathbf{v}$ y el momento angular $\mathbf{J}$ están constreñidos a ser perpendiculares entre si, y en el perfil aparecerá una modulación con la velocidad. La probabilidad de absorción depende de la distribución M_J ya que las diatómicas con distintas orientaciones interactúan de modo distinto con la luz polarizada del láser de prueba.

En las alas del perfil, $\mathbf{v}$ está en la dirección de propagación del láser de prueba $\mathbf{k}$, la proyección de $\mathbf{J}$ en este eje

$-\mathbf{k}$ ($=\mathbf{z}$) – corresponde a $M_J = 0$. Por otra parte, en el centro del perfil Doppler, donde $\mathbf{v}$ es perpendicular a $\mathbf{k}$, la proyección de $\mathbf{J}$ sobre $\mathbf{k}$ variará desde $M_J = J$ a $M_J = -J$.

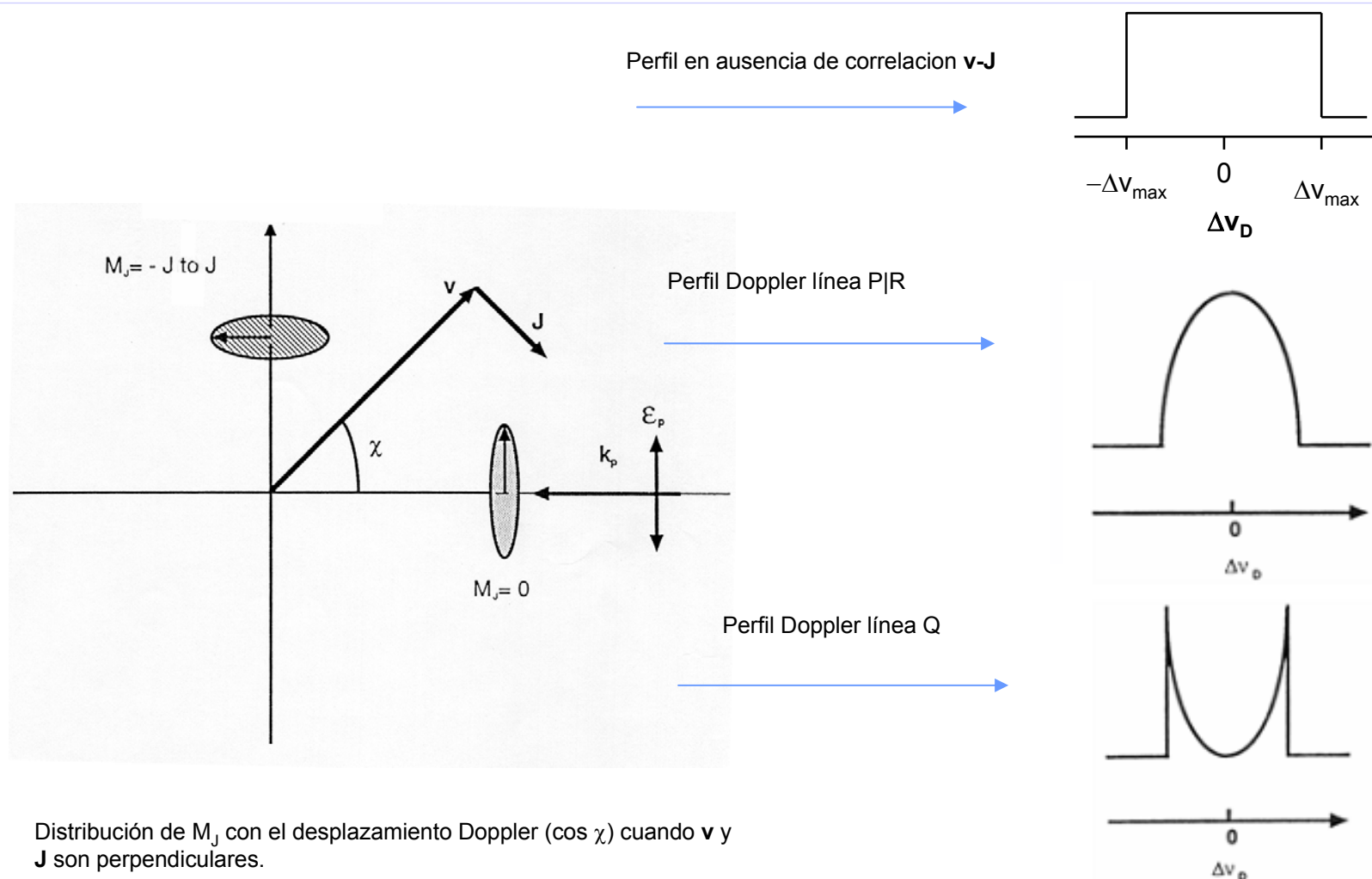
Dado que la distribución de M_J varía con el desplazamiento Doppler, también lo hará la intensidad de absorción, y se modulará la forma del perfil Doppler.



Distribución de M_J con el desplazamiento Doppler ($\cos \chi$) cuando $\mathbf{v}$ y $\mathbf{J}$ son perpendiculares.

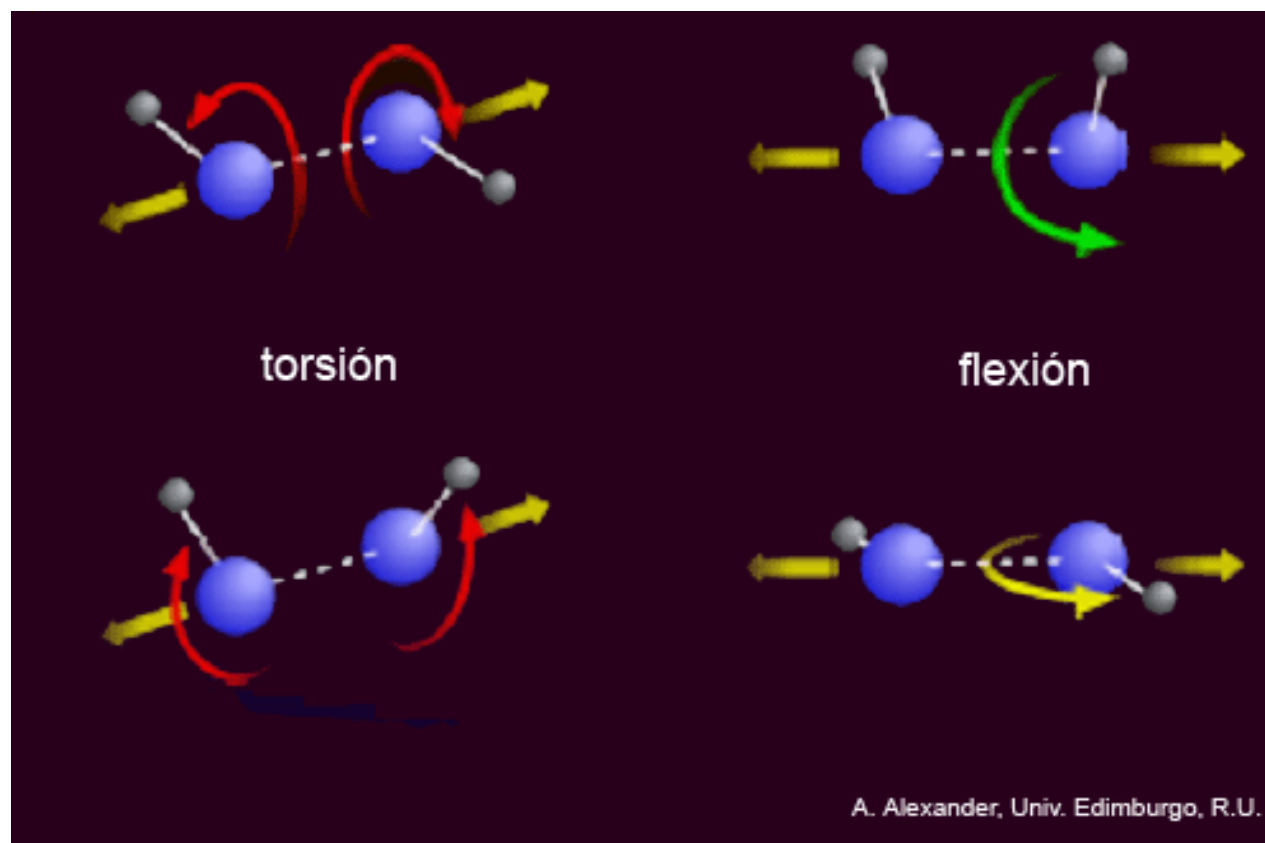
Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

La correlación $\mathbf{v}$ - $\mathbf{J}$



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

La correlación v - J

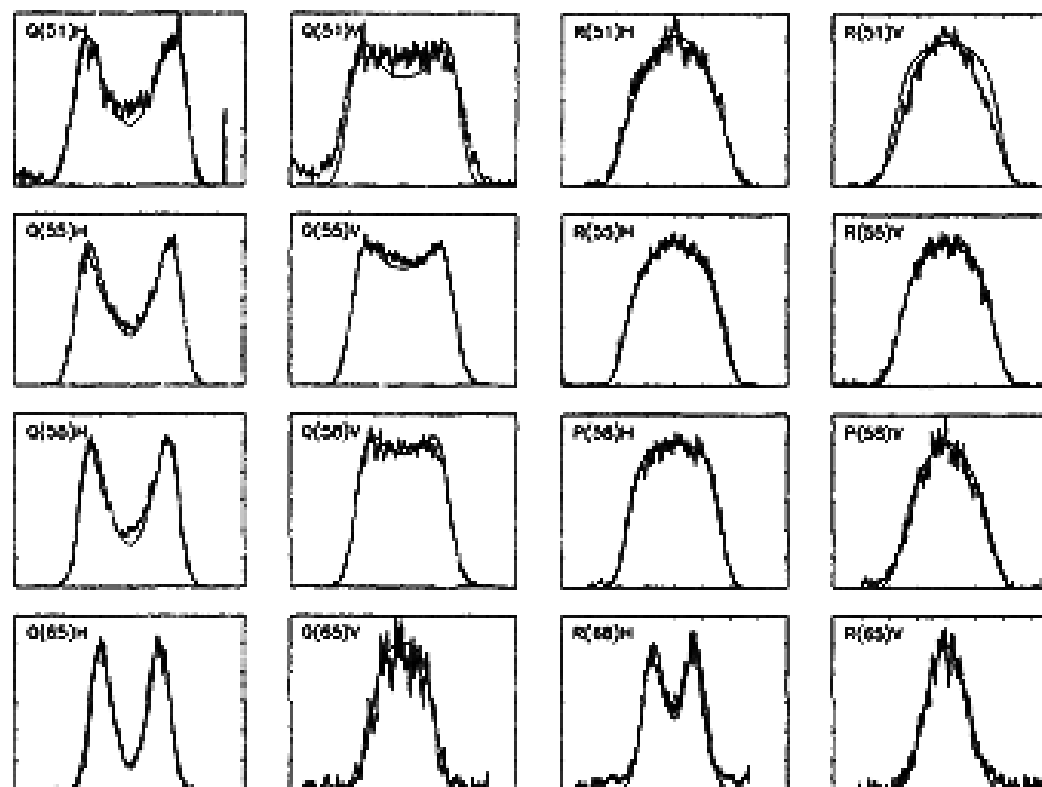


Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

La correlación $\mathbf{v}-\mathbf{J}$

Ejemplo. Fotodisociación OCS

Transición ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Delta$ (A' , A'')
 ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1A'$ $\mu \parallel$ plano OCS
 ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1A''$ $\mu \perp$ plano OCS

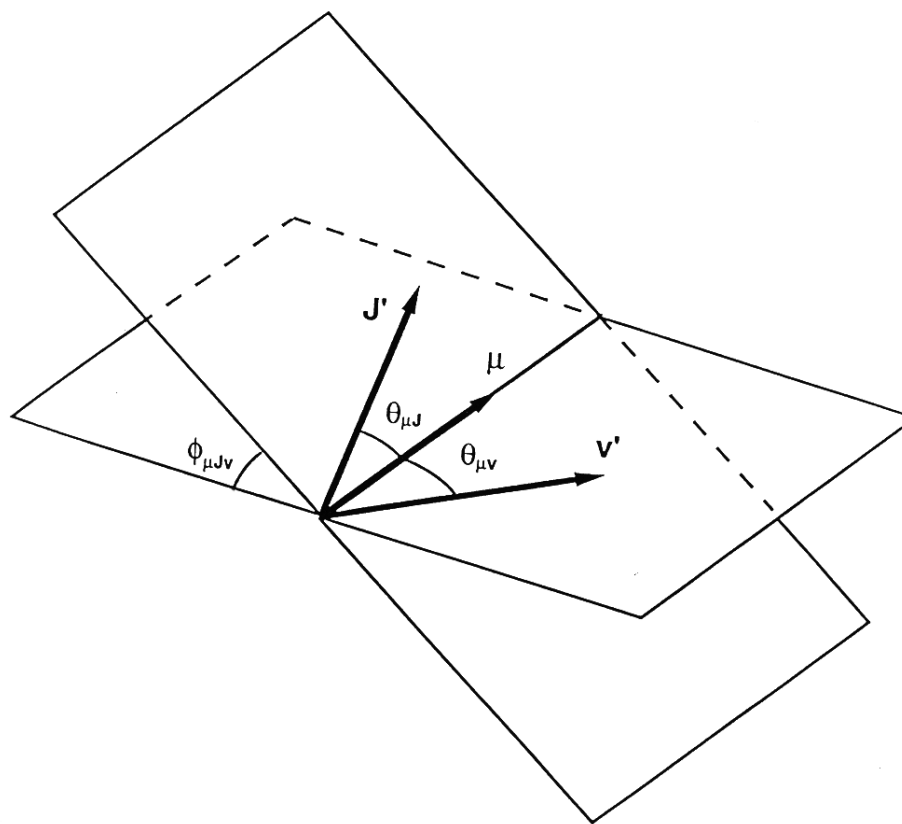


Perfiles Doppler de líneas Q(J), P(J), y R(J) representativas del CO formadas en la fotodisociación del OCS. H representa una geometría experimental con propagación colineal de los láseres y V una geometría experimental con propagación perpendicular de los mismos. En ambas geometrías los vectores de polarización son paralelos. Los perfiles son consistentes con $\mathbf{v} \perp \mathbf{J}$ y β depende de J.

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

La correlación μ - v - J

Correlacion μ - v - J



Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisiociación.

LIF sub-Doppler. Estereodinámica.

El Doppler completo

$$D(v_p) = \int_{v=|v_p|}^{\infty} \frac{1}{2v} \left[\sum_{l=0}^4 g_l(v) P_L \left(\frac{v_p}{v} \right) \right] dv$$

$$g_0(v) = b_0 f(v) + b_1 \underbrace{\beta_0^2(2,0;v)}_{\substack{\text{alineamiento} \\ \text{rotacional}}}$$

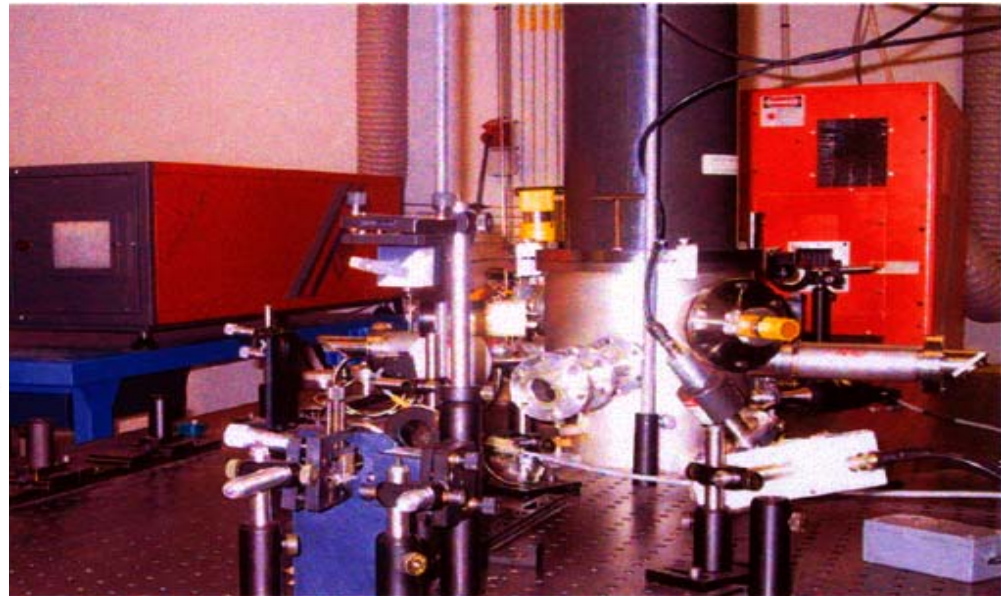
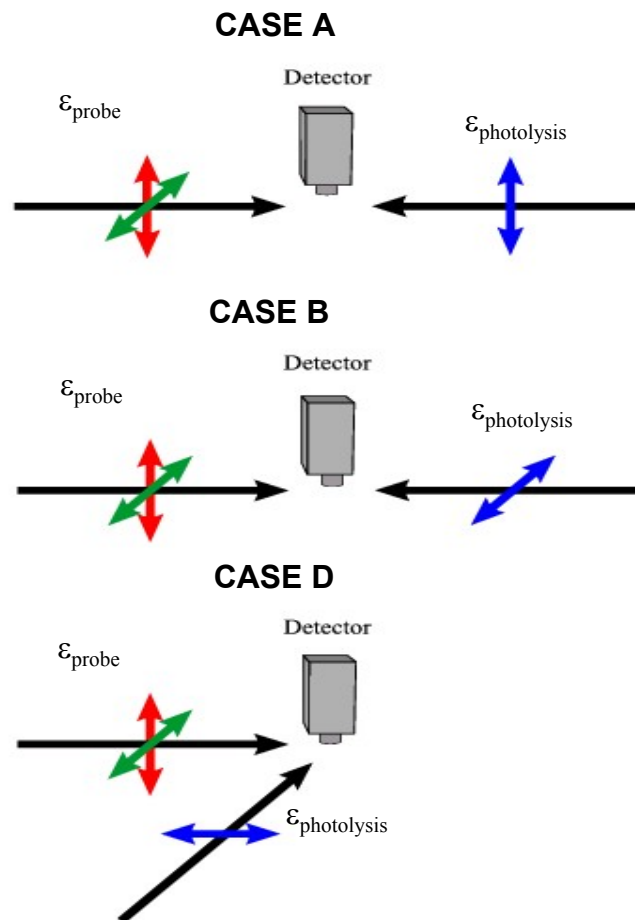
$$g_2(v) = b_2 \underbrace{\beta_0^2(2,0;v)}_{\substack{\text{anisotropia} \\ \text{traslacional}}} + b_3 \underbrace{\beta_0^0(2,2;v)}_{\substack{\text{correlación} \\ v-J'}} + b_4 \underbrace{\beta_0^2(2,2;v)}_{\substack{\text{correlación} \\ \mu-v-J'}}$$

$$g_4(v) = b_5 \underbrace{\beta_0^2(4,2;v)}_{\substack{\text{correlación} \\ \mu-v-J'}}$$

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

LIF sub-Doppler. Estereodinámica.

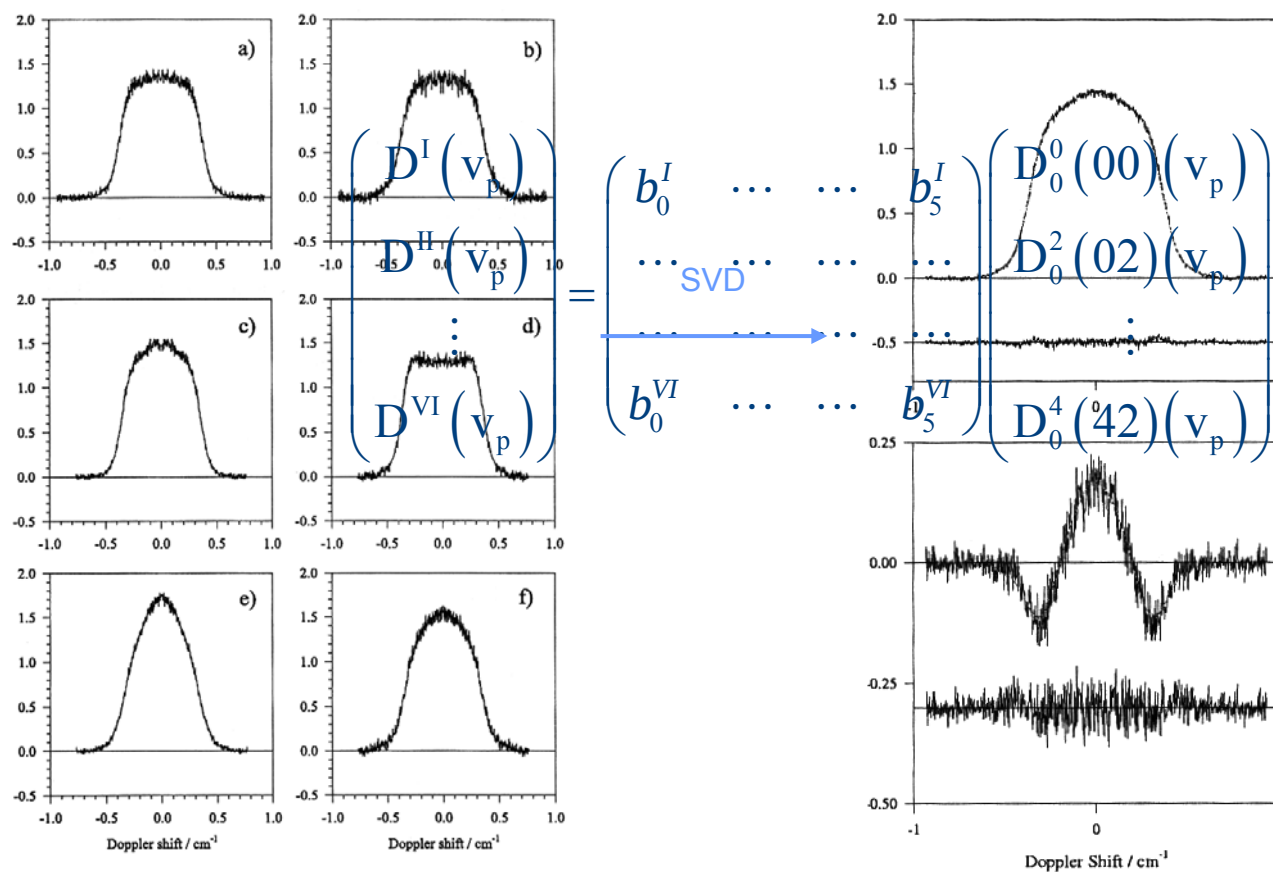
Geometrías experimentales



Fluorescencia inducida por láser (LIF)

Alta resolución. Estereodinámica.

¿Cómo aislar las distintas contribuciones al perfil Doppler?



Fluorescencia inducida por láser (LIF)

Alta resolución. Estereodinámica.

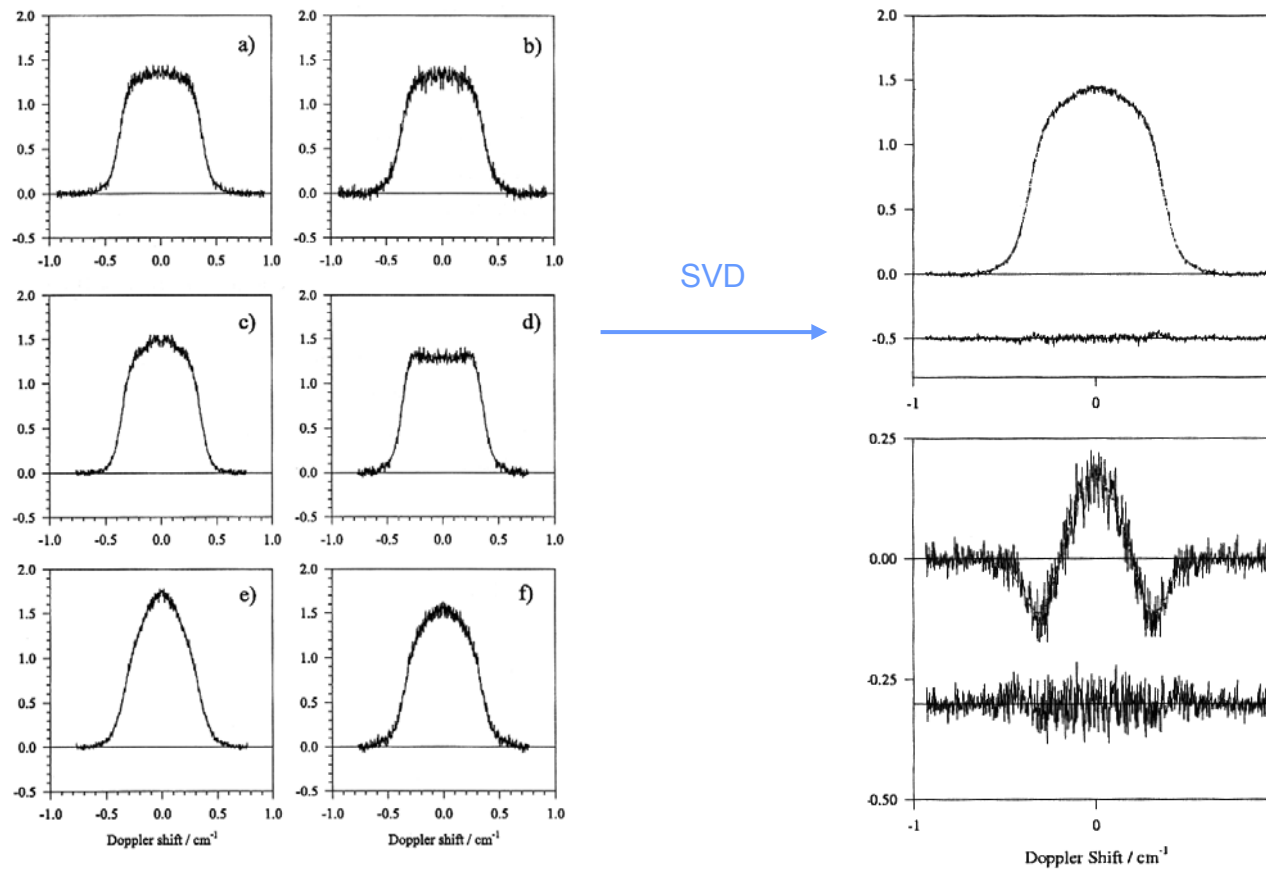
¿Cómo aislar las distintas contribuciones al perfil Doppler?

$$\begin{pmatrix} D^I(v_p) \\ D^{II}(v_p) \\ \vdots \\ D^{VI}(v_p) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_0^I & \dots & \dots & b_5^I \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ b_0^{VI} & \dots & \dots & b_5^{VI} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} D_0^0(00)(v_p) \\ D_0^2(02)(v_p) \\ \vdots \\ D_0^4(42)(v_p) \end{pmatrix}$$

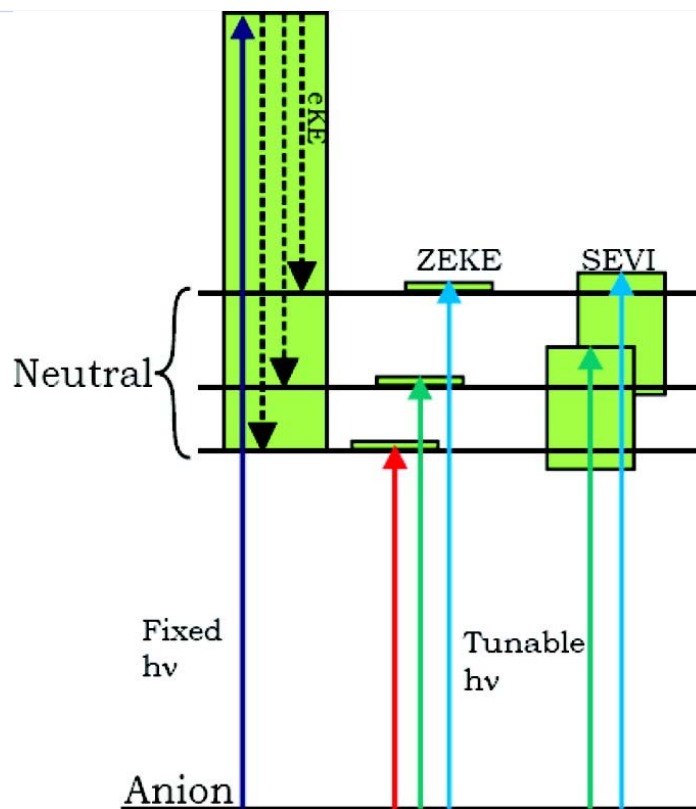
Fluorescencia inducida por láser (LIF)

Alta resolución. Estereodinámica.

¿Cómo aislar las distintas contribuciones al perfil Doppler?



Negative ion photodetachment



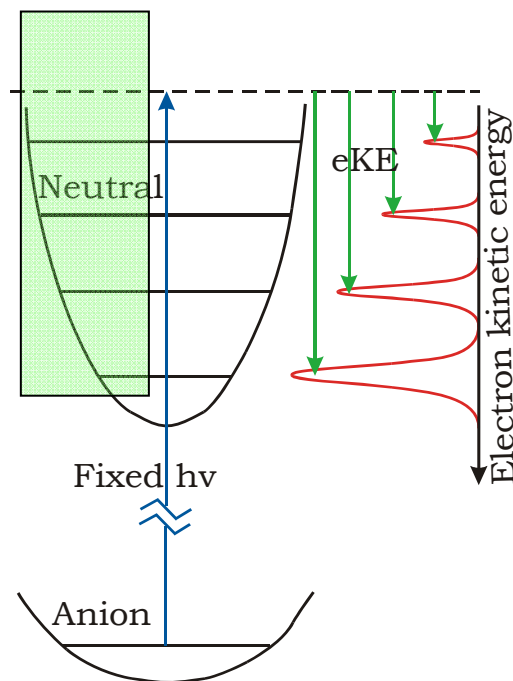
Comparison of anion photoelectron spectroscopy (left), zero electron kinetic energy (ZEKE) spectroscopy (center), and slow electron velocity-map imaging (SEVI, right).

Daniel M. Neumark; *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 13287-13301.
DOI: 10.1021/jp807182q

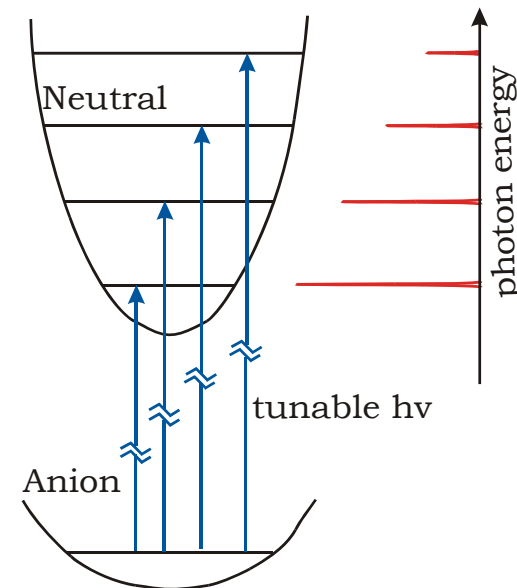
Negative ion photodetachment

Photoelectron Spectroscopy (PES)

Zero Kinetic energy electron (ZEKE)



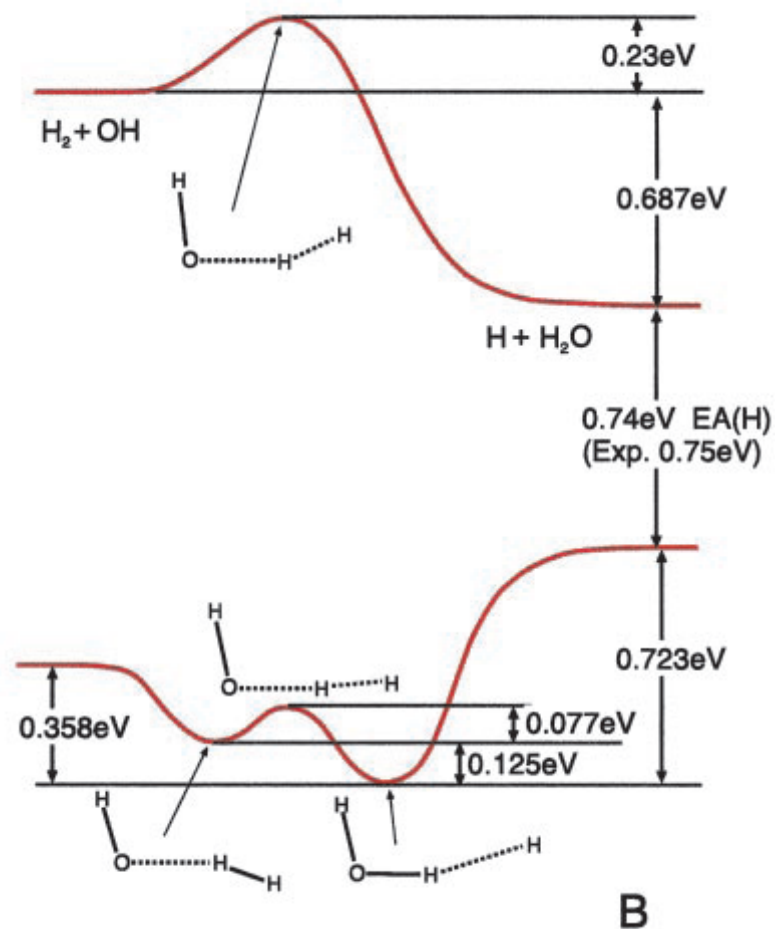
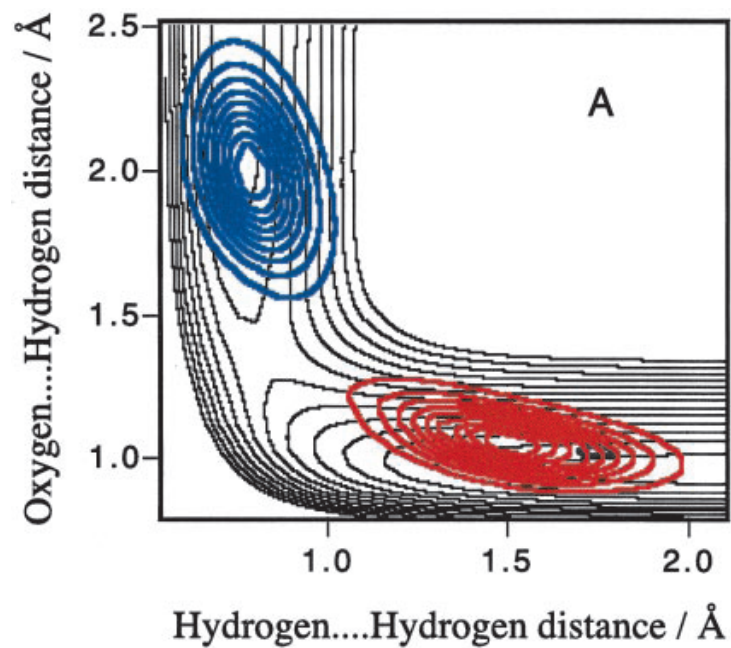
$\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ maximum resolution



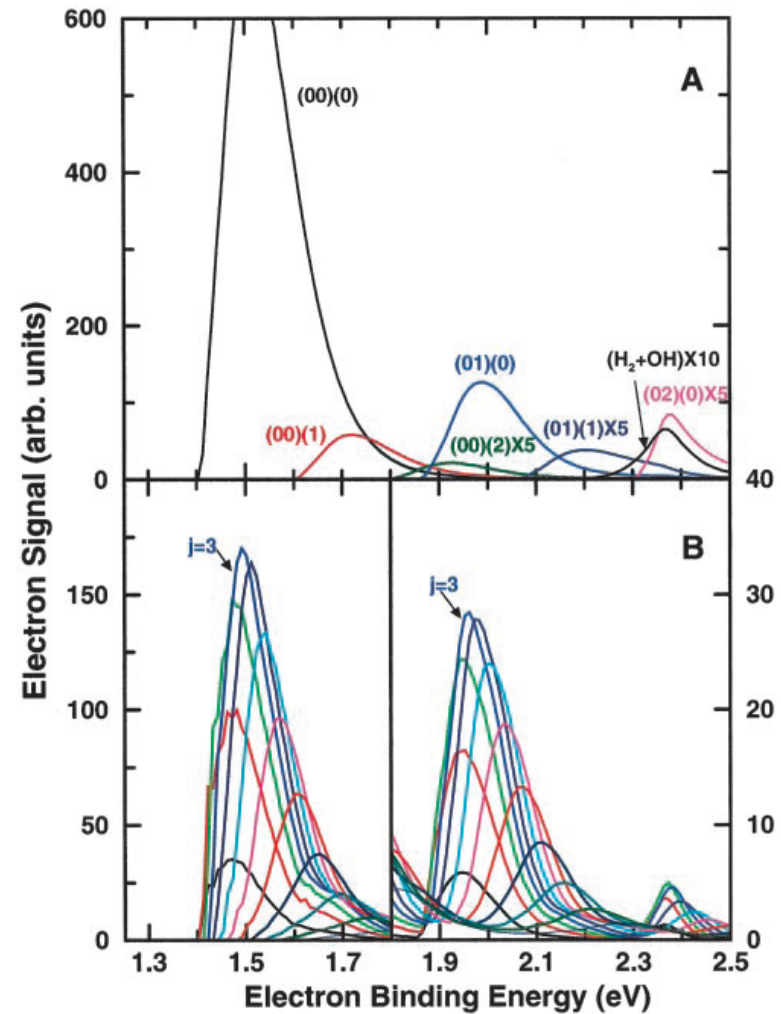
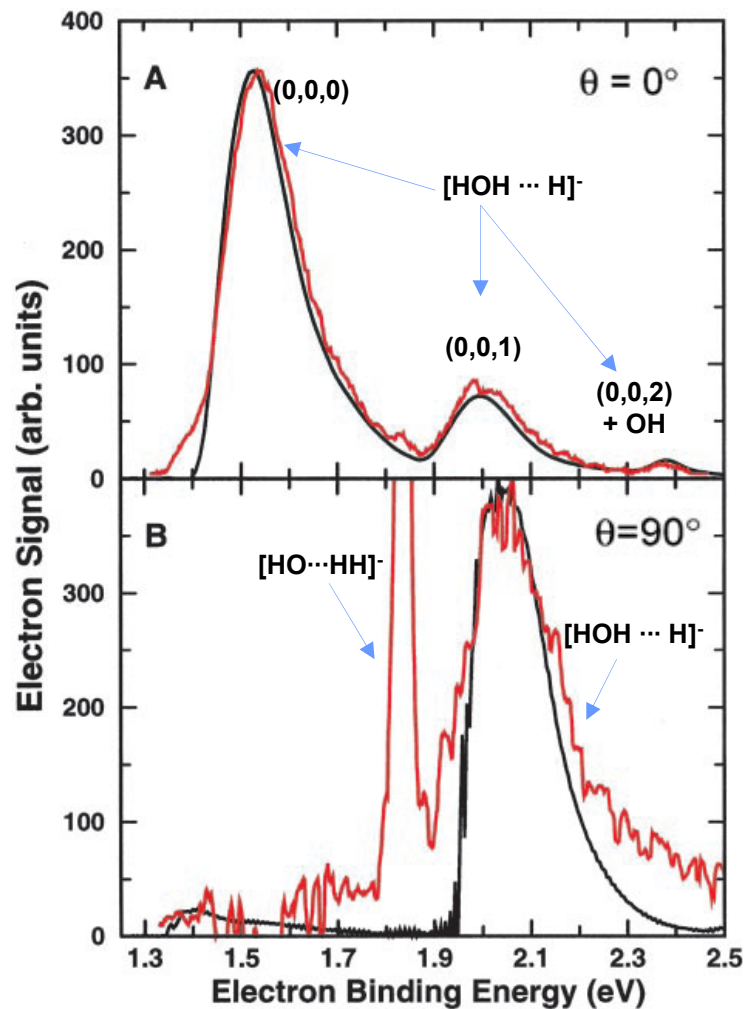
$< 1 \text{ cm}^{-1}$ resolution

Limited to s-wave scatterers

Negative ion photodetachment



Negative ion photodetachment



BIBLIOGRAFÍA.

Básica.

A. J. Alexander and R. N. Zare , Anatomy of Elementary Chemical Reactions, *Journal of Chemical Education*, 75, 1105 –1118, 1998

A. González Ureña, *Cinética Química*, Síntesis, Madrid, 2001

J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics* 2nd ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 1999.

H. H. Telle, A. González Ureña, R. J. Donovan, *Laser Chemistry. Spectroscopy, Dynamics and Applications.*, Wiley, Chichester, 2007

Intermedia.

P. L. Houston, Correlated Photochemistry: The Legacy of Johann Christian Doppler, *Acc. Chem. Res.*, 1989, 22, 309-314

R. D. Levine and R. B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*, Oxford, Oxford University Press, 1987.

R. D. Levine, *Molecular Reaction Dynamics*, Cambridge, Cambridge University Press, 2005

BIBLIOGRAFÍA.

Avanzadas.

Libros.

R. Schinke, Photodissociation Dynamics, Cambridge, Cambridge University Press, 1993. –teoría-

B. J. Whitaker, *Imaging in Molecular Dynamics. Technology and Applications*, Cambridge, Cambridge University Press, 2003

K. P. Liu and A. Wagner eds., *The Chemical Dynamics and Kinetics of Small Radicals* (2 vols.), World Scientific, Singapore, 1995.

X. Yang and K. Liu eds., *Modern Trends in Chemical Reaction Dynamics : Experiment and Theory*, Singapore, World Scientific, 2004.

Artículos.

A. J. Alexander, M. Brouard, K. S. Kalogerakis and J. P. Simons, Chemistry with a sense of direction—the stereodynamics of bimolecular reactions, *Chemical Society Reviews*, 1998, 27, 405-415

L. J. Butler y D. M. Neumark , Photodissociation Dynamics, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 12801-12816

F. F. Crim, Bond-Selected Chemistry: Vibrational State Control of Photodissociation and Bimolecular Reaction, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 12725-12734

H. Sato, Photodissociation of Simple Molecules in the Gas Phase, *Chem. Rev.*, 2001, 101, 2687-2725

M. Brouard, P. O’Keeffe, C. Wallance, Product State Resolved of Elementary Reactions, *J. Phys. Chem. A*, 2002, 106, 3629 -3641

M. D. Wheeler, S. M. Newman, A. J. Orr-Ewing, Cavity Ring Down Spectroscopy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1988, 94, 337-351

M. N. R. Ashfold et al., Imaging the dynamics of gas phase reactions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, 8, 26–53

BIBLIOGRAFÍA.

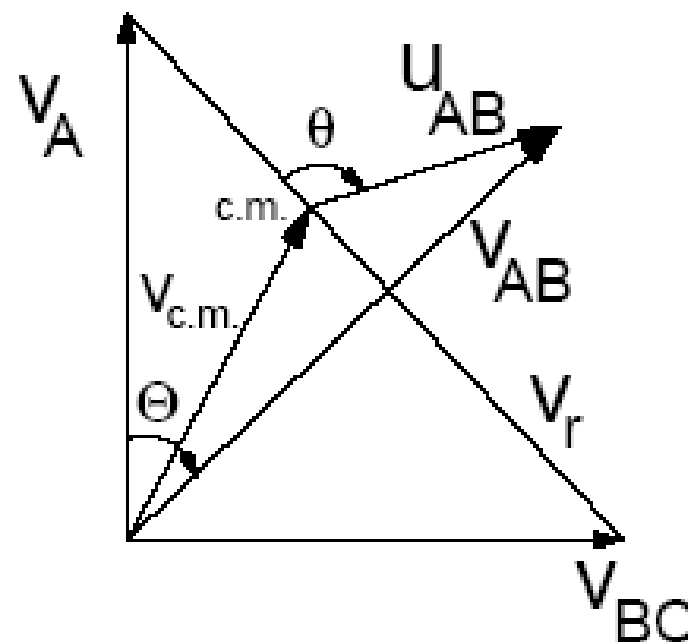
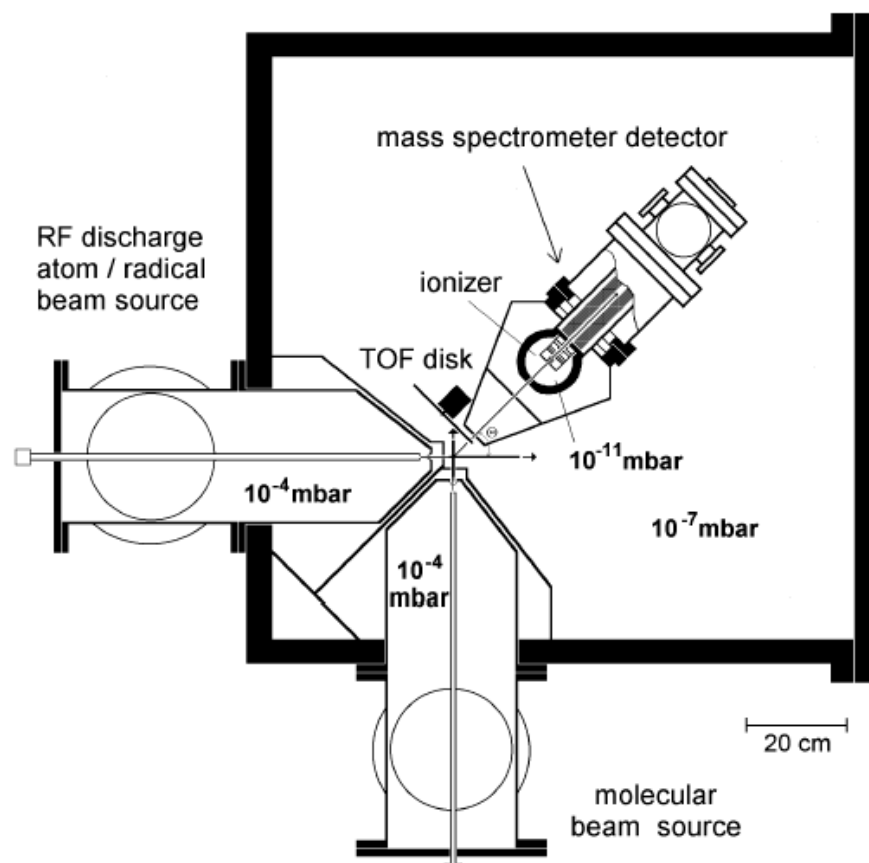
Artículos (cont).

Arthur G. Suits, *Roaming Atoms and Radicals: A New Mechanism in Molecular Dissociation*, Acc. Chem. Res. 2008,41, 873-881

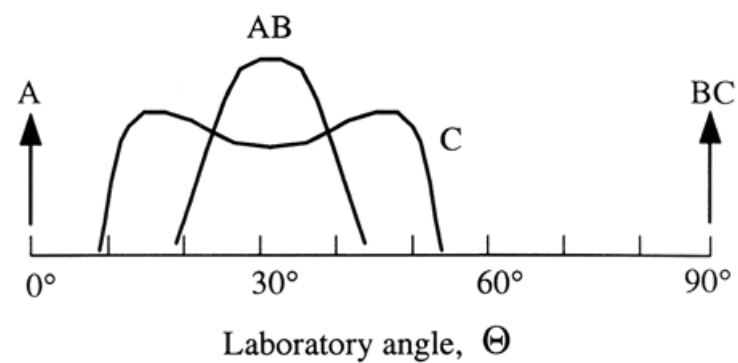
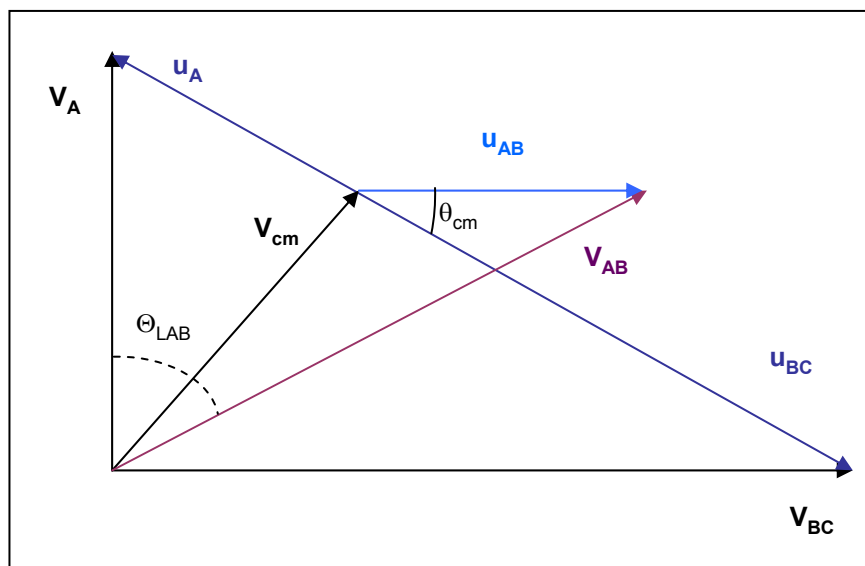
J. J. Scherer, J. B. Paul, A. O'Keefe, and R. J. Saykally, *Cavity Ringdown Laser Absorption Spectroscopy: History, Development, and Application to Pulsed Molecular Beams*, Chem. Rev., 1997, 97, 25-52

Dinámica de reacciones
bimoleculares.
Principios.

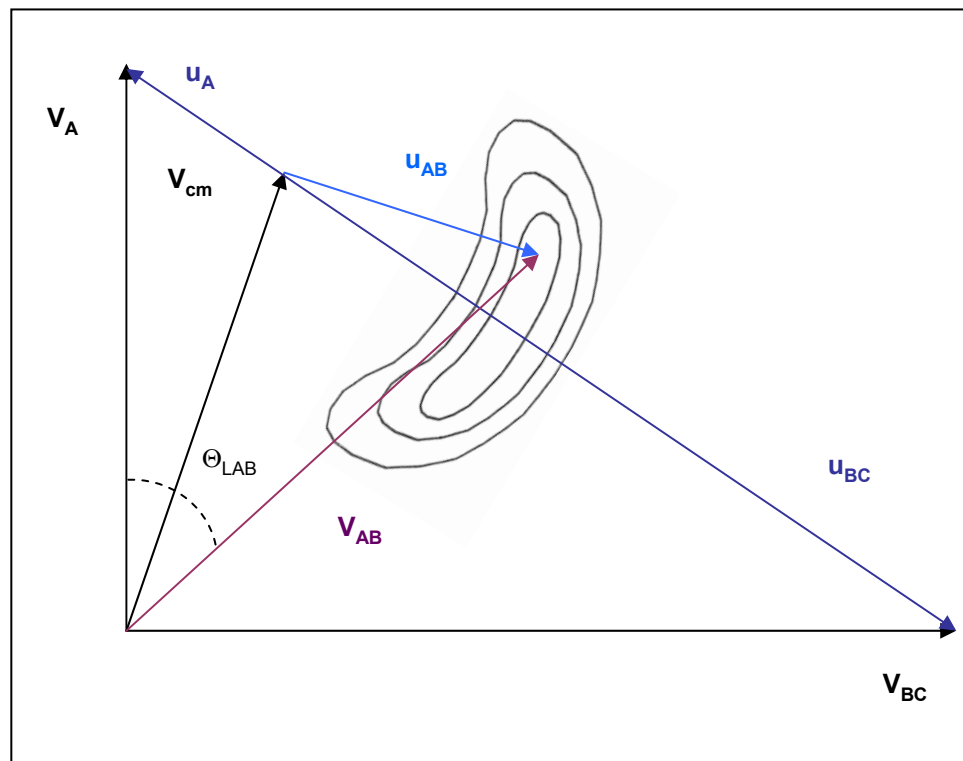
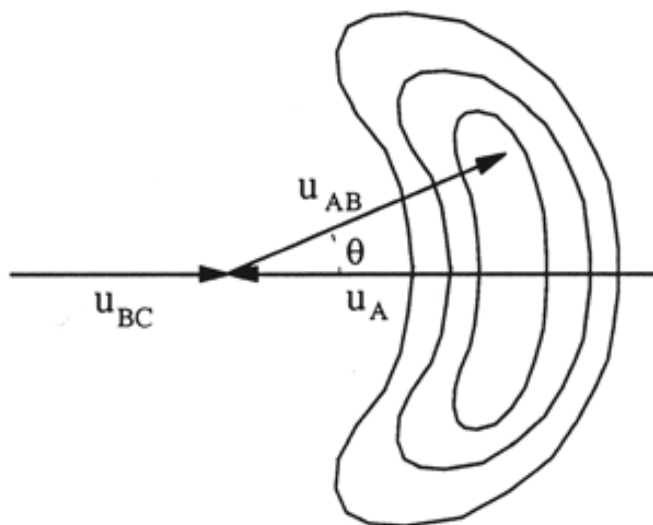
Experimentos de haces moleculares: medida de la distribución de energía en productos y la distribución angular



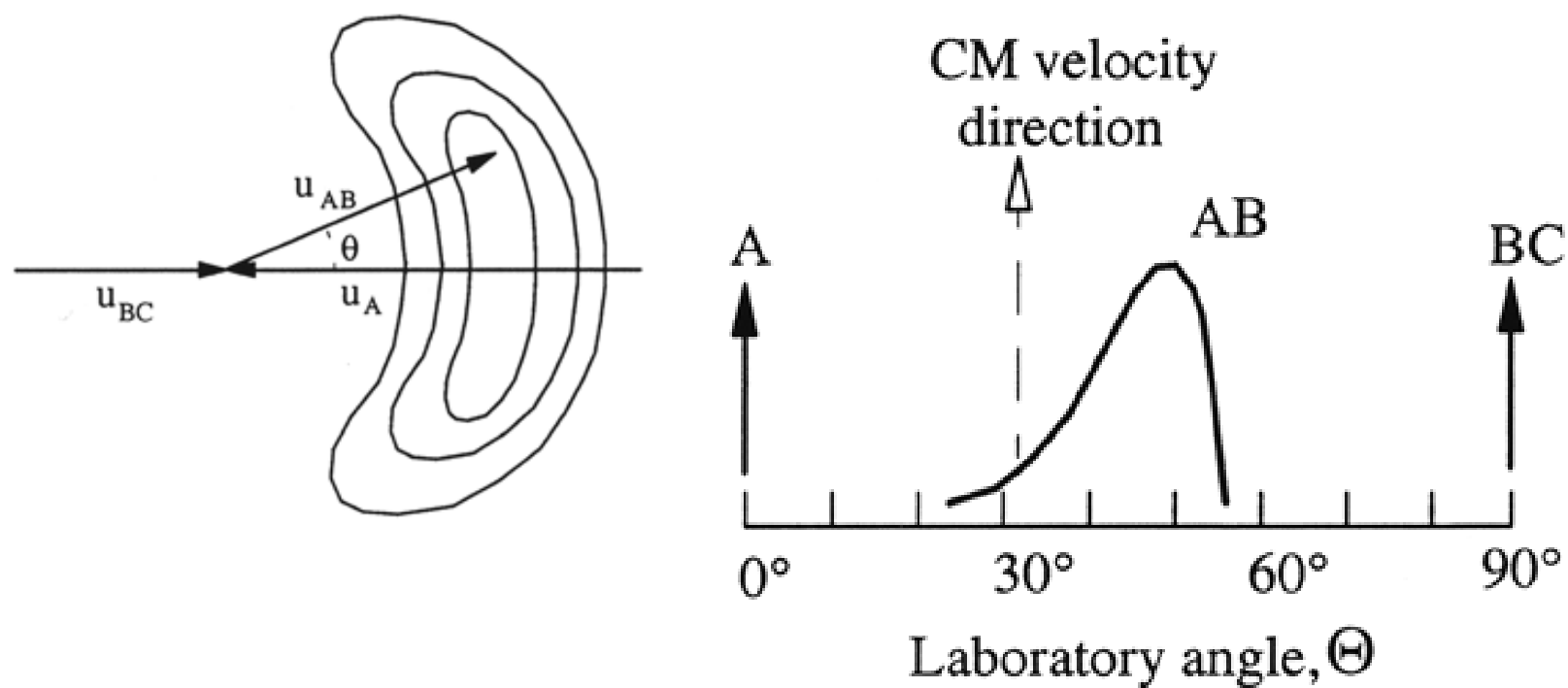
Experimentos de haces moleculares: medida de la distribución de energía en productos y la distribución angular



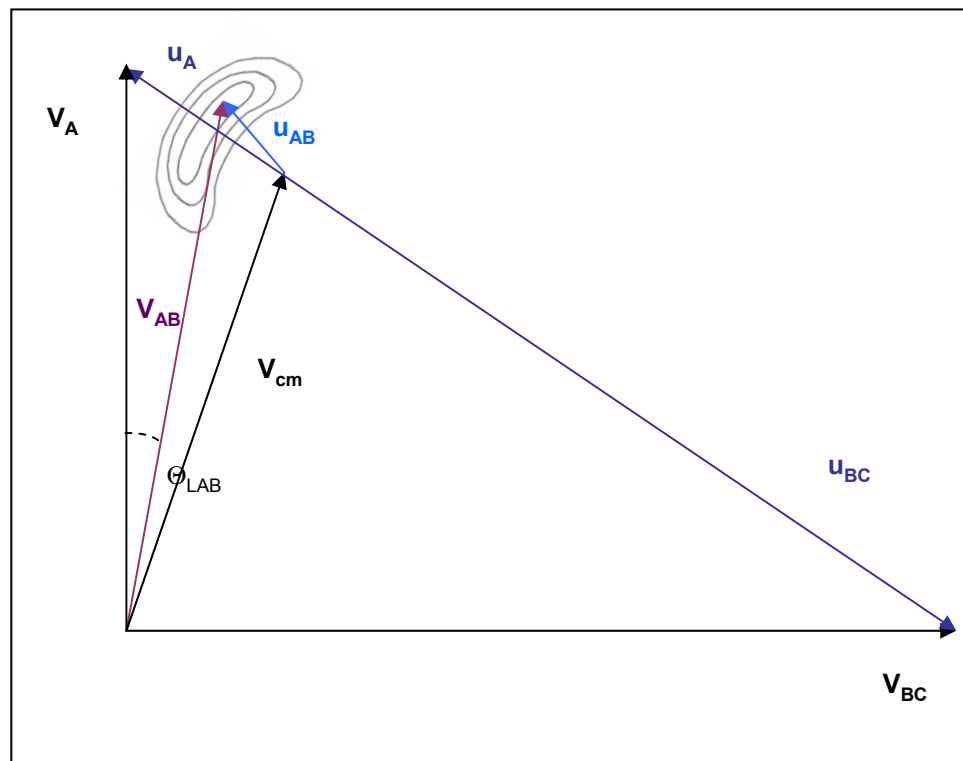
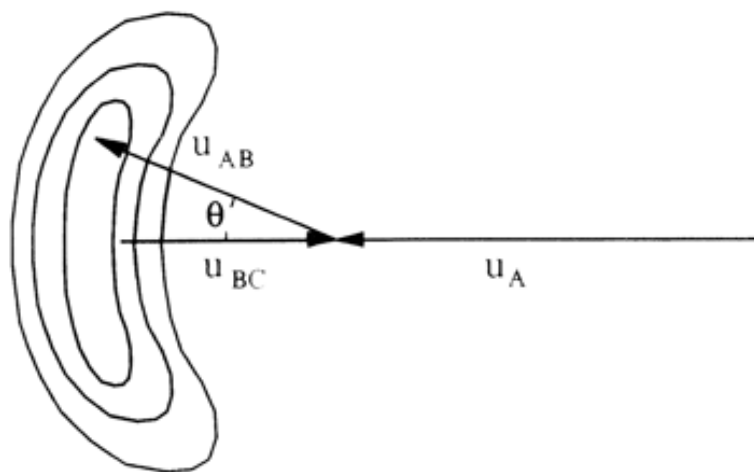
Experimentos de haces moleculares: medida de la distribución de energía en productos y la distribución angular



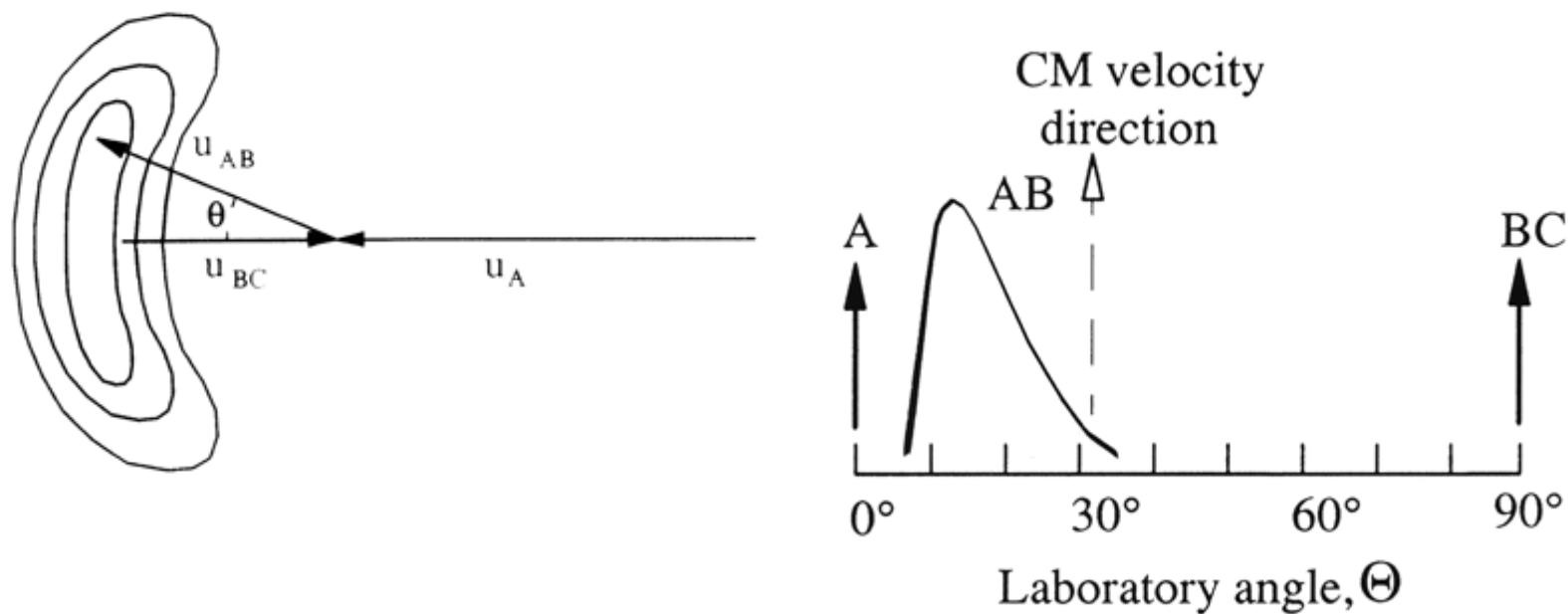
Experimentos de haces moleculares: medida de la distribución de energía en productos y la distribución angular



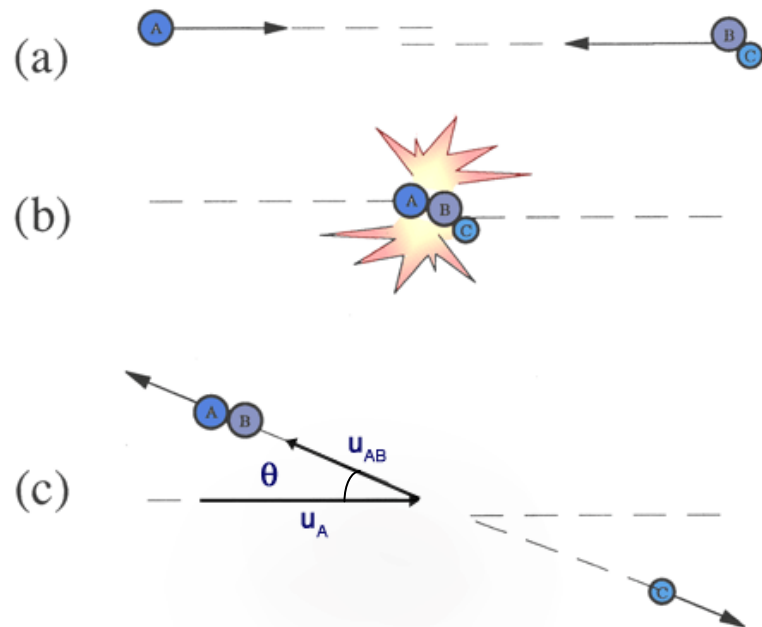
Experimentos de haces moleculares: medida de la distribución de energía en productos y la distribución angular



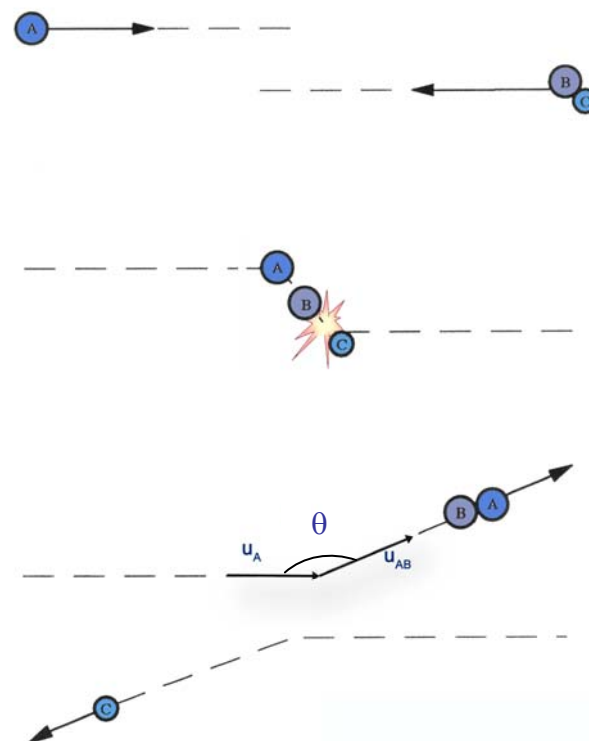
Experimentos de haces moleculares: medida de la distribución de energía en productos y la distribución angular



Experimentos de haces moleculares: medida de la distribución de energía en productos y la distribución angular

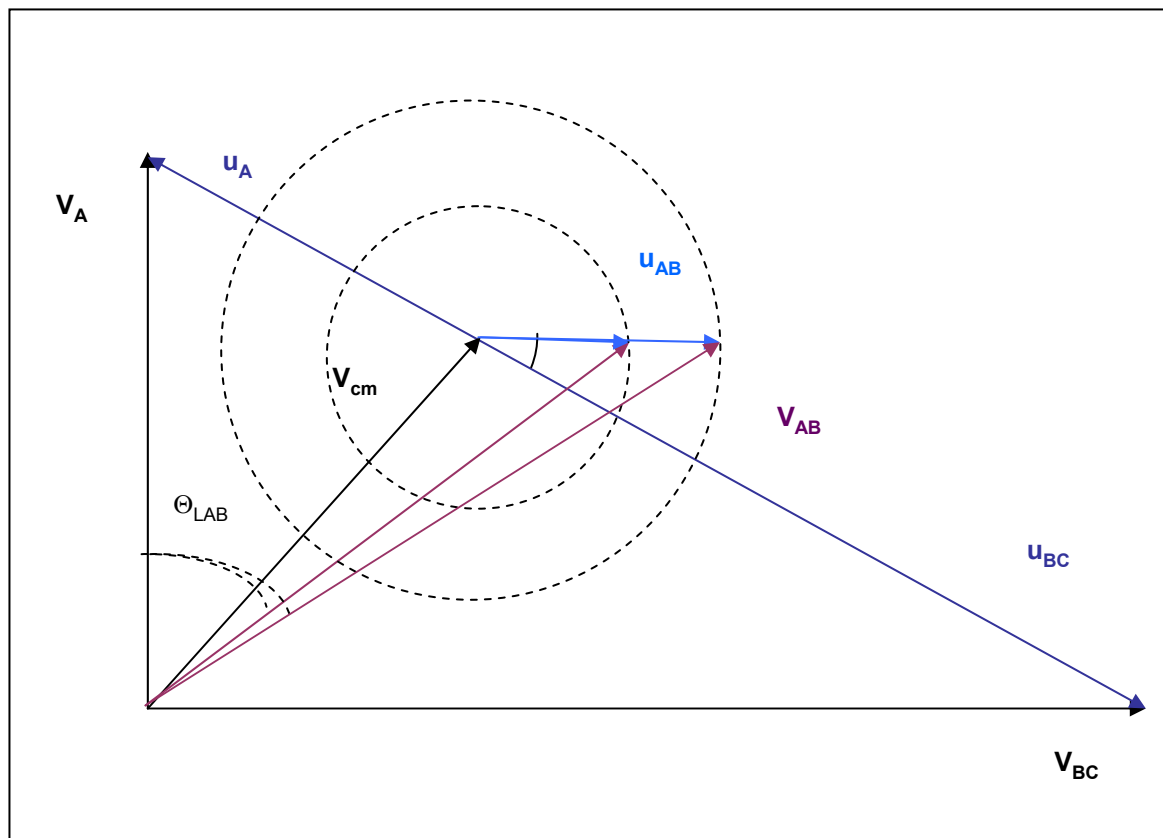


mecanismo de rebote



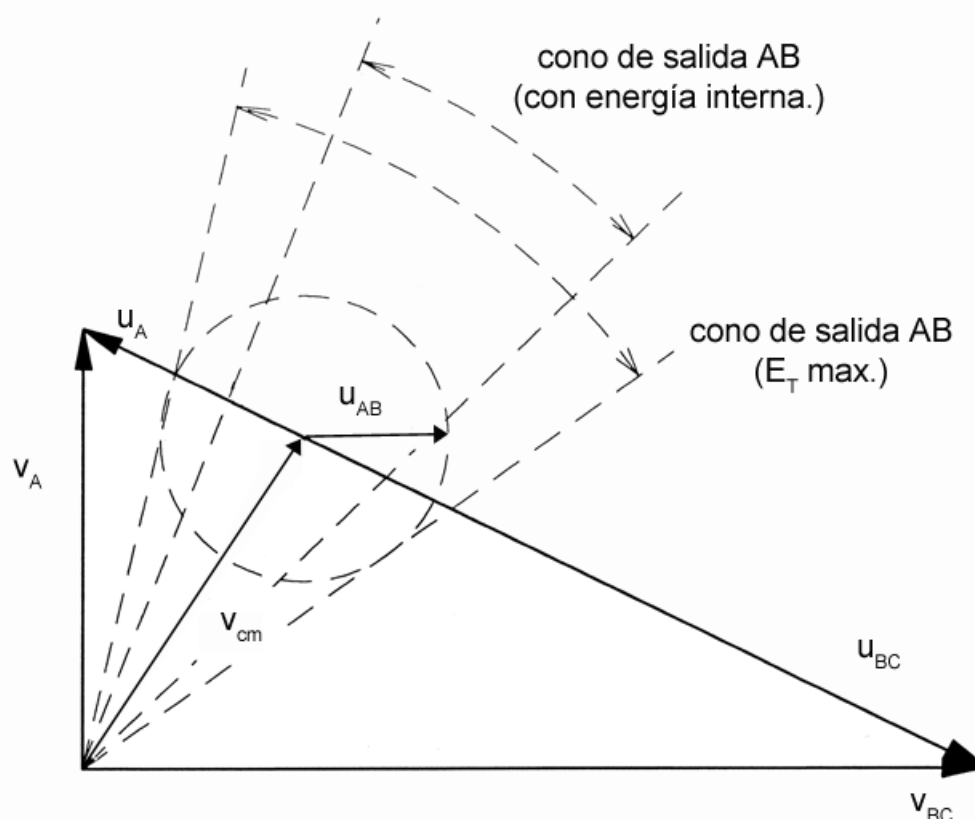
mecanismo de arranque

Experimentos de haces moleculares: medida de la distribución de energía en productos y la distribución angular

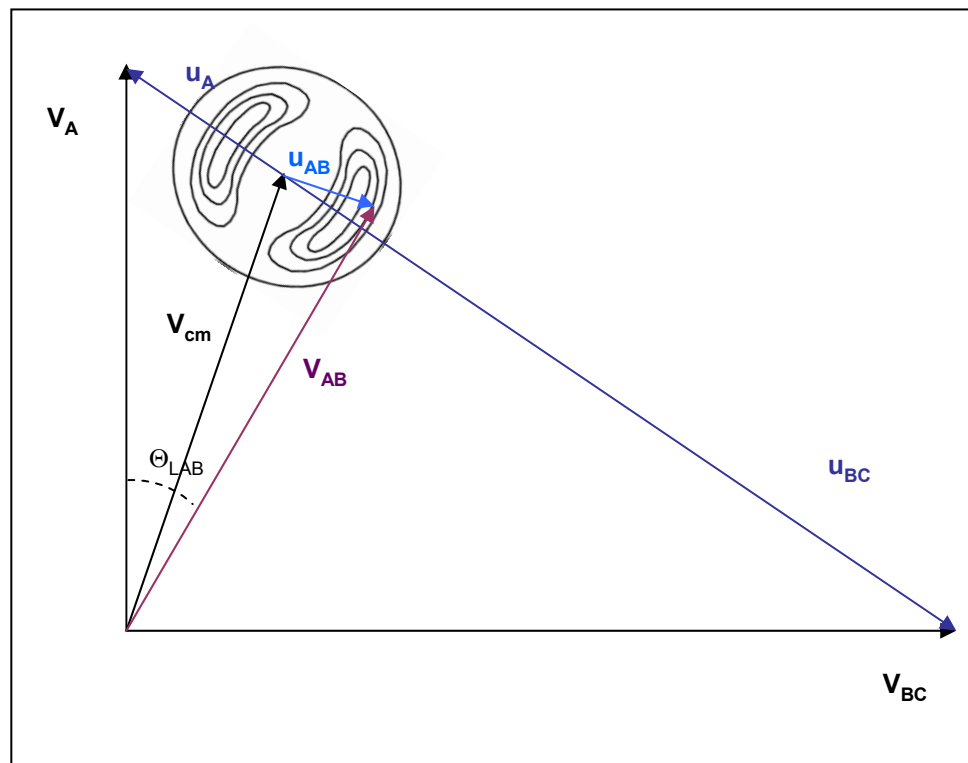
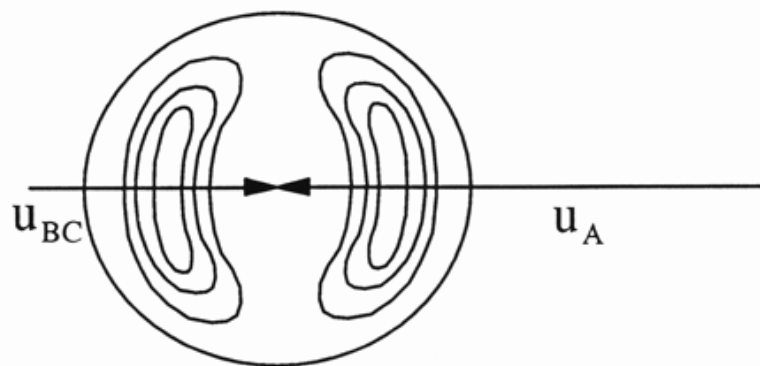


mecanismo de stripping

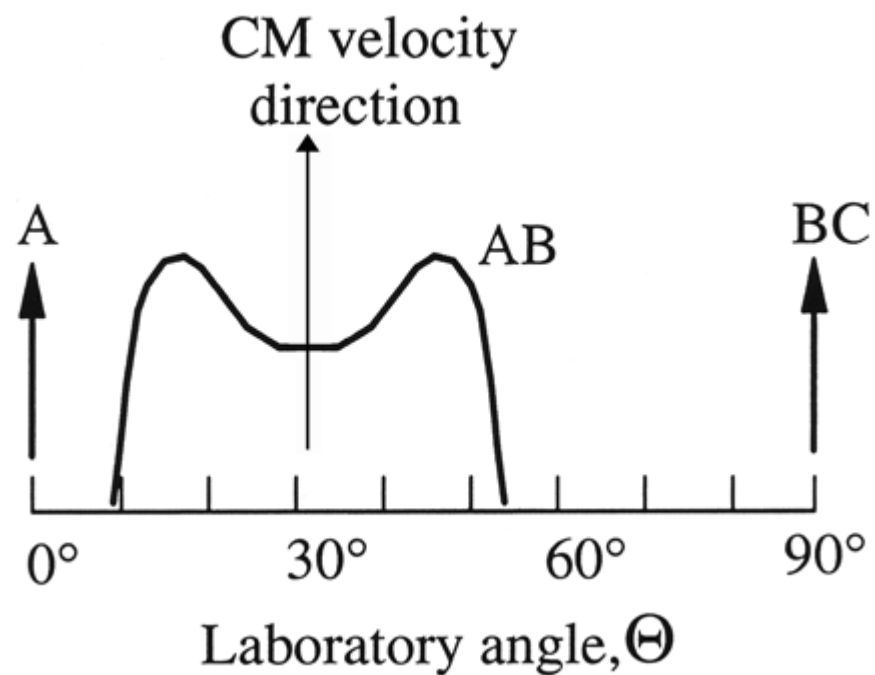
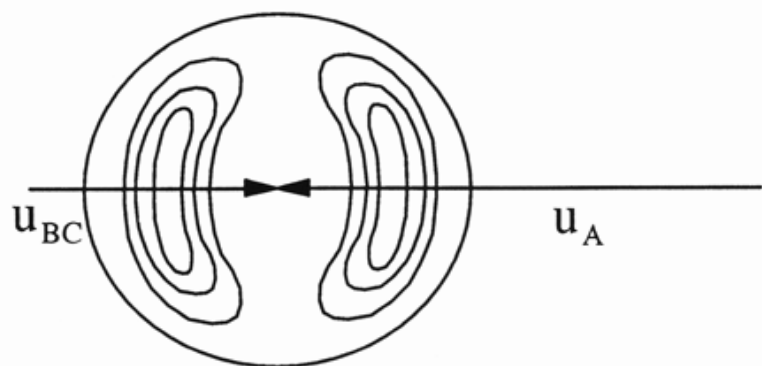
Experimentos de haces moleculares: medida de la distribución de energía en productos y la distribución angular



Experimentos de haces moleculares: medida de la distribución de energía en productos y la distribución angular



Experimentos de haces moleculares: medida de la distribución de energía en productos y la distribución angular



Dinámica de reacciones bimoleculares.

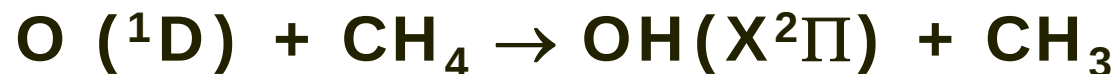
Reacciones bimoleculares fotoiniciadas.
PHOTOLOC.

Introducción

Reactions of atomic oxygen in its first excited state $O(^1D)$ with hydrocarbons play an important role in atmospheric chemistry.

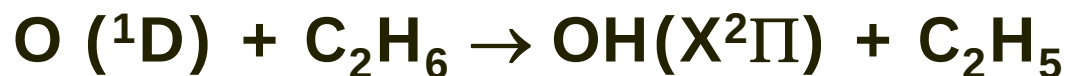
The reactivity of $O(^1D)$ with saturated hydrocarbons (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8) is conditioned by the presence of a highly stable alcohol intermediate (CH_3OH , C_2H_5OH , C_3H_7OH) on the ground potential energy surface. Thus, the main reaction mechanism is the insertion of the attacking $O(^1D)$ in a C-H bond, forming R-OH, which later fragments to yield products. Is there a contribution of direct abstraction-like mechanisms?

Introducción



$$\Delta H^0_{298 \text{ K}} = -43.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

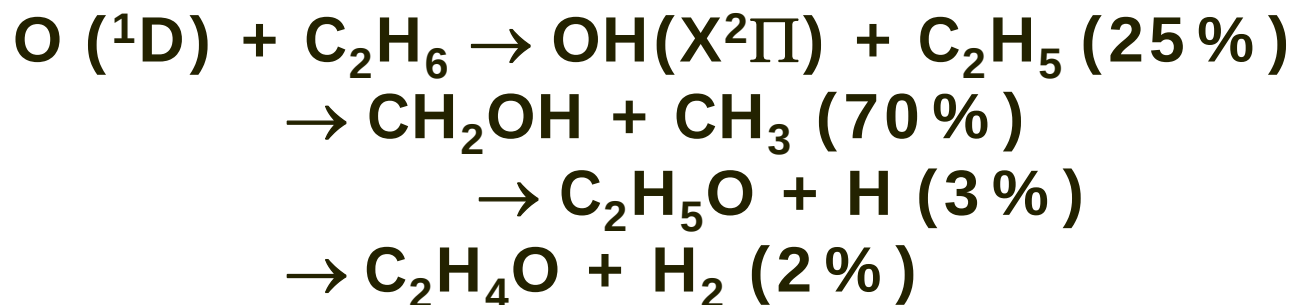
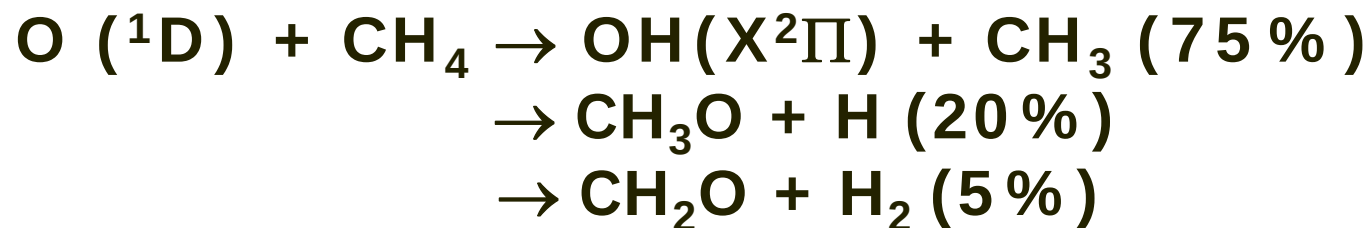
$$\langle E_{\text{col}} \rangle = 0.40 \text{ eV}$$



$$\Delta H^0_{298 \text{ K}} = -49.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\langle E_{\text{col}} \rangle = 0.52 \text{ eV}$$

Introducción

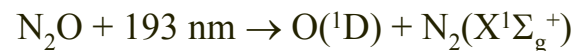


Experimental

- The experiments developed in this study were performed using laser induced fluorescence (LIF) technique to detect the products of laser photoinitiated bimolecular reactions.

In our application, this means:

- Laser photolysis of the precursor molecule :



- A short delay time of ≈ 200 ns between photolysis and probe lasers. During this period of time the bimolecular reaction proceeds.
- Detection of the $\text{OH}(\text{X}^2\Pi)$ products by means of 'low resolution' LIF and Doppler resolved LIF techniques.

Experimental

- During a typical experiment, a 1:1 mixture of N_2O (Praxair 99.998%) and C_2H_6 (Praxair 99.95%) / CH_4 (Praxair 99.995%) was flowed continuously through a stainless steel reaction chamber at a total pressure of 100 mTorr.
- The output of an ArF excimer laser (Lambda Physik Compex 100), linearly polarized with a MgF_2 Rochon polarizer, was used to photolysed the precursor molecule (N_2O).
- After a short delay time (100 - 200 ns), controlled by a digital delay generator (SRS DG535), the output of a narrow band tunable dye laser (Lambda Physik Scanmate), pumped by a XeCl excimer laser (Compex 200), probed the $\text{OH}(\text{X}^2\Pi, v'', N'', \Omega'', \Lambda'')$ fragments via the $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+ \leftarrow \text{X}^2\Pi)$ transition. The induced fluorescence emission was collected perpendicularly to the beams propagation directions by a $f=75$ mm quartz lense, spectrally selected with several filters (UG11 & 'solar-blind') and detected with a high gain fast photomultiplier tube (Hamamatsu R1398). The PMT signal was processed by two gated boxcar integrators (SRS SR 250), providing both LIF and pump laser intensity signals. The probe laser intensity was monitored with a photodiode, which signal was sent to a third gated boxcar integrator. The boxcars outputs were digitised by a computer interface (SRS SR 245) and transferred to a PC.

Experimental

➤ 'Low resolution' LIF experiments:

- Excitation spectra of the (0,3) and (1,4) vibrational bands.
- Scan conditions: ~2nm scans; 3 repetitions/scan; $\Delta\lambda=0.001\text{nm}$; 17 laser shots /point
- Rovibrational distributions for OH ($v''=3,4$)
- Surprisal analysis of the rotational distributions: components of the rotational distributions

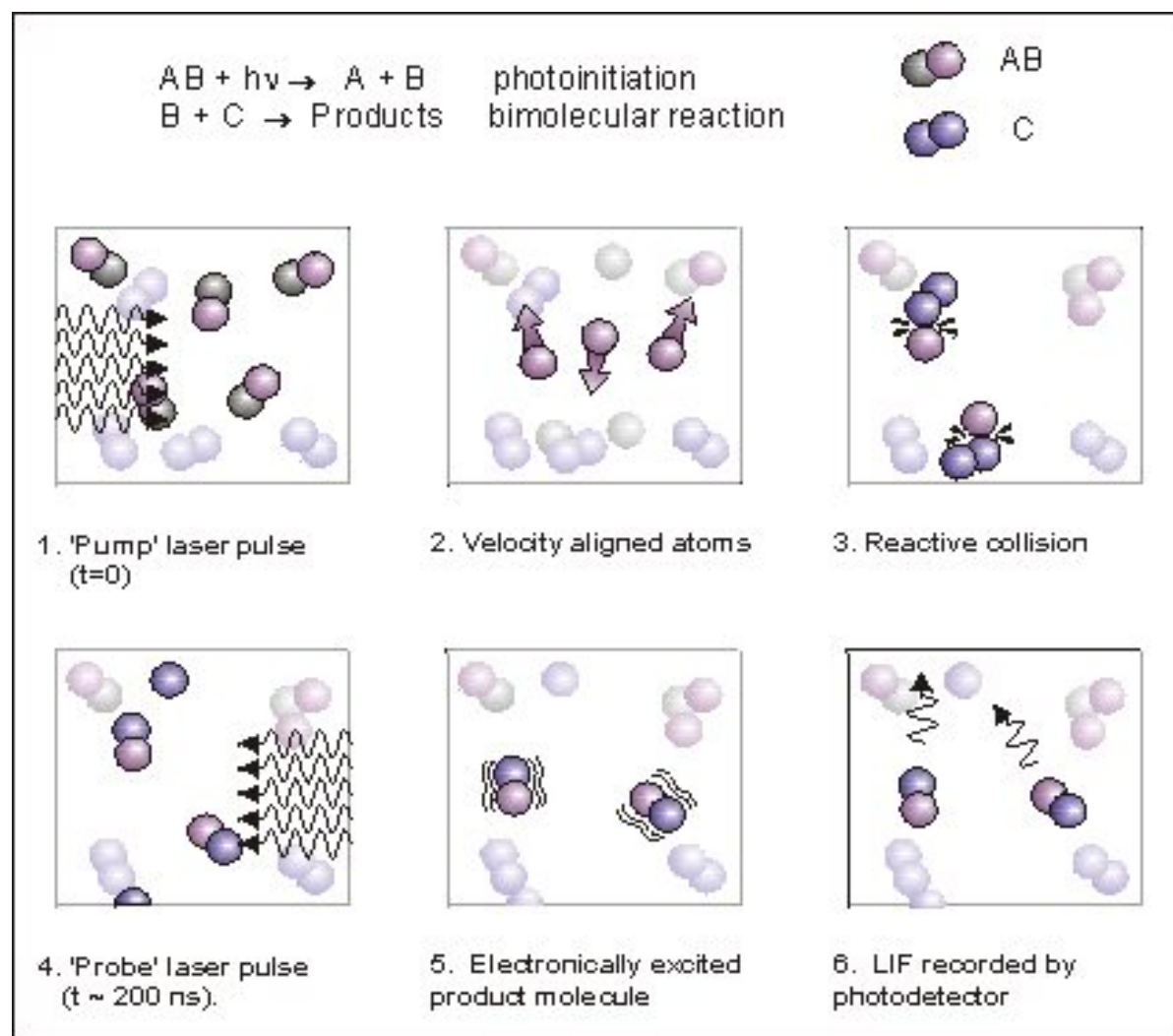
➤ Doppler resolved LIF experiments :

- Doppler resolved line profiles for OH ($v''=4$, $N''<8$).
- 15-25 profiles for each Docker geometry ; 300 points/ cm^{-1} ; 37 laser shots / point
- Inversion of Doppler profiles using bipolar harmonic expansion methodology¹
- **DCS** and **P(f_T)** for each N'' studied.

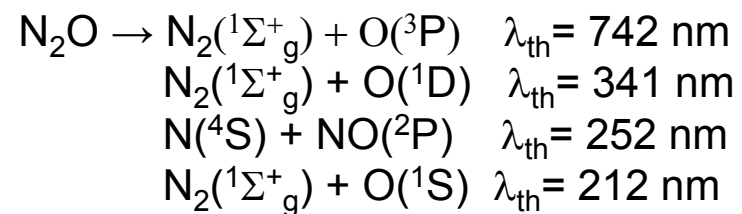
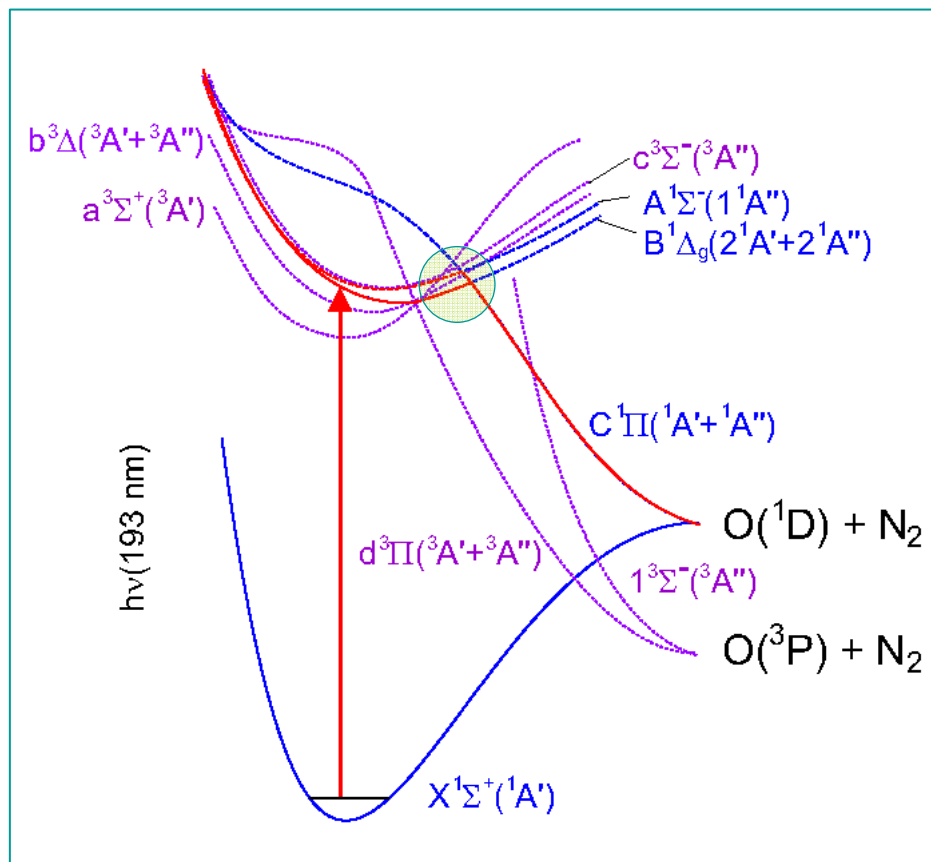
➤ QCT calculations:

- Analytical pseudotriatomic PES2^[9] fit for the 1^1A ground surface of the O (^1D) + CH₄ reaction. In the QCT study of the O (^1D) + C₂H₆ reaction, the ethyl group was treated as a pseudoatom of 29 amu.
- $E_{\text{coll}} = 0.403$ and 0.518 eV for reactions (1) and (2) respectively, which correspond to the average experimental collision energy.
- H-CH₃ rovibrational distribution sampled from a Maxwell-Boltzmann distribution at 298K
- Integration step of $0.25\text{E-}16$ s
- Total number of trajectories of 9.4 M, from which 2.1 M were reactive for reaction (1).
- This method does not include orbital ($L=1$) nor spin ($S=1$) electronic angular momenta; assumption of N'' equals to $J''+1$ (J'' given by QCT calculations).

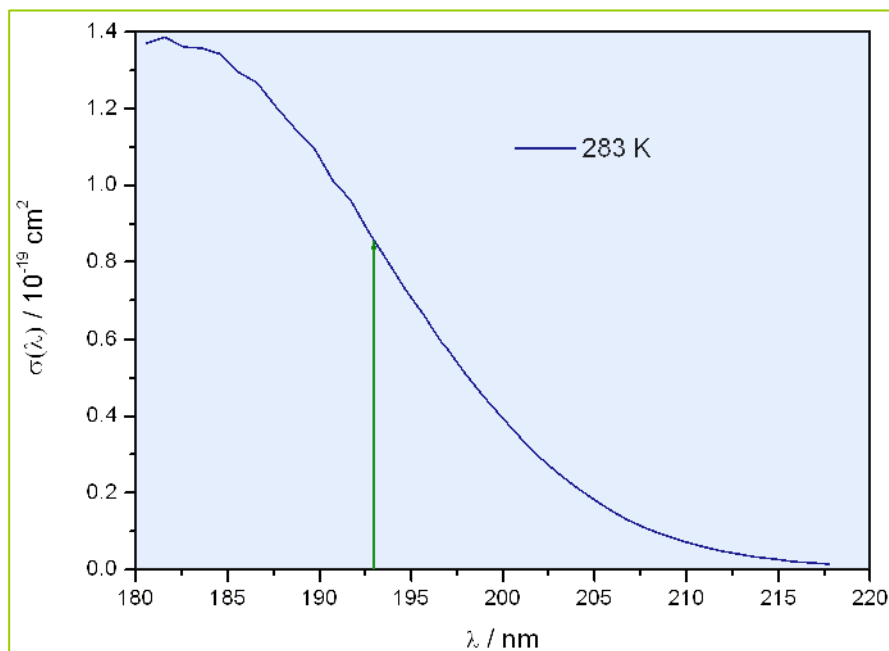
Experimental



Fotodisociación N₂O



$$\begin{array}{ll} \phi(\text{O}(^1\text{D})) & \geq 0,90 \\ \phi(\text{O}(^1\text{S})) & \sim 0,05 \\ \phi(\text{O}(^3\text{P})) & \sim 0,02 \\ \phi(\text{N}(^4\text{S})) & < 0,02 \end{array}$$



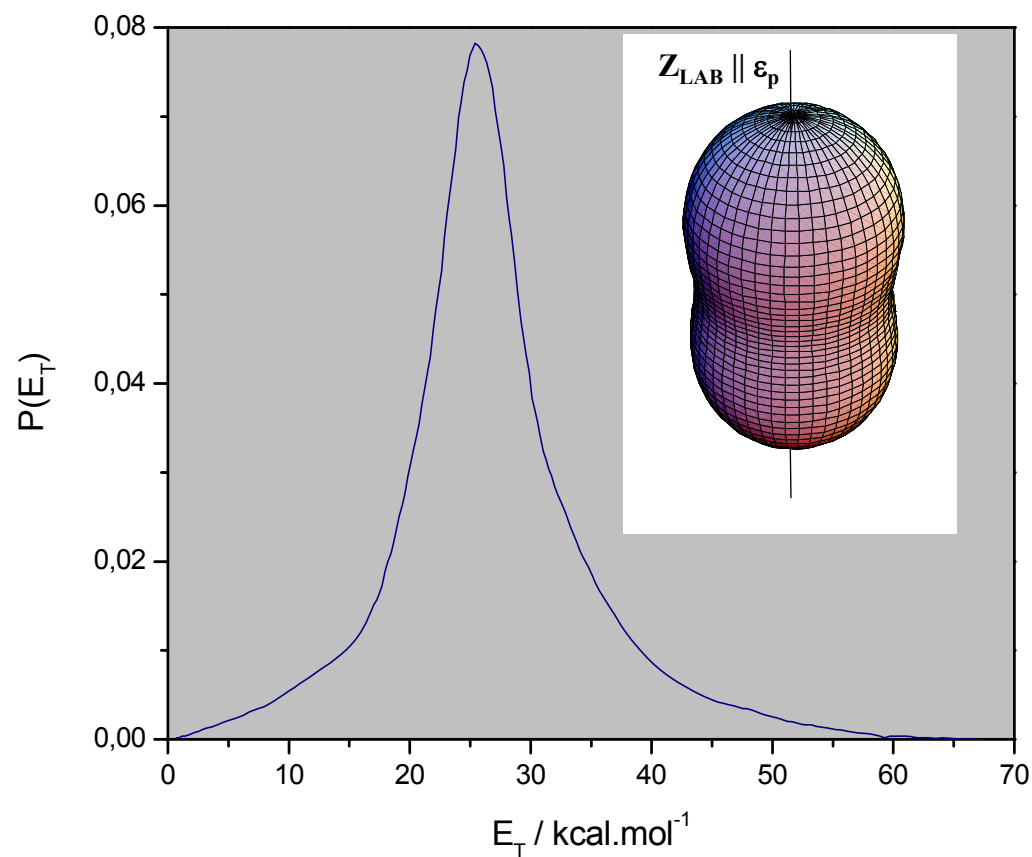
$$\sigma(193.3 \text{ nm}) = 0,84 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$$

$T = 283 \text{ K}$

P. von Hessberg et al.,
Atmos. Chem. Phys. Discuss., 4, 2333–2378, 2004



O(¹D) distribución de velocidades



$f(E_T)$

$\langle E_T \rangle = 9874 \text{ cm}^{-1}$

$\beta = 0,48 \pm 0,02$

Medidas:

P. M. Felder et al., Chem. Phys. Letters, 186, 177 (1991)

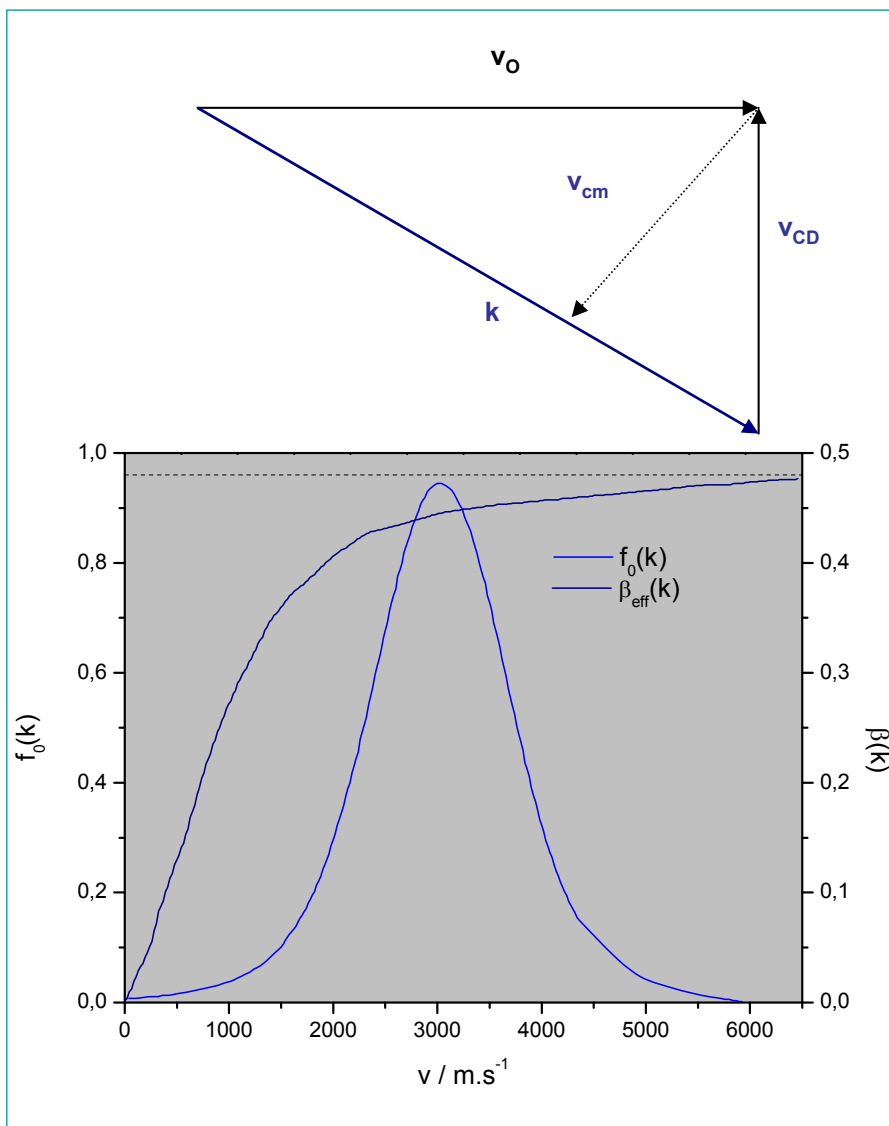
O(¹D) REMPI-TOF MS

P. L. Houston et. al., J. Phys. Chem., 97, 7329 (1993)

O(¹D) VUV LIF



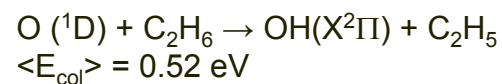
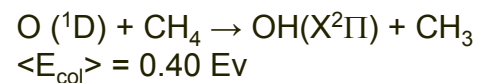
O(¹D) distribución de velocidades



$$f(\mathbf{v}_{\text{O}}) = f_0(v_{\text{O}}) \left[1 + 0,48 \cdot P_2(\cos \theta_{\varepsilon_p v}) \right]$$

$$f(\mathbf{v}_{\text{CD}}) = 4\pi \left(\frac{m_{\text{CD}}}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v_{\text{CD}}^2 \exp \left(-\frac{m_{\text{CD}} v_{\text{CD}}^2}{2k_B T} \right)$$

$$f(\mathbf{k}) = f_0(k) \left[1 + \beta_{\text{eff}}(k) P_2(\cos \theta_{\varepsilon_p k}) \right]$$

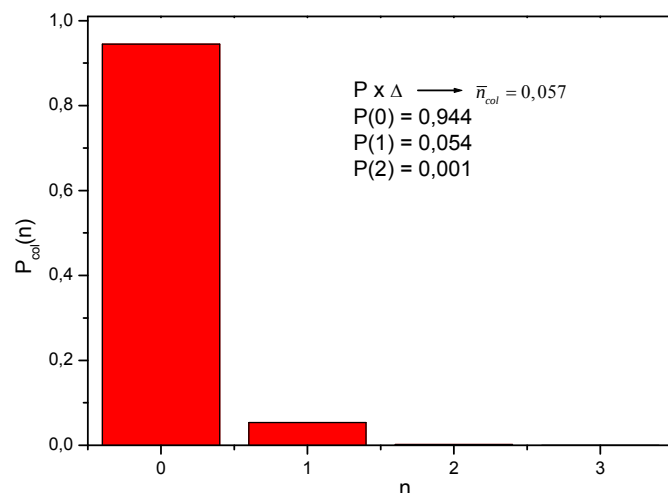
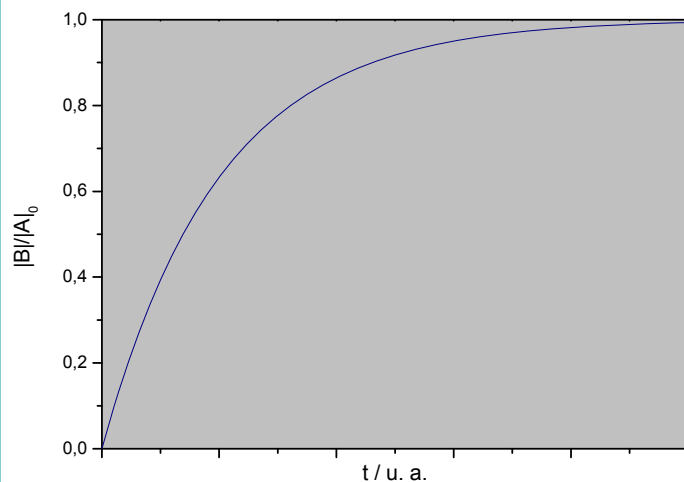


Retraso entre bombeo y prueba

$$P \times \Delta t$$

Retraso entre bombeo y prueba

Condiciones colisión sencilla



Formación de $|\text{OH}|$ sigue una cinética de pseudo primer orden:

$$|\text{OH}| = |\text{O}| \exp(-k_1 t)$$

Para extraer información dinámica es esencial que los productos de la reacción no sufran colisiones secundarias.

Para estimar el grado de relajación es posible calcular la frecuencia de colisiones

$$\mu_{\text{col}} = \sigma \frac{p}{k_B T} \bar{v}_{\text{OH}}$$

donde σ es la sección eficaz de colisión ($\sigma \sim 15 \text{ \AA}^2$, Ar-OH).

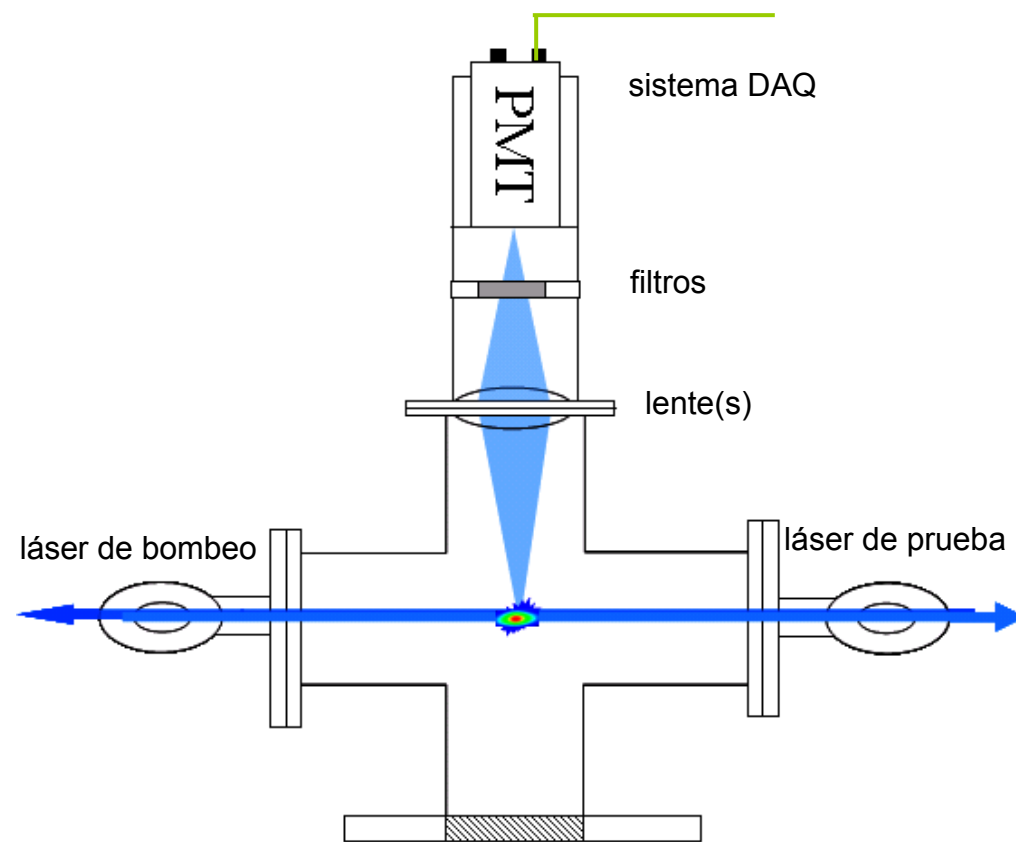
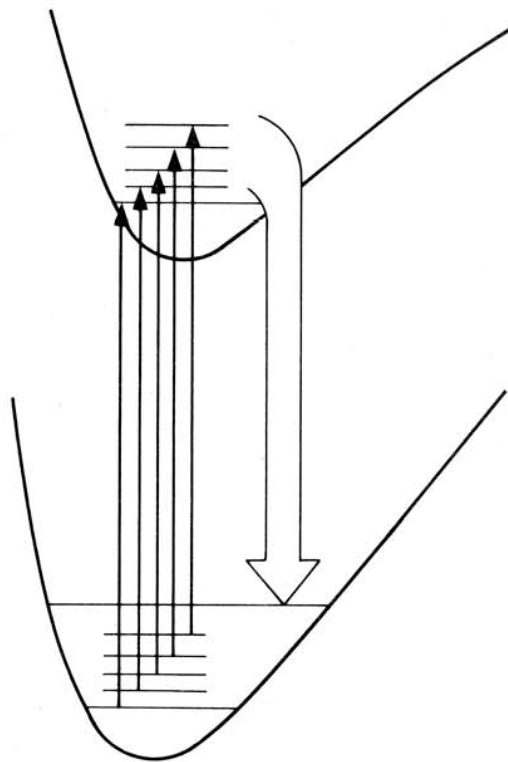
Conocida μ_{col} , $\langle n_{\text{col}} \rangle = \mu_{\text{col}} \times \Delta t$, la probabilidad de que una molécula sufra una colisión secundaria esta descrita mediante una distribución de Poisson

$$P_n = \frac{(\bar{n}_{\text{col}})^n}{n!} e^{-\bar{n}_{\text{col}}}$$

Detección de los productos

Fluorescencia inducida por láser (LIF)

Espectro de excitación de la fluorescencia



Fluorescencia inducida por láser (LIF)

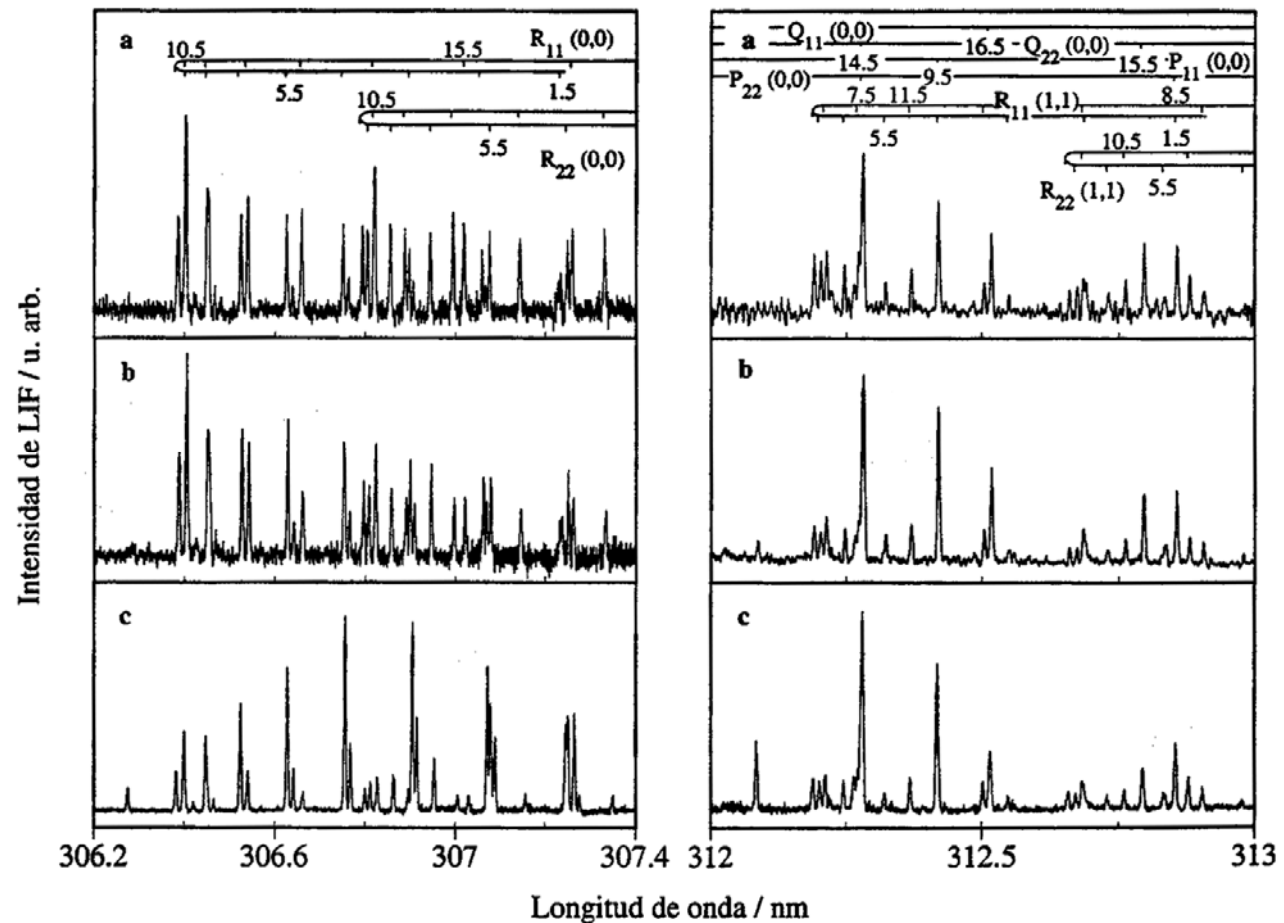
Baja resolución

Determinación de poblaciones estados cuánticos

Espectro de excitación de la fluorescencia

$$\Delta\nu \sim 0,18 \text{ cm}^{-1}$$

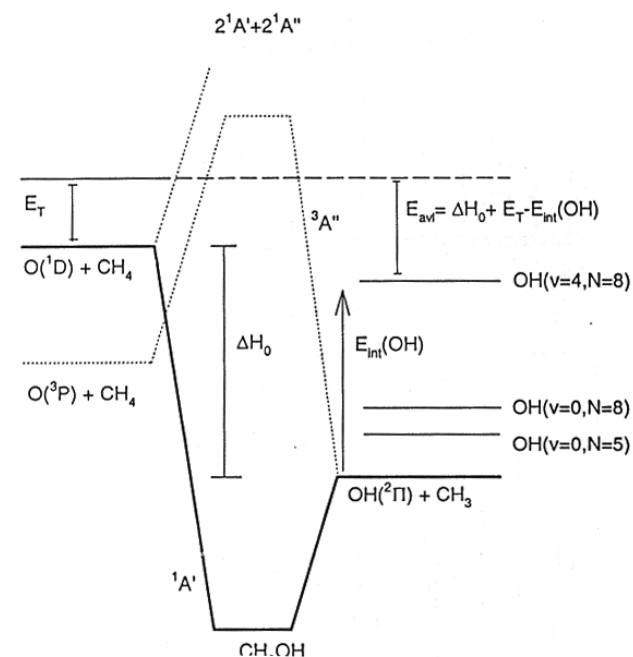
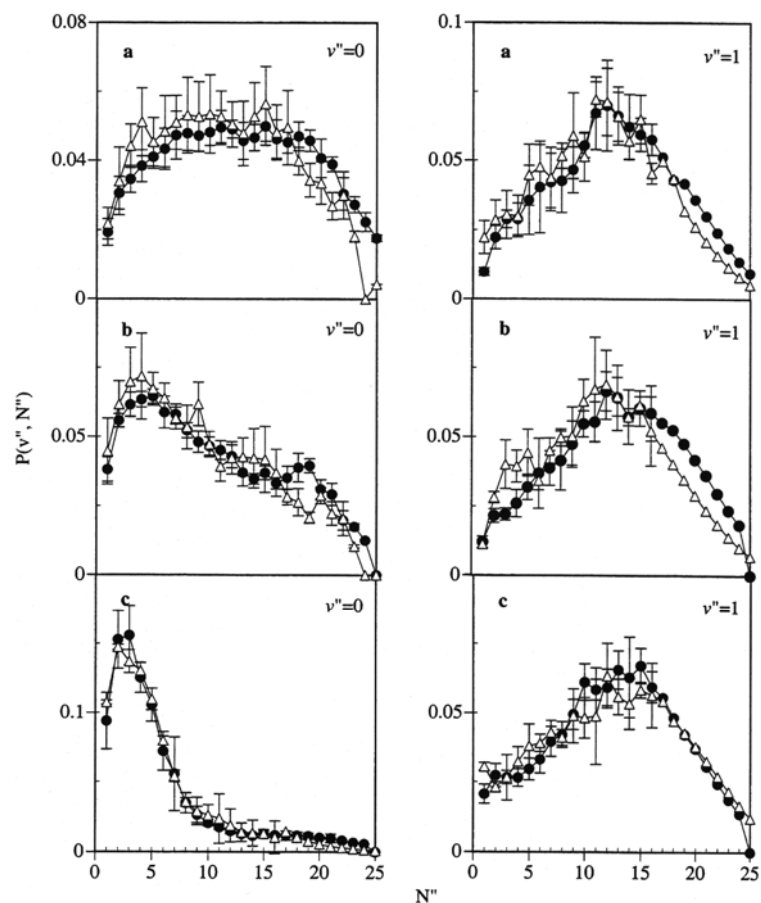
$$I_{\text{LIF}} \propto N_i \cdot B_{ik} \cdot \rho \cdot \phi_0(k)$$



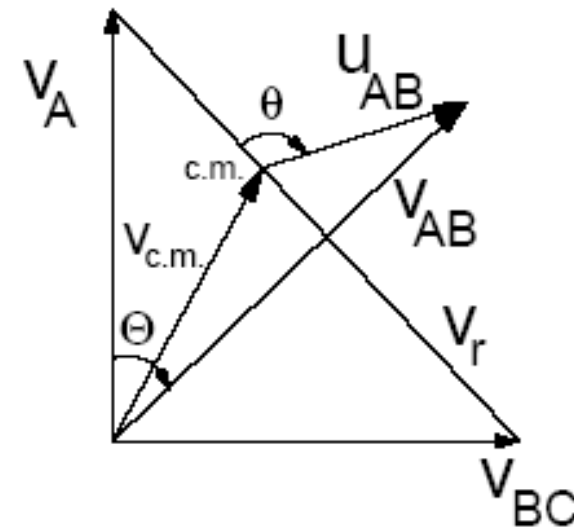
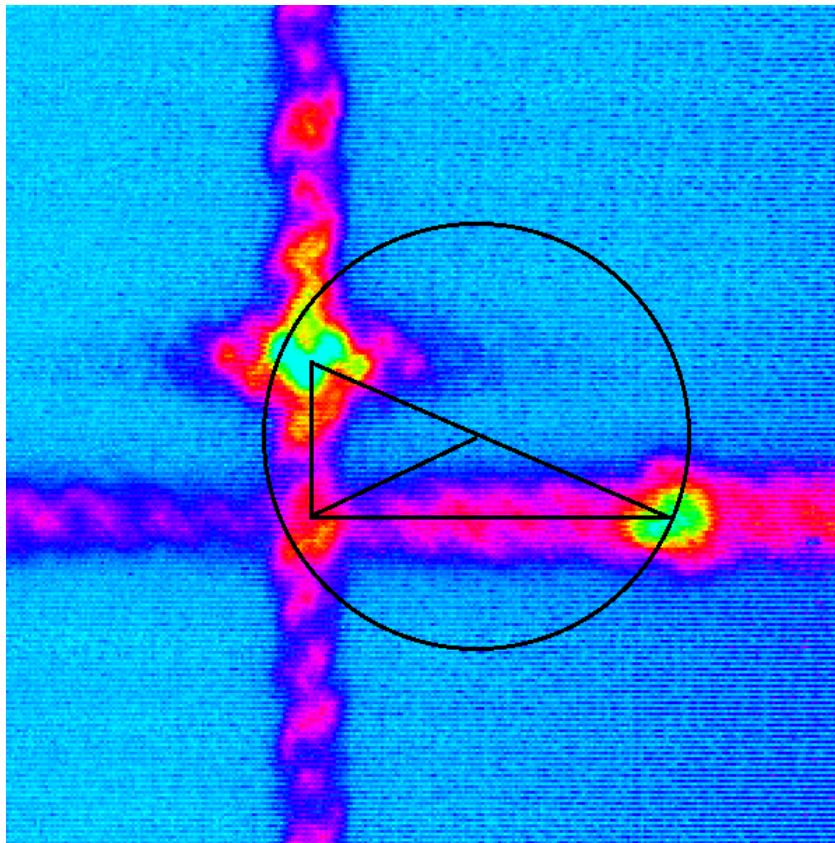
Fluorescencia inducida por láser (LIF)

Baja resolución

Determinación de poblaciones estados cuánticos



Transformación centro de masas laboratorio



Fluorescencia inducida por láser (LIF)

Alta resolución

Determinación de la distribución angular de la velocidad.

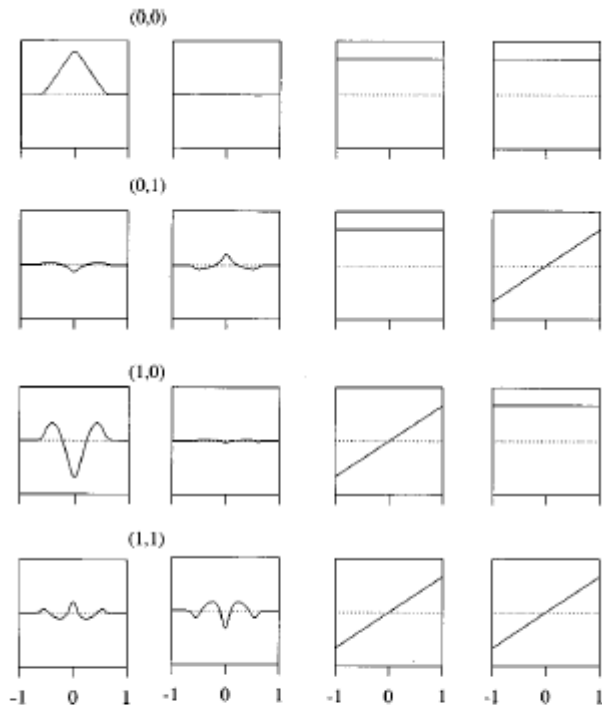


FIG. 3. Illustration of the basis functions employed in the fitting procedure described in Sec. II B. The four columns (from left to right) are the basis functions for the OH LAB speed and LAB translational anisotropy, and the relevant Legendre polynomial functions of the CM angular scattering and kinetic energy release distribution employed in their generation. The order of the Legendre polynomials, (n, m) , is given for each pair of basis functions.

$$P(\theta_t, f_t) = P(\theta_t)P(f_t).$$

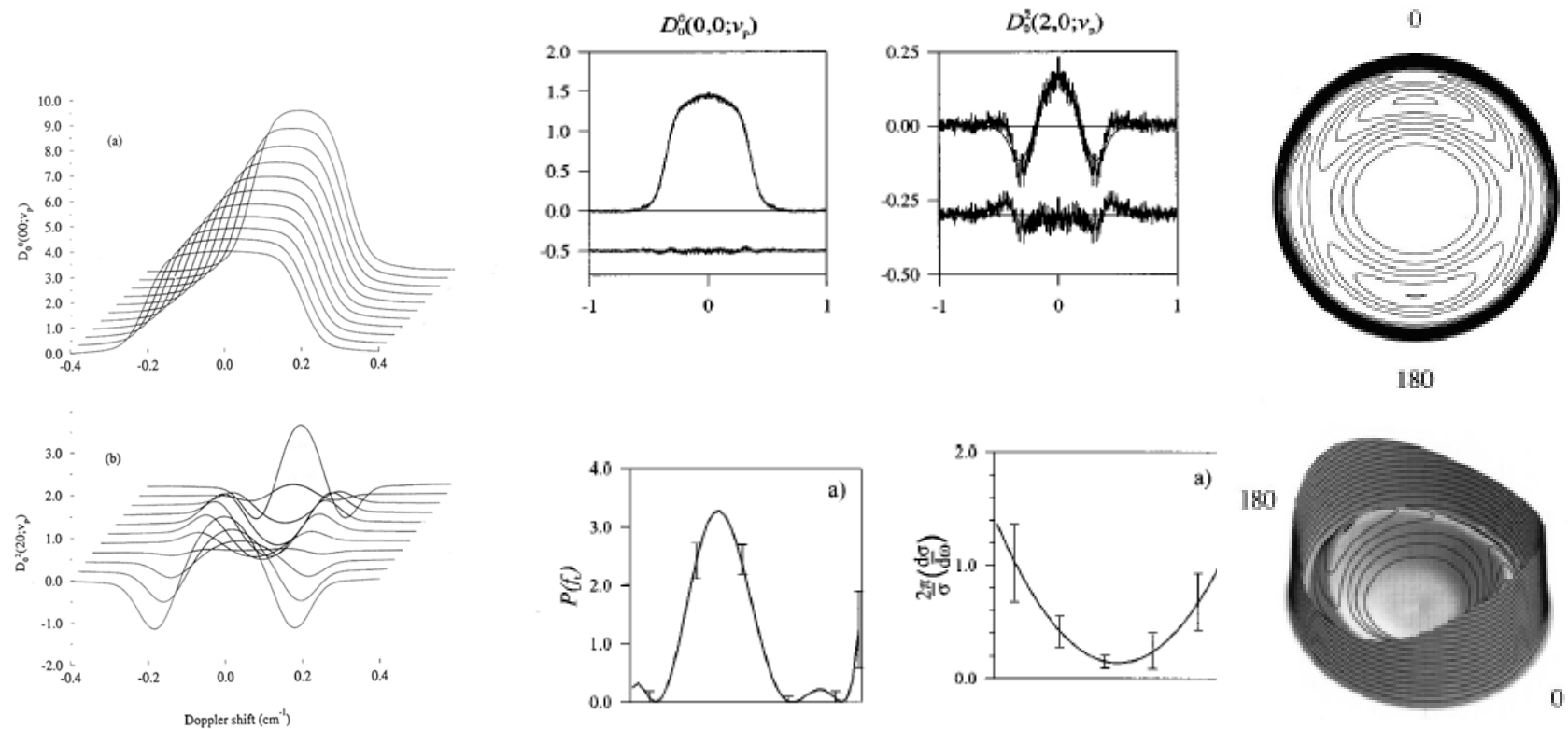
$$P(f_t) = \sum_m a_{0m} P_m(f'_t).$$

$$\frac{2\pi}{\sigma} \frac{d\sigma}{d\omega_t} \equiv \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{d\cos\theta_t} = \frac{1}{2} \sum_n a_{n0} P_n(\cos\theta_t)$$

Fluorescencia inducida por láser (LIF)

Alta resolución

Determinación de la distribución angular de la velocidad.



QCT – $f(E_t)$ / DCS $O(^1D) + CH_4$

