

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Óptica



**FOTODISOCIACIÓN E IONIZACIÓN DE MOLÉCULAS
ORGÁNICAS CON PULSOS LÁSER DE DISTINTA
DURACIÓN**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Rebeca de Nalda Mínguez

Bajo la dirección del doctor

Marta Castillejo Striano

Madrid, 2003

ISBN: 978-84-669-1589-2

©Rebeca de Nalda Mínguez, 1999

71-1999/8

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
DEPARTAMENTO DE ÓPTICA

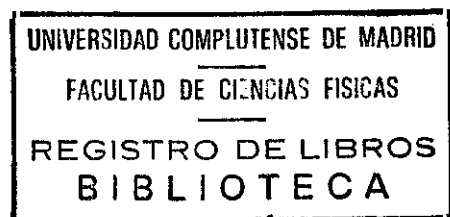


*Fotodisociación y ionización
de moléculas orgánicas
con pulsos láser de distinta duración*

Memoria de Tesis Doctoral

presentada por

Rebeca de Nalda Mínguez



N.º REGISTRO 27479

Directora: Dra. Marta Castillejo Striano

Departamento de Química Láser
Instituto de Química Física *Rocasolano*
C.S.I.C.

Madrid 1999

C25009680

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

DEPARTAMENTO DE ÓPTICA

FOTODISOCIACIÓN Y IONIZACIÓN
DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS
CON PULSOS LÁSER DE DISTINTA DURACIÓN

Memoria de Tesis Doctoral

presentada por

REBECA DE NALDA MÍNGUEZ

Directora: Dra. Marta Castillejo Striano

Departamento de Química Láser

Instituto de Química Física *Rocasolano*

C.S.I.C.

Madrid 1999

A mis padres

*A Bea, que aún no entiendo
por qué se fue*

Agradecimientos

La palabra *agradecimiento* se queda corta en el caso de Marta Castillejo, que me ofreció la ocasión de entrar en este curioso mundo y me brindó un apoyo constante y una dedicación total en la confección de este trabajo a lo largo de casi cinco años. Su tenacidad, su entusiasmo y su simpatía han estado ahí día tras día haciendo que todo esto sea posible.

Las personas del departamento de Química Láser se han mostrado siempre dispuestas a echar un cable, a discutir, a colaborar. Juan Manuel, Ángel, Inmaculada y Manuela me han ayudado siempre que lo he necesitado, y el papel de Marga ha sido un constante estímulo y una fuente de ideas inagotable.

Gracias también a los becarios, co-ocupantes del 216. Con Paqui y Hussein tuve un fugaz pero muy agradable contacto. Javier Ruiz y Mohamed me ayudaron enormemente cuando llegué al Instituto, y continuaron haciéndolo después. Las sucesivas llegadas de Javier Barroso, Carolina, Ricardo y Diego fueron alegrando y haciendo más interesante el ambiente en el despacho, a la vez que volviendo más y más cruentas las disputas por las galletas.

En el Instituto Rocasolano hay muchísima gente a la que me siento agradecida, pero unos pocos merecen un lugar destacado. Sin la ayuda de Tere y Esperanza en la biblioteca, Manolo en el taller eléctrico, Guillermo y Jose en el taller mecánico, Esiquio y Eugenio en el almacén o Miguel, Pedro & Pedro en el taller electrónico este trabajo no habría sido posible. También debo agradecer a Rosa Becerra y a Pilar Lillo su colaboración en la caracterización del cloroetenilsilano. Ya fuera del Roca, Magna Santos y Luis Díaz, de Estructura de la Materia, han colaborado estrechamente en todo lo relacionado con el cloroetenilsilano, y fueron ellos los que inicialmente nos brindaron las primeras muestras y fomentaron nuestro interés por esta molécula.

En el aspecto de la supervivencia, debo agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión de una beca predoctoral, y al Ministerio de Educación y Cultura las sucesivas renovaciones a lo largo del tiempo que ha transcurrido este trabajo.

Una buena parte del trabajo de esta tesis tuvo lugar en laboratorios externos al Rocasolano. Tengo que agradecer a Javier Solís y Jan Siegel la simpática acogida, el apoyo y las numerosas contribuciones científicas que realizaron durante nuestras invasiones de sus laboratorios del Instituto de Óptica.

Si Creta no fue para mí un laberinto fue gracias a la ayuda de personas como Manolis Koudoumas, Antonis Mavromanolakis, Apostolis Eglezis, Costas Fotakis y, sobre todo, Stelios Couris, que me trató tan bien a pesar de encontrarse en un momento tan difícil. Todos ellos colaboraron con entusiasmo en cuanto les propuse, y me

proporcionaron además la ocasión de incorporarme a sus investigaciones con láseres ultraintensos.

Por último, con Jon Marangos, Nick Hay y John Tisch, del Imperial College, en Londres, compartimos posiblemente las semanas experimentalmente más intensas que he vivido, y la cuestión es que recuerdo la maratón con gran cariño.

Otras muchas personas de centros europeos me han acogido con los brazos abiertos. No podré olvidar mi estancia en Cork, en Irlanda, donde tanto aprendí de gente como Paul Brint, Andy Ruth, Frank O’Keeffe y Lee Doherty, o mi visita a los laboratorios de Meudon, en París, en la que François Rostas, Jean-Louis Lemaire, Jean-Hugues Fillion y, de nuevo, Javier Ruiz, fueron anfitriones de excepción.

A mis amigos sobre todo tengo que agradecerles que lo sean, y que a lo largo de todo este tiempo hayamos compartido tantas charlas y soledades y llantos y risas. Menos mal que entre experimento y experimento ahí estaban Víctor, Carlos, Raquel, Juan, Barbas, Teresa, Sonia, Ruth, Silvia o Rubén (vaya, no sabía yo que érais tantos) para saborear cafés, cines y excursiones.

A Héctor le tengo que agradecer que me haya robado el corazón con todas sus válvulas y cavidades. Y que tenga esa mirada tan clara que veo cuando cierro los ojos en la noche.

No me puedo olvidar de Charo, que aunque hubiera preferido tener una sobrina médico, que lo sé yo, siempre me ha alentado y me ha ofrecido su cercanía y su respaldo.

De mis padres diría, por ejemplo, que me han enseñado dos formas de ver las cosas muy distintas y muy hermosas, y la posibilidad de convertir la diferencia en un bien. Pero es que a ellos les tengo que agradecer demasiado: ¿cómo agradece una que le hayan cambiado los pañales, cómo se agradece la dedicación, la amistad, el apoyo, la vida, todo?

No se me puede pasar dar las gracias por esas lecturas maratónicas de mis páginas por parte de mi madre y también de Héctor. El número de comas malditas, frases incomprensibles y figuras de retorcida interpretación sería mucho mayor de no ser por ellos.

Por último, respecto a Fleky, va la historieta de Schulz: “Hay veces que me quedo despierto en la noche y pienso... o me pregunto... estoy acostado aquí en la oscuridad y... o me quedo despierto, y quiero saber... y luego viene esa voz que dice: ¡Tienes un perro, conténtate!”

Índice general

I. INTRODUCCIÓN	1
II. FOTODISOCIACIÓN ULTRAVIOLETA DE CLOROETENILSILANO	13
II.1. Introducción.....	15
II.2. Sistemas experimentales.....	17
II.2.1. FLUORESCENCIA ESPONTÁNEA DE FOTOFRAGMENTOS.....	17
II.2.1.1. Sistemas láser.....	17
II.2.1.1.a. Láser de excímero.....	19
II.2.1.1.b. Láser de colorante.....	19
II.2.1.1.c. Generación del segundo armónico.....	21
II.2.1.2. Célula de fluorescencia.....	22
II.2.1.3. Muestra gaseosa de cloroetenilsilano.....	23
II.2.1.4. Sistema de detección.....	23
II.2.1.5. Sincronización de los sistemas y toma de datos.....	24
II.2.2. FLUORESCENCIA INDUCIDA POR LÁSER.....	24
II.2.2.1. Sistemas láser.....	26
II.2.2.2. Control del retraso temporal entre los haces láser..	27
II.2.2.3. Célula de fluorescencia.....	27
II.2.2.4. Sistema de detección y registro de datos.....	27
II.2.3. ESPECTROMETRÍA DE MASAS POR TIEMPO DE VUELO.....	29
II.2.3.1. Sistemas láser.....	29
II.2.3.2. Cámara de haces y sistema de tiempo de vuelo.....	31
II.2.3.3. Detección y registro de las señales.....	31

II.3. Resultados experimentales	32
II.3.1. FLUORESCENCIA ESPONTÁNEA	
DE FOTOFRAGMENTOS	32
II.3.1.1. Espectro de emisión del fragmento Si	32
II.3.1.2. Espectro de emisión del fragmento SiH.....	35
II.3.1.3. Espectro de emisión del fragmento C ₂	36
II.3.1.4. Dependencia de las señales de fluorescencia	
de la energía del láser	38
II.3.1.5. Bandas de Swan en la disociación	
de cloruro de vinilo	42
II.3.1.6. Cálculo de las poblaciones de los fotofragmentos	
observados en la fotólisis de cloroetenilsilano	
a 212 nm	42
II.3.1.6.a. Átomo de silicio	42
II.3.1.6.b. Fragmento SiH (A ² Δ).....	46
II.3.1.6.c. Fragmento C ₂ (d ³ Π _g)	49
II.3.2. FLUORESCENCIA INDUCIDA POR LÁSER	53
II.3.2.1. Fotólisis a 212 nm.	53
II.3.2.2. Fotólisis a 193 nm	55
II.3.2.2.a. Espectros de excitación	56
II.3.2.2.b. Espectros de fluorescencia dispersada	57
II.3.2.2.c. Dependencia de las señales de la energía incidente.....	58
II.3.2.2.d. Tiempo de vida de las emisiones y desactivación con Ar ...	61
II.3.2.2.e. Comportamiento de la señal frente al retraso	
entre láseres	64
II.3.2.2.f. Asignación de las emisiones.....	68
II.3.3. ESPECTROMETRÍA DE MASAS POR TIEMPO	
DE VUELO.....	75
II.4. Discusión	79
II.4.1. CANALES PRIMARIOS DE DISOCIACIÓN	
DEL CLOROETENILSILANO	79
II.4.2. PROCESOS DE FORMACIÓN DE FOTOFRAGMENTOS	
EXCITADOS	82
II.4.2.1. SiH (A ² Δ)	83
II.4.2.2. Átomo de Si.....	85
II.4.2.3. C ₂ (d ³ Π _g).....	87

III. FOTODISOCIACIÓN Y IONIZACIÓN CON LÁSERES DE 4 ns Y 20 ps

89

III.1. Introducción.....	91
III.2. Sistemas experimentales.....	94
III.2.1. SISTEMAS LÁSER.....	94
III.2.2. CONTROL DE LA ENERGÍA Y DOBLADO EN FRECUENCIAS.....	97
III.2.3. MUESTRAS GASEOSAS.....	97
III.2.4. FLUORESCENCIA DE FOTOFRAGMENTOS.....	98
III.2.4.1. Célula de fluorescencia.....	98
III.2.4.2. Sistemas de detección.....	99
III.2.5. IONIZACIÓN.....	99
III.3. Cloroetenilsilano, fenilsilano y cloruro de vinilo.....	101
III.3.1. INTRODUCCIÓN.....	101
III.3.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	103
III.3.2.1. Espectros de fluorescencia de fotofragmentos.....	104
III.3.2.2. Dependencia de las señales de la energía del láser.....	109
III.3.2.3. Señales relativas. Dependencia de la presión de la muestra.....	111
III.3.3. DISCUSIÓN.....	115
III.3.3.1. Fragmentos que contienen silicio.....	115
III.3.3.2. Formación de $C_2(d^3\Pi_g)$	119
III.4. Cetena.....	122
III.4.1. INTRODUCCIÓN.....	122

III.4.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES	123
III.4.2.1. Espectros de fluorescencia de fotofragmentos	124
III.4.2.2. Dependencias de la energía del láser	127
III.4.3. MODELO CINÉTICO.....	128
III.4.3.1. Descripción general y aplicabilidad de los modelos cinéticos	128
III.4.3.2. Aplicación de un modelo cinético a la fotodisociación de cetena a 290 nm.....	131
III.4.3.2.a. Planteamiento de las ecuaciones cinéticas	132
III.4.3.2.b. Características espacio-temporales del pulso láser.....	134
III.4.3.2.c. Resultados del modelo cinético.....	135
III.4.4. DISCUSIÓN	137
III.5. Ciclohexano	143
III.5.1. INTRODUCCIÓN	143
III.5.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES	146
III.5.3. MODELO CINÉTICO Y DISCUSIÓN	151
III.5.3.1. Sistema de ecuaciones.....	152
III.5.3.2. Descripción espacio-temporal del pulso láser.....	154
III.5.3.3. Resultados del modelo cinético.....	156
IV. GENERACIÓN DE ARMÓNICOS ELEVADOS EN MOLÉCULAS ORGÁNICAS	161
IV.1. Introducción	163

IV.2. Sistema experimental	166
IV.2.1. SISTEMAS LÁSER.....	166
IV.2.2. MEDIDA DE LA DURACIÓN DEL PULSO	169
IV.2.3. LA CÁMARA DE HACES Y LA DETECCIÓN DE ARMÓNICOS.....	169
IV.2.4. MUESTRAS UTILIZADAS	171
IV.2.5. CARACTERÍSTICAS DEL HAZ MOLECULAR	172
IV.3. Resultados experimentales y discusión	173
IV.3.1. ESPECTROS DE ARMÓNICOS	173
IV.3.2. COMPORTAMIENTO FRENTE A LA PRESIÓN	177
IV.3.3. COMPORTAMIENTO FRENTE A LA ENERGÍA	179
V. CONCLUSIONES	185
VI. APÉNDICES	191
VI.1. Apéndice A. Cálculo de poblaciones rovibracionales a partir de espectros de emisión en moléculas diatómicas	193
VI.2. Apéndice B. Datos termoquímicos	198
VII. REFERENCIAS	203
Lista de publicaciones.....	221

CAPÍTULO I

Introducción

La fotodisociación es la ruptura molecular debida a la absorción de radiación. En el proceso, la energía del campo electromagnético se transforma en energía interna de la molécula, y si esta energía supera la de alguno de los enlaces químicos, se puede producir la fragmentación. Los estudios de dinámica de fotodisociación, por lo tanto, investigan la naturaleza de la reacción química elemental: la ruptura o la formación de un enlace químico.

El objetivo de los estudios de fotodisociación es averiguar cómo se canaliza la energía depositada inicialmente en la molécula por fotoexcitación en los distintos grados de libertad de los fragmentos. En este sentido, es interesante realizar experimentos selectivos, en los que se conozca la máxima cantidad posible de números cuánticos del reactivo y de los productos.

El estudio de la fotodisociación se sitúa en el contexto más amplio de la dinámica molecular. En él ocupa una posición privilegiada por la posibilidad de realizar experimentos de ruptura de enlaces a partir de un único estado cuántico ([Kh87], [Po89], [Mi93]). El desarrollo de las técnicas de haces moleculares enfriados, junto con el uso de fuentes láser de excitación –que proporcionan pulsos altamente monocromáticos y de duración controlada– permite realizar medidas de alta resolución que proporcionan información detallada estado a estado. Los resultados de estos experimentos son directamente comparables con cálculos teóricos detallados, y de esta manera suponen un reto para éstos, que no pueden limitarse ya a modelos sencillos. Aunque la teoría de los procesos de fotodisociación no ha alcanzado el grado de complejidad de los experimentos, se han producido notables avances en los últimos años, especialmente en cuanto al cálculo de superficies de potencial multi-dimensionales de estados electrónicos excitados y al tratamiento del movimiento nuclear en esas superficies [Sc95].

Además del interés que despiertan los procesos de fotodisociación como herramienta para la comprensión de mecanismos químico-físicos fundamentales, muchos trabajos en este campo están motivados por las aplicaciones industriales de estos procesos o por su importancia medioambiental. Entre las primeras, podemos mencionar el auge de los estudios de fotodisociación de compuestos de silicio ([St90], [Sa96]) por su capacidad de generación de radicales para la deposición de láminas delgadas (*CVD*), de aplicación en la industria de la microelectrónica. Entre las segundas cabe destacar los estudios sobre la destrucción de la capa de ozono debido a los contaminantes clorofluorocarbonados.

El gran desarrollo experimental de los últimos años ha permitido realizar experimentos de fotodisociación cada vez más selectivos y detallados. En este desarrollo hay que incluir, por un lado, la proliferación y el perfeccionamiento de técnicas de detección, y por otro, la evolución de los sistemas de excitación, desde los

sistemas de irradiación convencionales como las lámparas de *flash* hasta los láseres de pulsos ultracortos accesibles en la actualidad. Asimismo, la utilización de haces moleculares, en lugar de muestras gaseosas en régimen estático o de flujo, permite enfriar las muestras moleculares y realizar así experimentos mucho más selectivos en cuanto al estado cuántico inicial.

En la actualidad existe un gran abanico de técnicas de detección aplicables al estudio de la fotodisociación, y la elección de una u otra depende del tipo de experimento y de la información que se requiera [Bu96]. En conjunto, constituyen una poderosa herramienta experimental con la que desentrañar los mecanismos que entran en juego en la ruptura molecular.

Las técnicas más comunes se pueden englobar en dos grandes grupos. Por un lado se encuentran las destinadas a la medida de velocidades y distribuciones angulares de fotofragmentos ([Sc90], [Ka94]). Mientras que la medición de la distribución de velocidades proporciona información sobre la superficie de energía potencial sobre la que se produce la disociación, las medidas de las distribuciones angulares son especialmente útiles para estimar los tiempos de disociación [Bu96]. Estas medidas se suelen realizar con un detector –basado en un ionizador por bombardeo de electrones, seguido de un espectrómetro de masas– capaz de detectar cualquier fragmento neutro, independientemente de su estado cuántico y energía interna. Se trata, por lo tanto, de una técnica muy general, aunque presenta problemas de resolución, siendo en general insuficiente para resolver estructuras rotacionales.

El segundo gran grupo de técnicas consiste en realizar mediciones selectivas en cuanto al estado cuántico en el que se encuentran los fotofragmentos. La más directa es la detección de fluorescencia de fotofragmentos excitados formados en la disociación, aunque no permite la detección de fragmentos en el estado fundamental. Una de las técnicas más usadas para superar este problema es la técnica *LIF*, o fluorescencia inducida por láser ([Ra86], [Ga93]), aplicable siempre que exista una transición electrónica accesible con un láser sintonizable en el fragmento de interés. También está muy extendida la técnica *REMPI* (ionización multifotónica intensificada por una resonancia, [Re91], [Hu93], [As93]), que presenta sobre la técnica *LIF* ciertas ventajas, como la selección de masas y la más amplia validez, ya que se puede aplicar a fragmentos con bajos rendimientos de fluorescencia. Ambas técnicas, *LIF* y *REMPI*, son altamente sensitivas, de modo que permiten la detección de cantidades muy pequeñas de los productos de la fotodisociación. Por otra parte, poseen la misma limitación: para su uso es necesario que exista en alguno de los productos un estado accesible ópticamente y de larga vida en comparación con la disociación. Se han desarrollado varias técnicas que eluden este problema. Una de las más utilizadas es la técnica *CARS* (espectroscopía Raman anti-Stokes, [Za94]). Por último, la espectroscopía Doppler se ha revelado como una potente herramienta en los estudios de

fotodisociación. Proporciona información, no sólo sobre la velocidad y distribución angular de los fotofragmentos, sino también sobre el alineamiento del momento angular de los productos. Se demostró por primera vez en [Sc82], con el estudio de la disociación de HI.

Paralelamente al desarrollo de las técnicas de detección, los avances experimentales en sistemas de fotoexcitación han sido espectaculares. En 1960, Maiman comunicó en Nature [Ma60] que la irradiación con lámpara de *flash* de un cristal de corindón dopado con Cr^{3+} producía emisión estimulada de radiación a 694.3 nm. Este dispositivo, el láser de rubí, inauguró una nueva etapa en multitud de campos de investigación. Desde entonces, el láser se ha convertido en herramienta esencial de trabajo de médicos, físicos, químicos, ingenieros, biólogos o restauradores de arte. En particular, ha tenido un impacto fundamental en los estudios de fotodisociación molecular, por sus características de alta monocromaticidad, coherencia y elevadas energías. El desarrollo de técnicas que acortan los pulsos láser hasta lograr que su duración sea equivalente a la de los procesos fundamentales de disociación y relajación molecular ha permitido acometer su estudio en tiempo real [Ga97].

La técnica que se utiliza para producir pulsos láser de duración inferior a nanosegundos se conoce como anclado de modos (*mode-locking*). La descripción de la misma se puede consultar en [Ne83], [Ya89] o [Fr95b], aunque aquí se presentarán sus líneas generales, debido al uso que hemos hecho de láseres anclados en modos en las diferentes fases de este trabajo.

En general, la transición que se utiliza para producir efecto láser posee una determinada anchura de línea en la que se puede producir ganancia, de modo que la emisión láser presenta una anchura espectral finita $\Delta\nu$. Cuando se utiliza una cavidad óptica, la radiación queda confinada a unas ciertas frecuencias discretas, o modos de radiación, separados por $\delta\nu = c/2L$ (c : velocidad de la luz; L : longitud de la cavidad). Incluso cuando no se tiene la pretensión de controlar el espectro, existe inevitablemente un cierto acoplamiento entre los diferentes modos de la cavidad, pero de carácter aleatorio, de modo que la radiación de salida tiene baja coherencia y no presenta una estructura temporal definida. Cuando se logra que los diferentes modos del láser oscilen en fase, se dice que el láser funciona en régimen de anclado de modos, o *mode-locking*. En ese caso, la radiación presenta una estructura temporal bien definida, consistente en un tren de pulsos cuyo periodo viene dado por el tiempo que tarda la luz en recorrer la cavidad, es decir, $T=(c/2L)^{-1}$. Intuitivamente, la situación equivale a disponer de un pulso de radiación que rebota entre los espejos de la cavidad.

Si el anclado de modos es completo, la duración de cada pulso del tren (Δt_p) está relacionado con la anchura de ganancia a través del principio de incertidumbre de Heisenberg $\Delta\nu \times \Delta t_p = \pi/2$. Sin embargo, en general el acoplamiento de fase no es total,

de modo que esta relación sólo proporciona un límite inferior para la anchura temporal que pueden tener los pulsos generados en un determinado material cuando el láser funciona en régimen de acoplamiento de modos.

Las múltiples técnicas que se utilizan para conseguir la situación de anclado de modos en un láser requieren la utilización de dispositivos intracavidad y pertenecen a uno de dos grupos: acoplamiento de modos activo o acoplamiento de modos pasivo. En el primer caso, el dispositivo está asociado a un reloj externo, de periodo equivalente al tiempo $T=(c/2L)^{-1}$, que produce con esa frecuencia cambios en la pérdida o ganancia experimentada por la radiación en la cavidad. En el acoplamiento de modos pasivo, por el contrario, es la propia radiación la que produce una modulación gracias a la acción de dispositivos no lineales intracavidad.

En el caso del anclado de modos activo, es necesario poder producir una modulación con una frecuencia que, para los láseres comúnmente utilizados en laboratorios, se sitúa en torno a 100 MHz. Una oscilación tan rápida se puede obtener gracias a dispositivos electroópticos o acustoópticos que pueden trabajar a frecuencias de hasta unos pocos GHz. De manera alternativa, se puede utilizar lo que se conoce como anclado de modos por bombeo sincrónico ([Ch74], [Au78], [St88]), consistente en que el medio láser se bombea con un tren de pulsos procedente de otro láser de modos acoplados. La condición para que esto sea posible es la coincidencia de la longitud de la cavidad láser con la de la cavidad del láser de bombeo. En este caso, la velocidad a la que aumenta la ganancia sigue el perfil del pulso de bombeo, lo cual da lugar a una subida mucho más abrupta que cuando la modulación se produce con una señal sinusoidal. Además, para ciertos medios, y particularmente en colorantes, se produce fácilmente la condición de saturación de ganancia, de modo que el pulso termina mucho antes de que lo haga el de bombeo. Como consecuencia de todo ello, los láseres que funcionan con bombeo sincrónico producen pulsos significativamente más cortos que los que trabajan con dispositivos acustoópticos o electroópticos. En el capítulo III de esta Memoria se describen experimentos en los que el sistema láser utilizado es un láser de colorante anclado en modos por el bombeo sincrónico procedente de un láser de ion de Ar. A su vez, el anclado en modos de este último se produce con un modulador acustoóptico. Con este sistema se dispuso de pulsos de aproximadamente 20 ps de duración en la región del visible.

Como se dijo anteriormente, el sistema de anclado de modos pasivo se consigue gracias a la interacción del propio pulso con los elementos de la cavidad. El modelo más sencillo de este tipo de láser se construye introduciendo en la cavidad un medio absorbente saturable (*saturable absorber*), que produce una ganancia dependiente de la intensidad, ya que la transmisión del medio se modifica dependiendo de la radiación incidente. Los estrictos requerimientos sobre este medio, en cuanto a coincidencia de la transición de absorción con la del láser, y a velocidad de recuperación, son a menudo

difíciles de cumplir, y por ello en la mayor parte de los casos se simula este efecto utilizando el efecto Kerr, relacionado con el movimiento anarmónico de los electrones ligados en un medio sometido a un campo eléctrico intenso. Este efecto es despreciable en situaciones convencionales, pero en láseres ultraintensos produce desfases considerables. Si se ajustan las pérdidas en la cavidad de modo que dependan del índice de refracción que experimenta la radiación, la situación es equivalente a disponer de un absorbente saturable de recuperación, en la práctica, infinitamente rápida. En el capítulo IV de esta Memoria se describen experimentos realizados con un láser de Ti:zafiro en el que se produce un anclado de modos pasivo por efecto Kerr. Los pulsos resultantes poseen una duración de unos 200 fs.

El primer láser con anclado de modos se presentó en 1964, y fue un láser de He-Ne [Ha64]. A partir de entonces, el desarrollo de la generación de pulsos ultracortos a lo largo de las últimas tres décadas se describe usualmente ([Kr92], [Fr95b]) en términos de tres generaciones.

La primera generación de láseres de pulsos cortos estaba constituida principalmente por láseres bombeados por lámpara de *flash*, con lo que se lograban pulsos de decenas de picosegundos.

La aparición de los láseres de colorante de onda continua [Pe70], en los que prontamente se realizó anclado de modos [Ip72] dirigió hacia ellos la mayor parte de la investigación del campo, dando lugar a lo que se conoce como la segunda generación. Así pues, el esquema en el que se basaron los primeros láseres comerciales de pulsos ultrarrápidos consiste en un láser de colorante de onda continua anclado en modos por el sistema de bombeo sincrónico, este último producido con un láser de ion de Ar o con el segundo armónico de un Nd:YAG. El progresivo refinamiento de los sistemas permitió disponer de pulsos láser de decenas de femtosegundos [Jo86b], una duración limitada por la anchura espectral de ganancia de los colorantes.

La tercera generación la constituyen los láseres de femtosegundos de estado sólido. Éstos no han dado lugar a la generación de pulsos significativamente más cortos que los de la segunda generación, pero han transformado el campo de los láseres ultrarrápidos en aspectos como la sintonizabilidad y la sencillez de aplicación. Sus pilares son la utilización del efecto Kerr como medio para producir un anclado de modos pasivo en la cavidad, y el desarrollo de medios láser de banda extremadamente ancha como el zafiro dopado con iones Ti^{3+} , conocido como Ti:zafiro. Con sistemas especialmente optimizados de este tipo es posible generar pulsos de menos de 20 fs [Cu93], y en sistemas comerciales la generación de pulsos de duración inferior a 100 fs se ha hecho relativamente habitual. Su elevada potencia y facilidad de uso está conduciendo a una difusión cada vez más generalizada en diversas disciplinas. En el visible será muy difícil disminuir la duración de los pulsos muy por debajo de los 8 fs

obtenidos por Zhou *et al* [Zh94]. Un pulso de 1 fs de luz visible ($10^{14} - 10^{15}$ Hz) contiene de uno a diez ciclos de radiación. Aunque hay cierta curiosidad respecto a las propiedades de los pulsos de un solo ciclo [Kr98], no se espera que sus efectos presenten ningún efecto interesante, salvo que las probabilidades de transición inducidas serían extremadamente sensibles a la duración del pulso [Hi89].

A medida que los pulsos láser se han ido acortando, los dispositivos convencionales como fotodiodos u osciloscopios han dejado de ser apropiados para seguirlos, ya que presentan tiempos de respuesta mucho más lenta. Así, ha sido necesario idear esquemas para la medición de la duración temporal de los pulsos. La técnica más difundida hace uso de las características de la generación del segundo armónico (*SHG*) en cristales no lineales. Dicha técnica se describe por primera vez en [Ar67]. En parte de este trabajo se utilizará una técnica análoga, que se describirá en la sección IV.2.2 (pág. 169).

El interés que despiertan los pulsos cortos [Ne90] se debe a la posibilidad de explorar en tiempo real algunos de los procesos más rápidos de dinámica molecular. La **Tabla I - 1** muestra las escalas de tiempo propias de algunos de estos procesos [Fl86].

Tabla I - 1. Procesos moleculares y sus escalas típicas de tiempo.

Rango temporal	Procesos
$10^{-12} - 10^{-8}$ s	Isomerización. Relajación electrónica.
$10^{-12} - 10^{-9}$ s	Rotación molecular.
$10^{-12} - 10^{-10}$ s	Transferencia de protón.
$10^{-13} - 10^{-11}$ s	Relajación vibracional.
$10^{-14} - 10^{-12}$ s	Fotoionización y fotodisociación.
$10^{-14} - 10^{-13}$ s	Movimientos vibracionales.

En [Hi89] se refiere la historia de los comienzos de la investigación de reacciones químicas en tiempo real. Al término de la Segunda Guerra Mundial, el

ejército de los Estados Unidos dejó gran cantidad de potentes focos antiaéreos en Inglaterra y los declaró material excedente de guerra. El profesor R. G. W. Norrish —que a la sazón se encontraba en Cambridge realizando investigaciones sobre fotoquímica— pudo así hacerse con unos veinte de esos focos, pensando que serían útiles para sus estudios. Con ellos, en 1949 Norrish consiguió producir destellos luminosos de unos microsegundos de duración, con los que realizó observaciones espectroscópicas de especies intermedias de corta vida que se formaban durante ciertas reacciones químicas, estudios por los que obtuvo el premio Nobel de Química en 1967. Cincuenta años más tarde, el desarrollo del láser, y el de las técnicas de generación de pulsos cortos nos permiten explorar estados de transición cuyos tiempos de vida son 10^8 veces más cortos. Esto ha dado lugar a lo que D. Bernstein acuñó con el nombre de femtoquímica ([Ze88], [Ze90], [Ze93], [Ze94b]). En esta nueva disciplina, A. H. Zewail y su grupo del Caltech han sido pioneros en el desarrollo de sistemas que permiten el seguimiento de las reacciones químicas en la escala temporal que las caracteriza. En la órbita clásica de Bohr, el periodo del electrón es de 0.15 fs. En una reacción química, la separación de los núcleos se realiza a velocidades muy inferiores a la del electrón, en una escala que típicamente es de 100 fs. El primer fenómeno que estudiaron fue la fotodisociación de cianuro de yodo ($\text{ICN} \rightarrow \text{I}\cdots\text{CN} \rightarrow \text{I} + \text{CN}$). Este fue el primer caso en el que se pudo estudiar la dinámica de la ruptura de un enlace químico elemental en una escala temporal de femtosegundos, lo cual permitió extraer detalles finos sobre las características de la superficie de potencial en la que se produce la disociación. El experimento despertó un gran interés y desde entonces gran número de estudios teóricos y experimentales están basados en él ([Ba93], [Ra97]).

Más tarde se logró generalizar estos estudios de fotodisociación a las reacciones químicas bimoleculares, y se ha utilizado con éxito en la descripción de un buen número de procesos, como la reacción $\text{HI} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{I} + \text{HOCO} \rightarrow \text{I} + \text{OH} + \text{CO}$, de importancia atmosférica.

La capacidad de estudiar la dinámica molecular en tiempo real sugirió nuevos métodos para controlar las reacciones químicas. Los logros fundamentales en este campo, que ha experimentado una gran expansión, aparecen en [Ga97]. Los pulsos ultracortos permiten depositar energía en un solo enlace molecular en una escala temporal demasiado corta para que se produzca la redistribución energética en los distintos grados de libertad. Los esquemas de control han evolucionado notablemente en los últimos años ([Sh90], [Wa93], [Ze96], [Ba97]), y permiten actualmente controlar, no sólo el tiempo de propagación, sino incluso la forma específica de los paquetes de ondas.

Utilizando un enfoque distinto, Wilson y Yakovlev [Wi97], en la línea propuesta inicialmente por Chelkowski [Ch90], han demostrado la posibilidad de controlar la absorción de radiación en procesos multifotónicos moleculares utilizando pulsos

ultracortos *con trino* (del inglés, *chirped pulses*) en los que la longitud de onda es creciente o decreciente a lo largo de la duración del pulso. El observable experimental era una señal *LIF* producida en moléculas de I_2 en un proceso trifotónico. Los autores observaron variaciones de la eficiencia del proceso en función de las características del trino del haz láser, que se atribuyen a la diferente receptividad del sistema a los distintos colores debida a la dinámica en el tiempo del paquete de ondas.

Hasta ahora se han descrito las posibilidades que ofrecen los pulsos ultracortos en cuanto a la resolución temporal con la que se pueden estudiar los procesos moleculares. Una característica adicional de este tipo de pulsos es la elevada densidad de potencia (Wcm^{-2}) que son capaces de alcanzar. Si bien lograr altas intensidades con láseres de pulsos de nanosegundos requiere la utilización de sistemas voluminosos y de alto coste, se pueden obtener con relativa facilidad intensidades similares con láseres de pulsos ultracortos, accesibles a un gran número de laboratorios. Estos láseres son sistemas capaces de producir potencias instantáneas superiores a 10^{12} W.

El área mínima en la que es posible focalizar un haz láser depende de la calidad del haz, así como de las propiedades de la óptica que se utilice. A pesar de que es frecuente que los haces láser estén altamente colimados, existe un límite inferior, debido a la difracción causada por la apertura finita del haz. En este límite, el área mínima corresponde en diámetro a unas pocas longitudes de onda de la radiación. A modo de ejemplo, un pulso láser de 1 TW cuya longitud de onda sea $1 \mu m$ podría como máximo producir una intensidad de $\sim 10^{19} Wcm^{-2}$, que corresponde a un campo eléctrico de $\sim 9 \cdot 10^{11} Vcm^{-1}$. Como comparación, el campo coulombiano al que está sometido un electrón en la órbita de Bohr del átomo de hidrógeno es de $5 \cdot 10^9 Vcm^{-1}$, y la “intensidad” correspondiente –entendida como el promedio del cuadrado del campo en un ciclo–, de $7 \cdot 10^{16} Wcm^{-2}$. Por tanto, la naturaleza de la interacción entre estas radiaciones ultraintensas y la materia se sitúa en un régimen diferente al convencional y da lugar a una serie de fenómenos nuevos. Aunque el régimen depende de la longitud de onda y de las características de la especie atómica o molecular con la que el láser interacciona (ver capítulo IV), para luz visible las situaciones corresponden aproximadamente a las que se muestran en la **Tabla I - 2** [Hi89].

Los fenómenos nuevos que aparecen cuando se realiza una irradiación con láseres ultraintensos se indican en la **Tabla I - 2**. Estos procesos son: ionización por encima del umbral (*ATI*) –la especie absorbe más fotones de los necesarios para producir la excitación, de modo que los fotoelectrones adquieren energía cinética a medida que se absorben más fotones ([Jo86a], [Fr87])–, aparición de iones múltiplemente cargados –se ha observado la producción de iones atómicos de carga múltiple en gran cantidad [Lu85]– y, por último, generación de armónicos elevados (*HHG*) –generación de radiación armónica de orden impar de la radiación incidente–.

Tabla I - 2. Regímenes en la interacción láser-molécula para radiación visible.

Campos láser	Intensidad (Wcm^{-2})	Fenómenos
<i>Campos débiles</i>	$<10^6$	No produce saturación. La especie se distorsiona y se polariza.
<i>Campos fuertes</i>	$10^6 < I < 10^8$	Saturación. Absorción entre estados ligados.
<i>Campos intensos</i>	$10^8 < I < 10^{12}$	Las excitaciones multifotónicas son de importancia comparable a las transiciones ligado-ligado.
<i>Campos muy intensos</i>	$10^{12} < I < 10^{14}$	Ionización por encima del umbral (<i>ATI</i>). Iones múltiplemente cargados. Generación de armónicos. Es aplicable la teoría de perturbaciones.
<i>Campos ultraintensos</i>	$>10^{14}$	Mismos efectos que apartado anterior. No es aplicable la teoría de perturbaciones.

Organización de esta Memoria

El trabajo correspondiente a esta Memoria se ha presentado en orden creciente en cuanto a la intensidad de los pulsos láser utilizados, de modo que a medida que avanzamos en los capítulos descendemos en la **Tabla I - 2**, y nos situamos, por tanto, en regímenes en los que la intensidad de los pulsos láser es cada vez más cercana a los campos intramoleculares. Este aumento de la intensidad corresponde a la utilización de sistemas láser de pulsos cada vez más cortos.

En el capítulo II se describirán los resultados correspondientes a la fotodisociación de la molécula de 2-cloroetenilsilano ($H_3Si-CH=CHCl$). Estos experimentos se llevaron a cabo con pulsos láser de duración de nanosegundos en el ultravioleta lejano (en torno a 200 nm). En estos experimentos nos situamos en régimen de intensidades en torno a $10^8 - 10^9 Wcm^{-2}$, de modo que los procesos multifotónicos son de importancia. Se utilizaron tres técnicas distintas para analizar la fotofragmentación de la molécula en esta región espectral. En primer lugar, se describe la fluorescencia espontánea de los fotofragmentos producidos en procesos multifotónicos. A continuación se presentan los resultados correspondientes a las medidas de fluorescencia inducida por láser (*LIF*). Este tipo de experimentos involucra la participación de dos láseres en contrapropagación: el primero produce la fragmentación de la molécula y el segundo analiza los fotofragmentos formados. Por último se describen los resultados obtenidos con la técnica de espectrometría de masas

por tiempo de vuelo (*TOFMS*), con la que se detectaron los fragmentos iónicos formados. La combinación de las tres técnicas experimentales permite obtener información sobre las vías de fragmentación de la molécula.

El capítulo III describe una serie de experimentos en los que se comparan los procesos de fotodisociación y ionización inducidos por pulsos láser de distinta duración –20 ps y 4 ns– en el ultravioleta cercano. La intensidad de los campos láser utilizados se sitúa como máximo alrededor de 10^{12} Wcm⁻² para pulsos de 20 ps, y es algo más de dos órdenes de magnitud menor para pulsos de 4 ns. Se trata, por tanto, en la nomenclatura de la **Tabla I - 2**, de campos intensos. Los estudios comparativos de los fenómenos de disociación y ionización producidos con pulsos de distinta duración nos permiten discutir la competición entre los mecanismos de absorción multifotónica por vía molecular (*ladder climbing*) y el paso a la escala de absorción de fragmentos formados durante la duración del pulso láser (*ladder switching*). Los términos en los que se produce esta competición se discuten más ampliamente en la introducción del capítulo III (pág. 90 y ss.). Se utilizaron dos técnicas de detección: por un lado, la medida de la fluorescencia espontánea de fotofragmentos, y por otro, la medida de la ionización total. En primer lugar (sección III.3) se describirán los resultados obtenidos con cloroetenilsilano en esta nueva región espectral. Los experimentos incluyeron también otras dos moléculas, fenilsilano (C₆H₅SiH₃) y cloruro de vinilo (H₂C=CHCl), que presentan similitudes estructurales o espectroscópicas con el cloroetenilsilano. La misma técnica se aplicó también (sección III.4) a la molécula de cetena (CH₂CO), una molécula ampliamente estudiada en el pasado. En particular, multitud de estudios describen su dinámica de fotodisociación cuando se excita en su primer singlete excitado, en torno a 300 nm (ver **Figura III - 14**, pág. 122). En este trabajo hemos estudiado los fotoproductos generados tras la absorción multifotónica de radiación. La comparación de resultados con pulsos de 4 ns y 20 ps, analizada con la ayuda de un modelo de ecuaciones cinéticas, ha permitido discutir la competición entre los mecanismos accesibles durante la irradiación. Por último (sección III.4) se describen los resultados correspondientes a la molécula de ciclohexano (C₆H₁₂). En dicha sección se utiliza también el método comparativo (pulsos de 4 ns y 20 ps) para analizar los procesos de ionización de la molécula. En el caso del ciclohexano nos interesaba, además, la posibilidad de explorar una peculiaridad espectroscópica conocida como resonancia gigante.

Por último, en el capítulo IV pasamos al régimen de pulso ultraintenso para presentar resultados de generación de armónicos en moléculas orgánicas. Hemos demostrado la capacidad de ciertas moléculas orgánicas (benceno y ciclohexano) de generar armónicos elevados de la radiación fundamental con eficiencias similares, y en ciertos casos, superiores, a los gases nobles.

CAPÍTULO II

Fotodisociación ultravioleta de cloroetenilsilano

II.1. Introducción.

El estudio de la fotodescomposición inducida por láser de compuestos de silicio es una línea de investigación muy activa en la actualidad ([He89], [St90], [Po95], [Be96], [Sa96]), fundamentalmente por su aplicación en la deposición química de vapores (*CVD*), técnica de relevancia en la industria de la microelectrónica, optoelectrónica y fabricación de nuevos materiales cerámicos. Las fuentes de radiación láser pueden utilizarse para inducir procesos de deposición química con el objetivo de crecer láminas delgadas de silicio, SiC o Si/H/C. Además, la espectroscopia láser posee aplicación como herramienta de diagnóstico *in situ* del proceso de deposición.

En particular, los monoorganilsilanos (RSiH_3 , donde R es un grupo alquil, alquenal o fenil) se han revelado como buenos precursores de los procesos de deposición, mientras que los compuestos halogenados correspondientes han recibido hasta ahora una atención limitada. Las posibilidades del cloroetenilsilano ($\text{CHCl}=\text{CHSiH}_3$) como precursor de los procesos de *CVD* se han comenzado a estudiar tanto en el infrarrojo [Sa96] como en el ultravioleta [Po96] y se ha demostrado que esta molécula puede ser precursora de depósitos compuestos por Si/H/C y SiC, con unos contenidos relativos que dependen de las condiciones de irradiación.

La comprensión de los procesos de deposición asistida por láser requiere disponer de una descripción de los mecanismos de excitación y relajación que operan en la irradiación de precursores sólidos o gaseosos. Por ello, la investigación sobre deposición química de vapores se alimenta de los estudios fundamentales de cinética de reacciones, espectroscopia y fotodisociación. En este capítulo se presentará un estudio de los procesos de disociación de la molécula de cloroetenilsilano con pulsos láser de 10 ns de duración en la región del ultravioleta lejano en torno a 200 nm.

El espectro de absorción del cloroetenilsilano fue medido en el Instituto Rocasolano con un espectrofotómetro *Cary 3E* y se muestra en la **Figura II - 1**. Presenta características análogas al espectro del cloruro de vinilo ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$), que se puede ver en la **Figura III - 2** (pág. 102). Ninguna de las dos moléculas absorbe radiación de longitud de onda superior a 230 nm, y ambas presentan una banda de absorción en torno a 200 nm, que en cloroetenilsilano se encuentra a energías algo menores que en cloruro de vinilo. En esta última molécula, esta banda está asignada a la transición de valencia $X^1A' \rightarrow {}^1(\pi^*, \pi)$ [Be74].

Mientras los procesos de disociación de cloruro de vinilo en el ultravioleta lejano han sido estudiados por numerosos autores ([Re91], [Hu95], [Ou96c] y refs. incluidas), estudios análogos en cloroetenilsilano se encuentran en una fase incipiente [Po96].

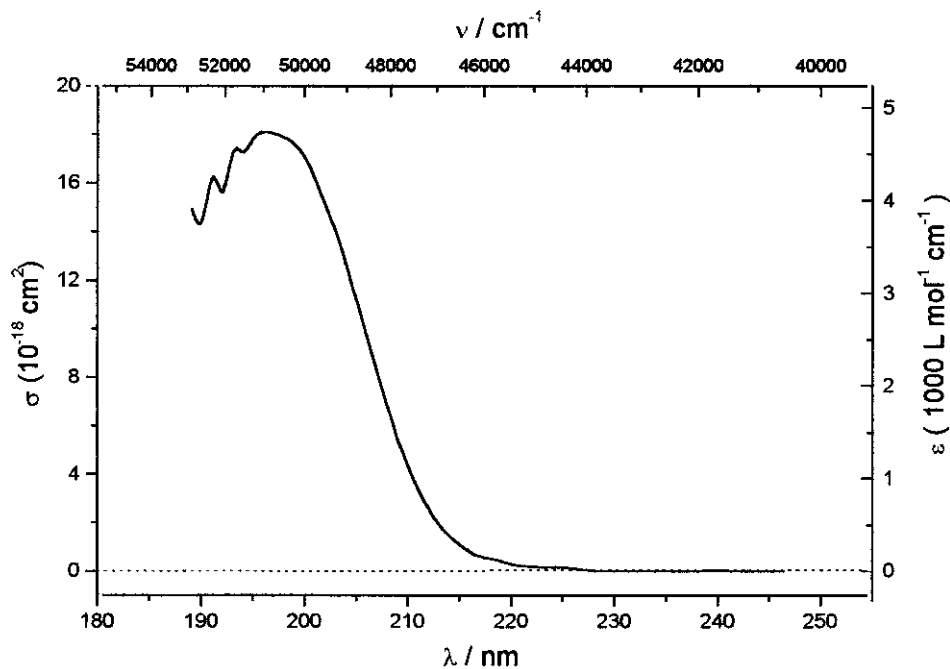


Figura II - 1. Espectro de absorción de cloroetenilsilano en la región entre 185 y 245 nm, medido en un espectrofotómetro Cary 3E.

En el trabajo que se describirá en este capítulo se realiza la irradiación de muestras gaseosas de cloroetenilsilano con radiación láser de longitud de onda en la banda de absorción mencionada. Parte de los estudios se realizaron en la región del máximo de absorción, con un láser de excímero de ArF a 193 nm. Por otro lado, se empleó un láser de colorante doblado en frecuencias, a 212 nm, para explorar la región umbral de la banda. Se utilizaron tres técnicas experimentales distintas: detección de fluorescencia de fotofragmentos excitados, fluorescencia inducida por láser (*LIF*) y espectrometría de masas por tiempo de vuelo (*TOFMS*), cada una de las cuales proporciona información complementaria sobre los procesos de disociación.

La organización del capítulo será como sigue: en primer lugar (sección II.2) se describirán las tres técnicas experimentales utilizadas, en el orden en que han sido presentadas en el párrafo anterior; a continuación, en la sección II.3, describiremos en detalle los resultados experimentales que se obtuvieron a través de cada una de las técnicas mencionadas, respetando el orden inicial, y por último, la sección II.4 contiene una discusión de los resultados obtenidos en el conjunto de los experimentos, junto con las conclusiones que se pueden obtener de ellos respecto a las vías de disociación que se abren tras la irradiación con pulsos láser en el ultravioleta lejano.

II.2. Sistemas experimentales

Para el estudio de la disociación de la molécula de cloroetenilsilano a 193 y 212 nm hemos utilizado un conjunto de técnicas experimentales que proporcionan información complementaria sobre los procesos que sufre la molécula bajo irradiación láser. En primer lugar describiremos los sistemas experimentales utilizados en la detección de fluorescencia espontánea de fotofragmentos tras la fotólisis a 212 nm. Con esta técnica se identificaron los fotoproductos que aparecen en estados electrónicamente excitados. A continuación se describirán las técnicas de fluorescencia inducida por láser (*LIF*). Con estas técnicas investigamos los fotofragmentos formados en el estado electrónico fundamental tras la fotólisis, utilizando un láser de prueba con el que se excita una banda de absorción conocida de los fotofragmentos. La desactivación radiativa de esta transición se registra por medio de detectores de luz visible o ultravioleta. Esta técnica proporciona información directa sobre los procesos primarios de disociación. En las dos técnicas descritas el observable es la intensidad de fluorescencia emitida por los fotofragmentos en un determinado rango de longitudes de onda en función de los distintos parámetros experimentales. Por último, se ha utilizado la técnica de espectroscopía de masas por tiempo de vuelo (*TOFMS*), que difiere de las dos descritas anteriormente en que el observable experimental es en este caso la señal generada en un detector de iones. El uso de un sistema de estas características nos permite identificar, por selección de masas, los fragmentos ionizados que se producen tras la irradiación láser de la molécula, proporcionando así información sobre otro aspecto de la disociación: la producción de fragmentos cargados eléctricamente.

II.2.1. FLUORESCENCIA ESPONTÁNEA DE FOTOFRAGMENTOS

El sistema utilizado en esta serie de experimentos está representado en la **Figura II - 2**. A continuación se presenta una descripción detallada de sus diferentes elementos.

II.2.1.1. SISTEMAS LÁSER

La radiación que produce la fotodisociación molecular es el resultado de la generación del segundo armónico de un láser de colorante en un cristal no lineal de beta borato de bario (β -BaB₂O₄), conocido habitualmente, y en esta Memoria a partir de ahora, como BBO. El láser de colorante es a su vez bombeado por un láser de excímero. Todos estos elementos, junto con las características de la radiación que se genera en ellos, serán descritos en detalle a continuación.

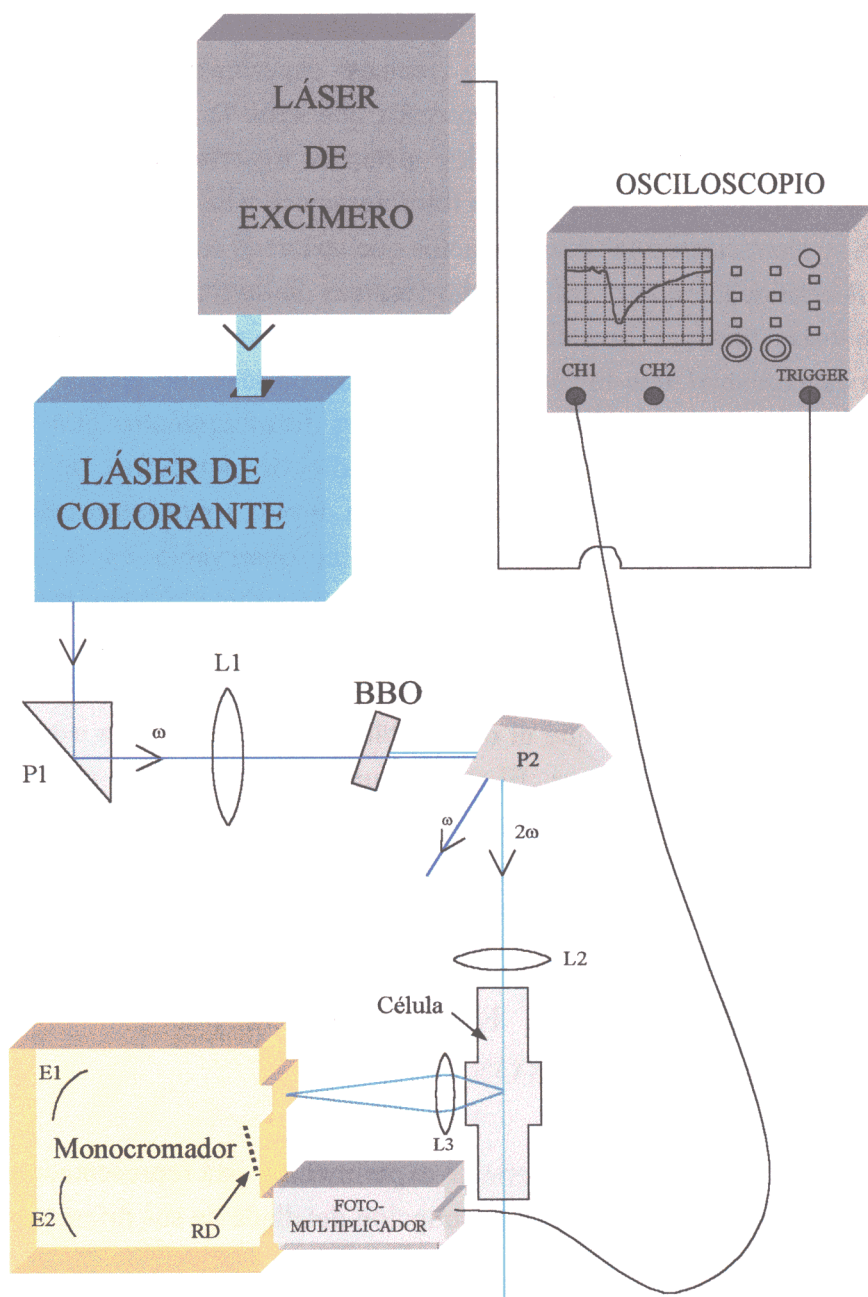


Figura II - 2. Sistema experimental utilizado en la fotólisis de cloroetenilsilano. L1: Lente de vidrio, $f=25$ cm; L2 y L3: lentes de cuarzo ($f_{L2}=12$ cm, $f_{L3}=5$ cm); P1: Prisma de 90°; P2: prisma Pellin-Broca; en el monocromador: E1, E2, espejos cóncavos; RD, red de difracción.

II.2.1.1.a. Láser de excímero

Se trata de un láser de descarga transversal rápida con un sistema de preionización y un interruptor de chispa o *spark-gap* que dispara la descarga principal. Fue fabricado en el Instituto Rocasolano y se describe en detalle en [Ze94] y [Ou96b]. Este sistema se hizo funcionar como láser de excímero de XeCl, utilizando para ello como medio activo una mezcla de gases compuesta de HCl : Xe : He en una relación 1 : 5 : 350, con una presión total de 3.2 bar. La descarga eléctrica se situaba típicamente en 35 kV.

La radiación resultante consiste en pulsos de 308 nm, con una anchura de banda estimada en 5 nm y duración de pulso de unos 10 ns (medida con un fotodiodo rápido ITL y visualizada en un osciloscopio Tektronik 7934). Obtenemos habitualmente en este sistema energías de alrededor de 35 mJ por pulso (medidas con un detector piroeléctrico Gentec ED-200), con variaciones pulso a pulso de aproximadamente un 10%. La frecuencia de repetición usual se encuentra en el rango 0.5 - 1.0 Hz. La sección espacial del haz láser de salida es una mancha rectangular de aproximadamente 1 x 5 cm².

El láser de excímero se utiliza en estos experimentos como láser de bombeo óptico para un láser de colorante, que describiremos a continuación.

II.2.1.1.b. Láser de colorante

Este sistema, ilustrado en la **Figura II - 3**, consiste esencialmente en un oscilador y dos amplificadores, y es bombeado ópticamente por la radiación ultravioleta procedente del láser de excímero descrito en el apartado anterior. Fue construido en el Instituto Rocasolano y está descrito detalladamente en [Ze94] y [Ou96b], de modo que aquí sólo se dará una descripción somera de sus características.

El oscilador está construido según el diseño de Shoshan [Sh77]. La cubeta con la disolución de colorante, o medio activo, se sitúa en el interior de una cavidad óptica selectora que consta de un espejo totalmente reflectante, una red de difracción y un espejo sintonizador. La red de difracción, que se coloca a incidencia rasante, es un elemento dispersivo intracavidad que permite obtener una pequeña anchura de banda ($\approx 0.5 \text{ cm}^{-1}$) en la radiación de salida. La cavidad láser se forma con el primer orden de difracción de esta red. El control micrométrico del ángulo que forma el espejo sintonizador con la red de difracción –realizado bien manualmente o bien mediante un motor paso a paso controlado, a través de una interfaz, por un ordenador personal– permite seleccionar la longitud de onda de salida del láser.

Entre el oscilador y las etapas de amplificación hemos instalado un filtro espacial que reduce notablemente la emisión espontánea amplificada (ASE) del sistema. El haz de salida atraviesa a continuación dos cubetas de colorante que actúan como amplificadores.

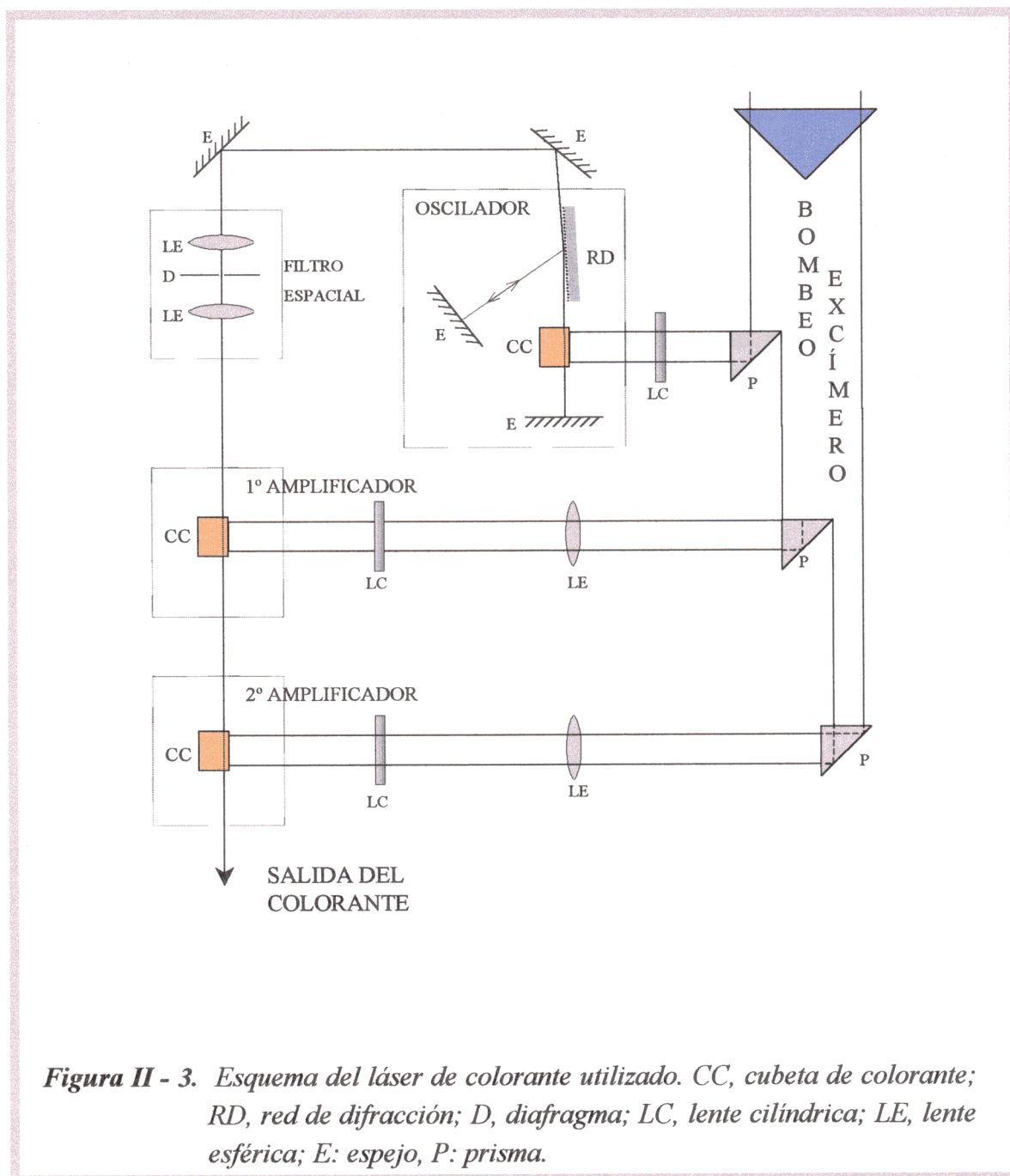


Figura II - 3. Esquema del láser de colorante utilizado. CC, cubeta de colorante; RD, red de difracción; D, diafragma; LC, lente cilíndrica; LE, lente esférica; E: espejo, P: prisma.

El láser está bombeado en sus tres etapas (oscilador más dos amplificadores) por los pulsos ultravioleta producidos en el láser de excímero. La distribución de la energía de bombeo entre las células está en una relación 10 : 40 : 50 para el oscilador, primer amplificador y segundo amplificador, respectivamente. Cada uno de los haces de bombeo se focaliza convenientemente sobre la célula de colorante correspondiente, por

medio de combinaciones apropiadas de lentes cilíndricas y esféricas. Se comprobó que existía el adecuado solapamiento temporal entre la llegada del bombeo y la de la radiación procedente del oscilador a cada una de las células amplificadoras.

Por estas tres células hacemos circular una disolución líquida de un colorante orgánico cuyo rango de emisión cubre la región espectral adecuada al experimento. El sistema de circulación del colorante es común para el oscilador y el primer amplificador, mientras que disponemos de un sistema independiente para el segundo amplificador. La concentración de colorante utilizada para las dos primeras células es la tabulada por las casas fabricantes, mientras que para el segundo amplificador se utiliza una concentración reducida, de dos terceras partes del valor tabulado.

Este sistema permite disponer de pulsos láser de longitud de onda sintonizable, con pequeña anchura de banda en la región en la que existen colorantes comerciales disponibles (rango visible e infrarrojo cercano). Se comprobó además que el haz de salida está fuertemente polarizado.

En los experimentos descritos en esta Memoria el colorante utilizado fue *Stilbeno 3* disuelto en metanol, cuyo rango tabulado de emisión es 412-443 nm, y que habitualmente se hizo trabajar a 424 nm, obteniendo en estas condiciones aproximadamente 1 mJ por pulso (medido con un detector Gentec ED-100).

La anchura de banda de la emisión producida de esta manera fue medida utilizando un etalón cuyo rango espectral es de 0.57 cm^{-1} ([Ze94], [Ou96b]). Se empleó una lente para expandir el haz del colorante hasta que éste abarque la superficie útil del etalón. Así producimos anillos de interferencia cuyas características se pueden poner en relación con la anchura de banda del láser utilizando la fórmula

$$\frac{a}{d} = \frac{\Delta_{\text{LÁSER}}}{R.E.L.} \quad [1]$$

donde a es la anchura de cada anillo iluminado; d , la distancia entre dos anillos consecutivos; $R.E.L.$, el rango espectral libre del etalón, y $\Delta_{\text{LÁSER}}$, la anchura del láser que queremos determinar. Utilizando este método, podemos estimar la anchura de banda del colorante en $\sim 0.5 \text{ cm}^{-1}$.

II.2.1.1.c. Generación del segundo armónico

En estos experimentos hemos utilizado un cristal de BBO para generar el segundo armónico de la radiación fundamental. El cristal, de dimensiones $8 \times 5 \times 7 \text{ mm}^3$, está cortado a 80° respecto a su eje óptico. Es altamente transparente en un amplio rango espectral (165 – 2500 nm) y posee elevados umbrales de daño ($10^9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ para

pulsos de 532 nm y 10 ns de duración). Realizamos con él un doblado en frecuencias de tipo I, de modo que el segundo armónico y la radiación fundamental presentan el mismo plano de polarización. El proceso de generación del segundo armónico en este tipo de cristales anisótropos está descrito en [Ou96b].

El doblado en frecuencias se realiza, tal como indica la **Figura II - 2**, focalizando suavemente la radiación fundamental sobre el cristal, e incidiendo sobre su superficie con el ángulo adecuado. Este ángulo se puede controlar suavemente, ya que el cristal no lineal está situado en una montura con control micrométrico fino en las tres dimensiones. De este modo obtenemos a la salida el haz fundamental junto a su segundo armónico a 212 nm, colineal con el primero. Esta radiación en el ultravioleta conserva las propiedades deseables de la radiación fundamental, como la pequeña anchura de banda y la sintonizabilidad, y presenta una propagación espacial muy similar. En cuanto a la energía, la eficiencia del proceso de doblado de frecuencia fue de aproximadamente un 10%, de manera que obtenemos aproximadamente 100 μ J de radiación ultravioleta a la salida del cristal.

La separación del haz correspondiente al segundo armónico del haz fundamental se realiza mediante un prisma Pellin Broca de cuarzo Spectrosil.

II.2.1.2. CÉLULA DE FLUORESCENCIA

La interacción de la molécula de cloroetenilsilano en fase gaseosa con la radiación ultravioleta se produce en el interior de una célula de vidrio en forma de cruz, representada esquemáticamente en la **Figura II - 4**. Está equipada con ventanas de cuarzo en los extremos de sus cuatro brazos. La dirección más larga de la célula corresponde a la de propagación del láser, y la perpendicular, a la dirección de observación. El haz ultravioleta se focaliza de forma que su cintura esté situada a la altura de la ventana de observación.

La ventana de entrada está inclinada con un ángulo próximo al de Brewster para la luz visible. Así conseguimos, por un lado, evitar las altas reflectividades características de ángulos rasantes [Bo80], y por otro, disponer de la inclinación suficiente para que la sección del haz láser sobre la ventana sea grande. De este modo disminuye el riesgo de daño óptico sobre la ventana, y se reduce la probabilidad de formación de depósitos procedentes de la fotodescomposición producida junto a su pared interior. La ventana de salida presenta también un ángulo elegido de manera que la luz reflejada en ella se dirija hacia una trampa o cuerno de Wood, situado en la parte superior de la célula, donde la luz sufre múltiples reflexiones, de modo que se minimiza la luz láser dispersada en la zona de observación.

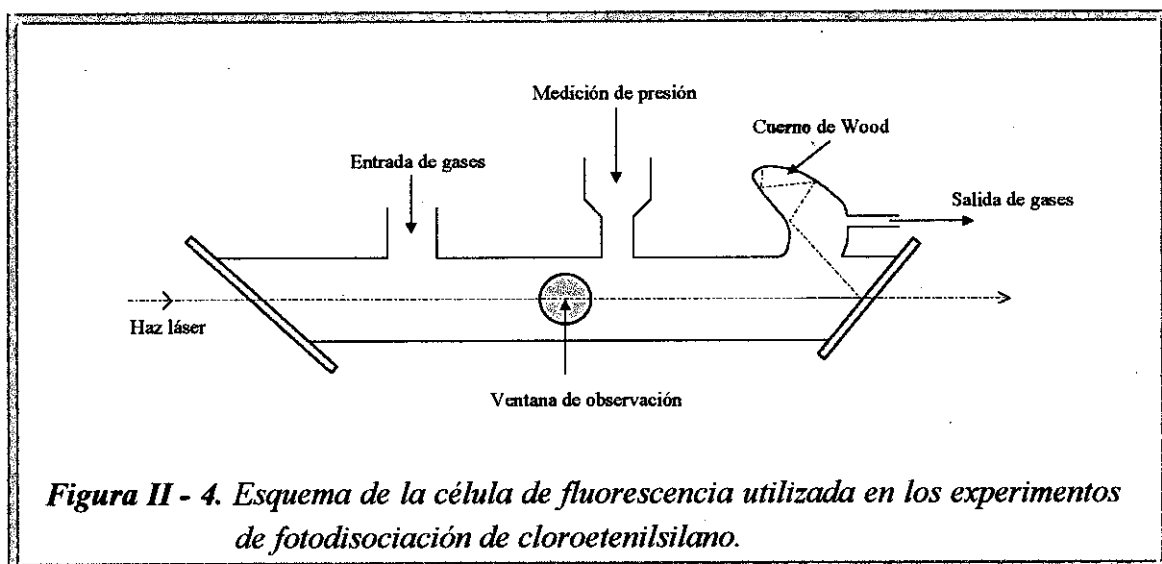


Figura II - 4. Esquema de la célula de fluorescencia utilizada en los experimentos de fotodisociación de cloroetenilsilano.

La célula dispone también de un conducto al que se conecta un manómetro capacitivo Baratron (MKS Instruments, rango 0 – 1 Torr), además de una entrada y una salida de gases que permiten el uso de la célula en flujo, aunque en los experimentos aquí descritos siempre se utilizó en régimen estático.

II.2.1.3. MUESTRA GASEOSA DE CLOROETENILSILANO

La síntesis de la muestra empleada de cloroetenilsilano ($\text{ClHC}=\text{CHSiH}_3$) se realizó en los laboratorios del Dr. Pola –de la *Academy of Sciences of the Czech Republic*– con el método descrito en [Sa96] o [Po96]. Su pureza fue analizada en el Instituto Rocasolano por cromatografía de gases y se encontró un valor del 95%. Antes de su utilización fue sometida a desgasificación en nitrógeno líquido. Se almacena a 5°C y en la oscuridad.

II.2.1.4. SISTEMA DE DETECCIÓN

La fluorescencia producida por los fotofragmentos generados en la fotólisis del cloroetenilsilano se observa a 90° respecto a la dirección de propagación del láser, en la forma como queda reflejado en la Figura II - 2. Situamos una lente de cuarzo de 4 cm de focal junto a la ventana de observación, formando así la imagen de la región en la que se emite fluorescencia sobre la entrada de un monocromador Spektronik de 0.5 m, con una red de difracción de 1200 líneas/mm, de manera que coincidan los números f de los sistemas ópticos. El control de la longitud de onda que selecciona el monocromador se realiza con un motor paso a paso desde un ordenador personal.

En ciertos experimentos, en lugar del monocromador, o además de él, se utilizaron filtros ópticos de dos tipos: por un lado, filtros de tipo *cut-off* (HOYA), de paso largo; por otro, filtros interferenciales (SPECAC), de 10 nm de anchura.

A la salida del monocromador –o en su caso, de los filtros– se encuentra un fotomultiplicador EMI 9816 QB, alimentado a –2.2 kV con una fuente estabilizada de alta tensión (Brandenburg Alpha Serie II, modelo 2507). La señal generada en éste se puede, bien visualizar en un osciloscopio digital de 40 MHz (Tektronik 2430A), o introducir en una unidad integradora *boxcar* (Stanford Research Systems SR250) que, a través de una interfaz SR245, envía la señal tratada al ordenador personal.

II.2.1.5. SINCRONIZACIÓN DE LOS SISTEMAS Y TOMA DE DATOS

En los experimentos descritos en esta Memoria, el láser de excímero funciona en régimen de disparo interno con una frecuencia que puede variar entre 0.2 y 1 Hz. Es, pues, el láser de excímero el que inicia la cadena de sucesos que conducen a la detección. Para ello, disponemos de una fibra óptica situada de manera que recibe la luz generada en el arco voltaico producido en el interruptor de chispa que cierra el circuito principal del láser de excímero. Este arco es una buena señal de disparo, ya que precede al pulso láser en unos cientos de ns. La señal luminosa transmitida a través de la fibra es detectada por un fotodiodo rápido, y es la señal eléctrica inducida en éste lo que actúa como disparo externo de los aparatos de detección (osciloscopio o *boxcar*).

Durante la adquisición automática de espectros utilizamos unos programas escritos en lenguaje Turbo Basic [Ze94] que permiten la comunicación en ambos sentidos con la interfaz del ordenador. La secuencia de acontecimientos es la siguiente: el láser se dispara, activando así la unidad *boxcar*, que recoge la señal correspondiente a ese disparo, y dispara a su vez la interfaz del ordenador, que le comunica a éste el valor del dato. Para una misma longitud de onda en el monocromador se recogen tantos datos como se le haya indicado al programa al comienzo de la adquisición del espectro. Una vez registrados, el ordenador procede a realizar un promedio y almacenar en un fichero el valor correspondiente. A continuación envía una señal a la interfaz de manera que la longitud de onda cambie en el monocromador en la cantidad también señalada al principio. Tras el movimiento, el proceso de registro comienza de nuevo hasta que el rango deseado haya sido cubierto.

II.2.2. FLUORESCENCIA INDUCIDA POR LÁSER

En los experimentos de fluorescencia inducida por láser (*LIF*) se utiliza un láser de colorante en el visible (500-600 nm) como haz de prueba que excita una transición electrónica de los fragmentos resultantes de la disociación inducida por un láser en el

ultravioleta. Entre el láser de disociación y el de prueba transcurre un tiempo que en el presente experimento se controló por medio de retrasos ópticos o electrónicos. La muestra gaseosa se introduce en una célula estática en el interior de la cual coinciden los dos haces láser en contrapropagación. La fluorescencia producida tras la doble irradiación se recoge con una lente sobre el dispositivo de detección, un fotomultiplicador, que está precedido, bien por uno o varios filtros ópticos, o por un monocromador.

Los experimentos se realizaron en dos laboratorios diferentes: los del Instituto Rocasolano, en Madrid, y los laboratorios del centro FO.R.T.H., en Creta (Grecia). Se tomaron medidas preliminares en el Instituto Rocasolano, como continuación de los experimentos descritos en la sección anterior. En ellos se produce la fotólisis del cloroetenilsilano con un láser de colorante doblado, a 212 nm, y la excitación con otro láser de colorante que utilizamos con Rodamina 6G en su rango de emisión láser (570 – 616 nm). Ambos láseres están bombeados por un mismo láser de excímero, de modo que el retraso entre ellos se controla sólo ópticamente, y, por tanto, en un rango de unos pocos nanosegundos. Los caminos se fijaron de manera que el láser de excitación llegara a la región de interacción unos 10 ns más tarde que el láser de disociación, retraso que fue medido con un fotodiodo rápido (ITL).

El sistema experimental correspondiente a la fotólisis a 212 nm supone una extensión del que se describe en la sección II.2.1. El mismo láser de excímero bombea en este caso dos láseres de colorante, y es el segundo de ellos el que funciona como láser de prueba en los experimentos de fluorescencia inducida. Estos experimentos se llevaron a cabo en régimen estático en una célula que se describirá en el apartado II.2.2.3 (pág. 27), y la focalización de los dos haces láser se realiza con lentes de 30 cm de focal; mucho más suave, por tanto, que en los experimentos de fluorescencia espontánea. Con ello se minimizan los procesos multifotónicos. La detección de la fluorescencia se realiza de manera similar a como se describió en el apartado II.2.1.4.

En una etapa posterior se extendieron estos experimentos a la región del máximo de la banda de absorción de cloroetenilsilano (ver **Figura II - 1**, pág. 16), utilizando para la fotólisis un láser de excímero de ArF con emisión a 193 nm. Se utilizó como láser de prueba un láser de colorante bombeado por un láser de excímero de XeCl. En este caso el retraso temporal entre el haz de disociación y el de prueba podía ser controlado electrónicamente.

El sistema utilizado en esta segunda parte de los experimentos, que contiene dos sistemas láser independientes, se representa esquemáticamente en la **Figura II - 5**, y queda descrito en los párrafos que siguen.

II.2.2.1. SISTEMAS LÁSER

Como láser de disociación se utilizó un láser de excímero de ArF construido en los talleres del FO.R.T.H., en Creta, que produce pulsos a 193 nm con una energía de 200 mJ y con una frecuencia de repetición de hasta 3 Hz. Esta energía por pulso excede las necesidades del experimento, de modo que en la mayoría de los casos nos limitamos a utilizar una pequeña fracción del haz de unos 10 mJ por pulso.

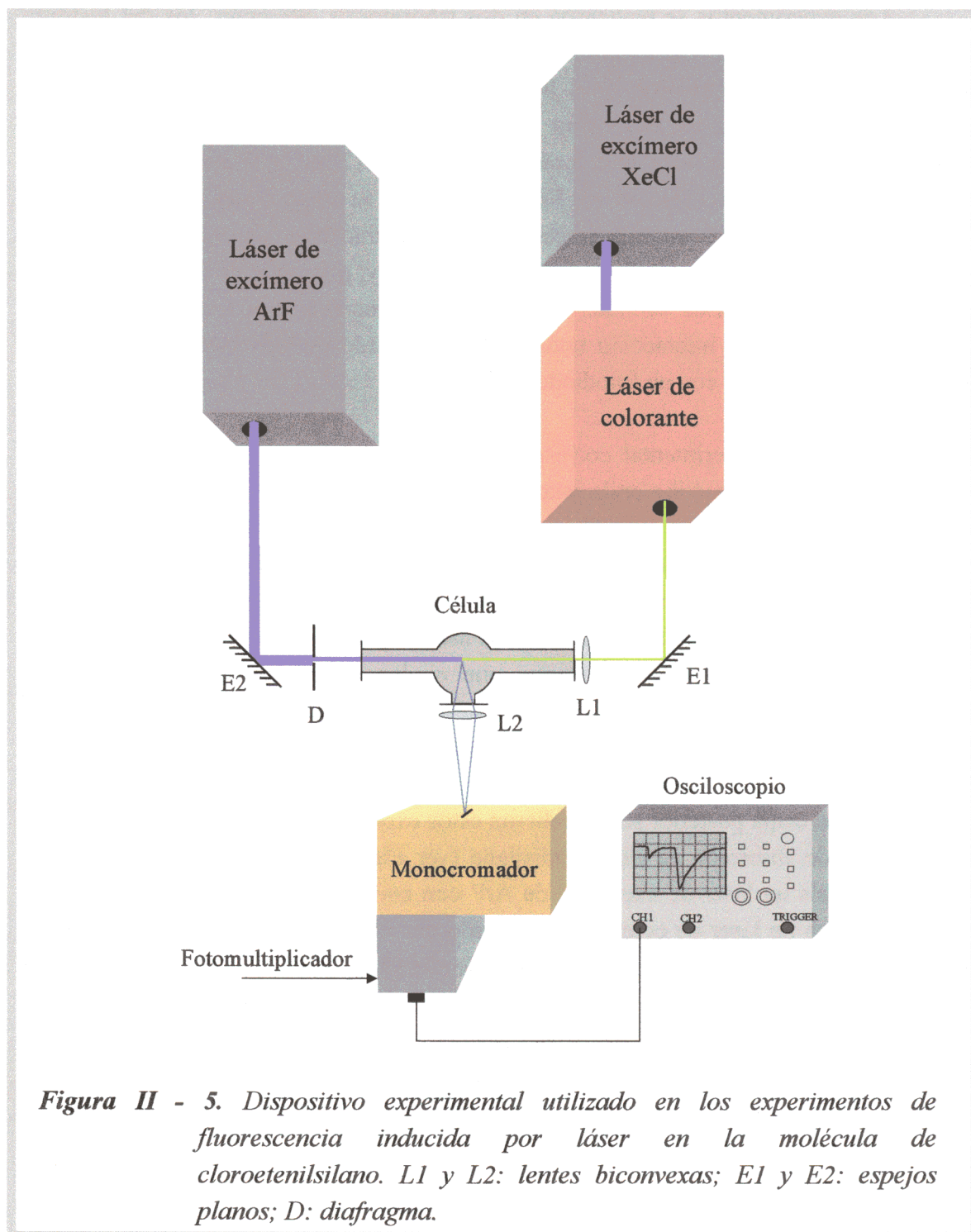


Figura II - 5. Dispositivo experimental utilizado en los experimentos de fluorescencia inducida por láser en la molécula de cloroetenilsilano. L1 y L2: lentes biconvexas; E1 y E2: espejos planos; D: diafragma.

El láser de prueba es un láser de colorante Lambda Physik (FL 2002) bombeado por un láser de excímero Lambda Physik (EMG 201 MSC), que hacemos funcionar como láser de XeCl y que produce pulsos a 308 nm de unos 250 mJ por pulso con una frecuencia de repetición de hasta 10 Hz. El láser de colorante fue utilizado con dos colorantes: Rodamina 6G (rango 570–616 nm) y Coumarina 153 (rango 516–592 nm). A la salida se obtienen pulsos de una anchura de banda de unos 0.5 cm^{-1} . En esta región de longitudes de onda la energía por pulso es típicamente de 4 mJ.

II.2.2.2. CONTROL DEL RETRASO TEMPORAL ENTRE LOS HACES LÁSER

El láser de ArF se dispara internamente a la frecuencia de repetición deseada para el experimento, situada entre 2 y 3 Hz. Este láser genera, a través de una salida de sincronización (*SYNC. OUTPUT*), un pulso cuadrado de 10 μs de duración que se inicia 3.5 μs antes de la emisión láser. Utilizando este pulso como entrada para un generador de retrasos variable, obtenemos el pulso destinado a disparar el excímero de XeCl. El sistema nos permite ajustar el retraso entre láseres desde la situación de total solapamiento temporal hasta una situación de máximo retraso en la que el láser de prueba se dispara 170 μs después del láser de fotólisis.

II.2.2.3. CÉLULA DE FLUORESCENCIA

Los dos haces coinciden en contrapropagación en el centro de una célula cilíndrica de vidrio equipada con ventanas de cuarzo similar a la descrita en la sección anterior (apartado II.2.1.2), aunque de brazos más largos y con un ensanchamiento en la zona de detección. Esta célula se describe en detalle en [Ze94]. Con ella no es posible utilizar haces fuertemente focalizados por la limitación que imponen las dimensiones de la misma; sin embargo, la luz dispersada que alcanza la ventana de detección queda reducida notablemente.

II.2.2.4. SISTEMA DE DETECCIÓN Y REGISTRO DE DATOS

La detección de la fluorescencia se realiza con un fotomultiplicador Hamamatsu R955. Utilizamos tres tipos de dispositivos para la selección espectral: un filtro interferencial de banda centrada en 470 nm, un conjunto de filtros de cristal líquido sintonizables en el rango 400-700 nm (Varispec CRI), todos ellos de 10 nm de anchura de banda, y por último, un monocromador Jarrell-Ash de 0.5 m (1200 líneas/mm). La señal eléctrica producida en la salida del fotomultiplicador se observa en tiempo real en un osciloscopio Lecroy 9414 (150 MHz), y las trazas correspondientes, tras el número de disparos sobre los que se desee promediar (típicamente, 100 disparos), son transferidas a un ordenador personal para el análisis posterior.

Resultará útil para la posterior presentación de los resultados experimentales mostrar aquí el tipo de señal que se registra en el osciloscopio. En la **Figura II - 6** se muestran las trazas temporales correspondientes a la irradiación con el láser de fotólisis (193 nm) y el de prueba (578 nm), así como las que se obtienen con uno u otro láser separadamente. Las tres trazas aquí representadas fueron registradas sucesivamente para una presión de 110 mTorr de cloroetenilsilano en la célula.

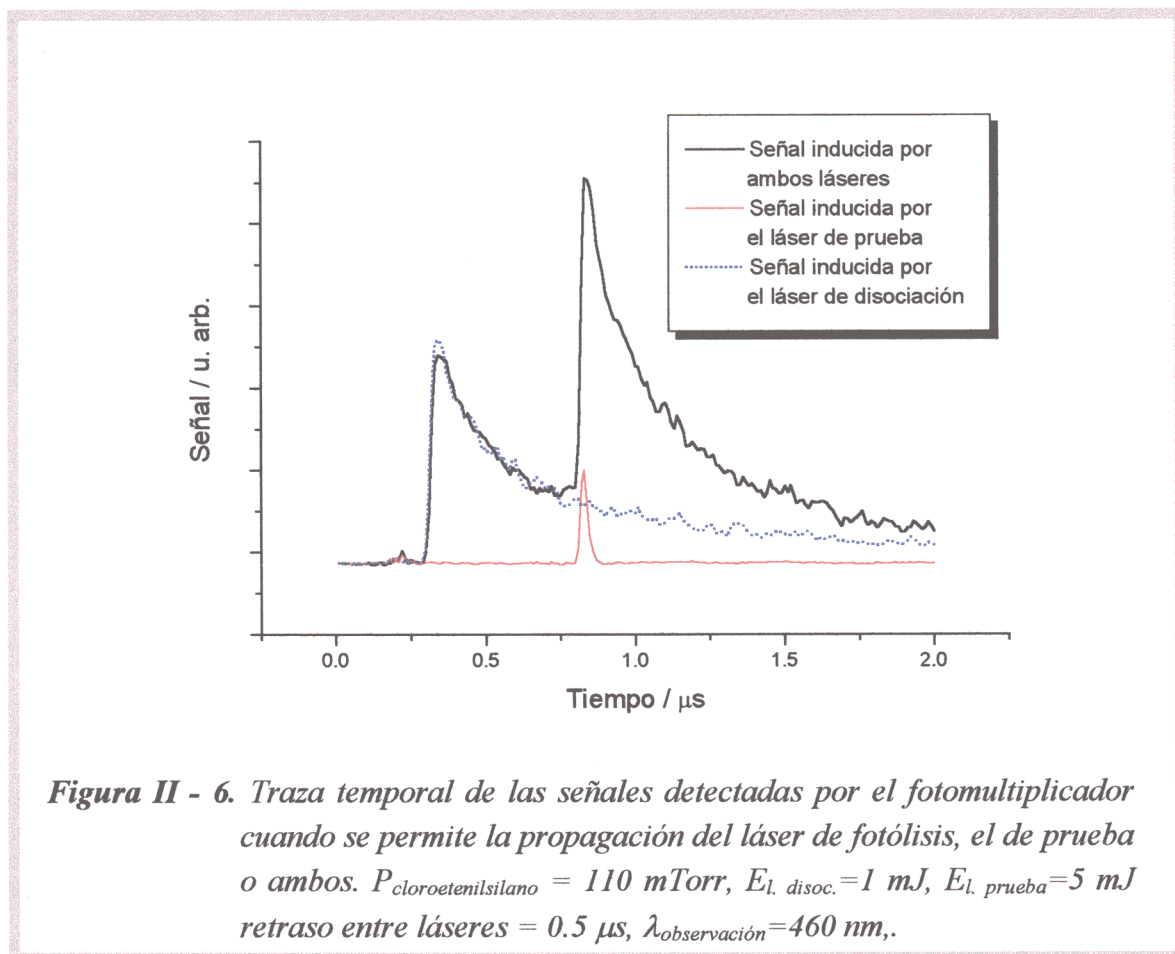


Figura II - 6. Traza temporal de las señales detectadas por el fotomultiplicador cuando se permite la propagación del láser de fotólisis, el de prueba o ambos. $P_{\text{cloroetenilsilano}} = 110 \text{ mTorr}$, $E_{l. \text{ disoc.}} = 1 \text{ mJ}$, $E_{l. \text{ prueba}} = 5 \text{ mJ}$ retraso entre láseres = $0.5 \mu\text{s}$, $\lambda_{\text{observación}} = 460 \text{ nm}$.

En la **Figura II - 6** observamos las dos componentes de las que consta la señal total cuando permitimos la propagación de ambos láseres en la célula de fluorescencia: una primera parte correspondiente a la emisión espontánea tras irradiación con el láser ultravioleta, y una segunda, inducida por el láser de prueba, que es la señal en la que estamos interesados. Durante toda la serie de experimentos se registraron estas tres trazas. En este ejemplo el haz ultravioleta estaba focalizado en el centro de la célula de fluorescencia con una lente de 30 cm de focal. El uso de esta lente produce intensidades elevadas, y permite la participación de los procesos multifotónicos que originan la señal de fluorescencia espontánea. Es éste el motivo por el que ambas señales son de intensidad comparable. Una buena parte de los experimentos fueron realizados sin focalizar el haz ultravioleta, lo cual incrementó notablemente la relación entre la señal inducida y la espontánea.

Los datos que se extraerán a partir de trazas como la que se representa en la **Figura II - 6** son de dos tipos:

- Magnitud de la señal inducida en función de diversos parámetros experimentales. Estos datos se obtuvieron tras confeccionar una traza correspondiente a la señal inducida, resultado de sustraer, al fichero correspondiente a la doble irradiación, los dos ficheros correspondientes a la irradiación con uno y otro láser. La traza correspondiente era después integrada entre dos límites temporales adecuados.
- Tiempos de vida de las emisiones. Estos valores se obtuvieron al realizar un ajuste de los parámetros de la función de caída exponencial a las trazas con la “señal inducida” de las que se habla en el párrafo anterior. En todos los casos analizados se obtuvieron buenos ajustes a funciones monoexponenciales del tipo $S = S_0 + A \cdot \exp[-(t - t_0)/\tau]$, donde τ es el tiempo de decaimiento.

Este modo de almacenamiento de datos, según el cual se recoge la señal en el tiempo, presenta una serie de ventajas. Por un lado, podemos, a la vez que recogemos la fluorescencia inducida, observar también la espontánea. Además, los datos contienen el comportamiento temporal de las emisiones; por último, evitamos la contaminación de la señal con la luz dispersada del láser de colorante, pues ésta se concentra en los primeros nanosegundos de la traza.

II.2.3. ESPECTROMETRÍA DE MASAS POR TIEMPO DE VUELO

El dispositivo que utilizamos en estos experimentos aparece representado esquemáticamente en la **Figura II - 7**. A continuación se presenta una descripción de sus componentes.

II.2.3.1. SISTEMAS LÁSER

En estos experimentos se utilizaron dos tipos de fuentes láser que ya han sido descritas en las secciones precedentes. Los experimentos a 193 nm se realizaron con un láser de excímero de ArF cuyas características se detallan en el apartado II.2.2.1, mientras que los experimentos a 212 nm fueron realizados con un sistema similar al que se describió en el apartado II.2.1.1. En este último, un láser de excímero de XeCl (EMG 201 MSC, Lambda Physik) bombea un láser de colorante (FL 2002, Lambda Physik) que funciona con Stilbena 3 (rango de emisión 405 – 467 nm), cuya máxima eficiencia se sitúa en 425 nm. La radiación a 212 nm se obtiene por medio del doblado de

frecuencias del láser de colorante en un cristal no lineal de BBO, proceso que cursa con una eficiencia en torno al 10%. Con el objeto de situarnos en regímenes comparables, trabajamos en los mismos rangos de energía (6-160 μJ) para las dos longitudes de onda. Por último, el haz láser se focaliza con una lente de cuarzo de 15 cm de focal en el interior de una cámara de haces moleculares.

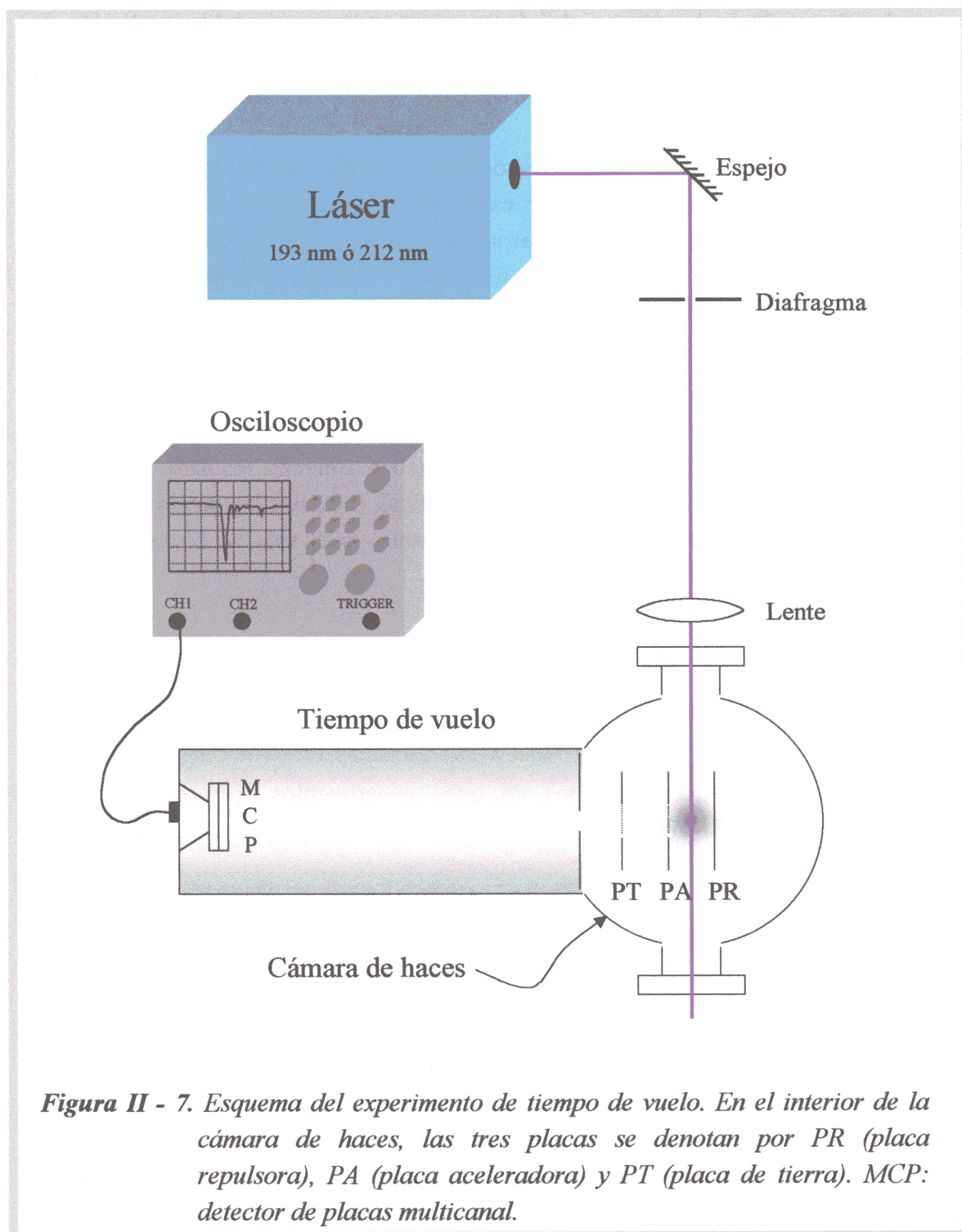


Figura II - 7. Esquema del experimento de tiempo de vuelo. En el interior de la cámara de haces, las tres placas se denotan por PR (placa repulsora), PA (placa aceleradora) y PT (placa de tierra). MCP: detector de placas multicanal.

II.2.3.2. CÁMARA DE HACES Y SISTEMA DE TIEMPO DE VUELO

Los experimentos se realizaron sobre un haz molecular pulsado de la especie en estudio. La muestra de cloroetenilsilano se expande a una precámara hasta su presión de vapor. A través de una válvula piezoeléctrica (Laser Technics) de 0.3 mm de diámetro se expande el haz molecular hacia el interior de una cámara de vacío que típicamente alcanza 10^{-6} mbar, o 10^{-4} mbar cuando pulsamos el haz molecular. La válvula se mantiene abierta durante unos 200 μ s y se pulsa en sincronización con el disparo del láser de modo que se maximice la señal de iones que se recoge en el detector. La interacción con el pulso láser se produce a unos 5 cm de la válvula en la que se origina el haz molecular, en una región en la que se puede considerar que no hay colisiones entre moléculas. El haz láser entra y sale de la cámara a través de ventanas de cuarzo. Este montaje se indica esquemáticamente en la **Figura II - 7**, en la que el haz molecular se expande en la dirección perpendicular al papel, en el centro de la cámara.

El sistema de tiempo de vuelo (*time of flight*, o *TOF*) sigue el diseño de Wiley y McLaren [Wi55]. Consiste en un conjunto de tres placas metálicas separadas entre sí por 2 cm entre las que se aplican potenciales eléctricos que extraen los iones positivos creados en la zona de interacción y los aceleran hacia una región de vuelo libre. En el extremo de esta región se encuentra el detector de iones, un detector de placas multicanal (*MCP*). Habitualmente las tres placas de la región de interacción se conectan a potenciales de 1900 V (placa repulsora), 1500 V (placa aceleradora) y 0V (placa de tierra). El campo extractor es, por tanto, de 200 V/cm, y posteriormente los iones son acelerados por un campo de 750 V/cm. Entre la cámara de haces y el tubo de vuelo libre se encuentra un diafragma de unos 2 mm de diámetro que colima el haz de iones. La región de vuelo libre tiene una longitud de 1 m, y a lo largo de ella se encuentran dos pares de placas, en horizontal y vertical, para corregir posibles desviaciones del haz de iones, así como una lente de Einzel. Esta última es una lente electrostática con un efecto focalizador sobre el haz, que resulta útil si éste es inicialmente muy divergente. En nuestro caso, probablemente debido a la presencia del diafragma, que colimaba en gran medida el haz de iones, no necesitamos poner en funcionamiento este elemento. Al extremo del tubo se encuentra el detector, unas placas multicanal (*MCP*).

II.2.3.3. DETECCIÓN Y REGISTRO DE LAS SEÑALES

La salida de las placas multicanal se visualiza y promedia por el número de disparos deseado en un osciloscopio Lecroy 9354 A de 500 MHz. La resolución en la detección se estima en una unidad de masa atómica en la región de M~300 u.m.a., lo cual nos permite resolver sin problemas todas las masas de los fragmentos que aparecen en estos experimentos. Las señales registradas en el osciloscopio son transferidas a un ordenador personal para su posterior análisis.

II.3. Resultados experimentales.

En las páginas siguientes se presentan los resultados relativos a la fotodisociación de cloroetenilsilano en su banda de absorción centrada en 195 nm. En primer lugar se mostrarán los espectros de fluorescencia espontánea de fotofragmentos. A continuación presentaremos los datos que se obtuvieron en los experimentos de fluorescencia inducida. Por último, mostraremos los resultados experimentales obtenidos con la técnica de espectrometría de masas por tiempo de vuelo.

II.3.1. FLUORESCENCIA ESPONTÁNEA DE FOTOFRAGMENTOS

En estos experimentos se registró el espectro de emisión de fluorescencia de fotofragmentos en la región 200 – 650 nm en la fotólisis de cloroetenilsilano a 212 nm. Se detectaron emisiones que se asignan a tres fotofragmentos: Si atómico y las especies diatómicas SiH y C₂. A continuación se muestran los espectros obtenidos y el comportamiento de las señales ante variaciones en la energía del láser.

II.3.1.1. ESPECTRO DE EMISIÓN DEL FRAGMENTO Si

En la región de cortas longitudes de onda –entre 200 y 300 nm– se observó una serie de emisiones espectralmente estrechas que se asignaron a transiciones del átomo de Si. Además de ellas, se observó una línea adicional a 390.5 nm. Seis de las siete emisiones observadas, las más intensas, se muestran en la **Figura II - 8**, junto con las asignaciones correspondientes. La séptima no se pudo observar en estas condiciones debido a su débil intensidad. Sin embargo, se detectó en segundo orden de difracción, ya que en esta posición la red presenta una mayor eficiencia. Esta última transición se puede ver en la **Figura II - 9**.

El espectro que se muestra en la **Figura II - 8** se tomó sobre una muestra de 150 mTorr de cloroetenilsilano con una resolución de 30 Å. Se presentan los datos tal como fueron registrados, sin corregir por la respuesta del sistema de detección. En la región en la que se dispone de una curva de calibración de este sistema –es decir, para longitudes de onda superiores a ~250 nm– la indicamos con una línea de puntos en la figura. La calibración del sistema de detección se describe en detalle en [Ou96b] y en esta región espectral se realizó con ayuda de una lámpara de mercurio de media presión.

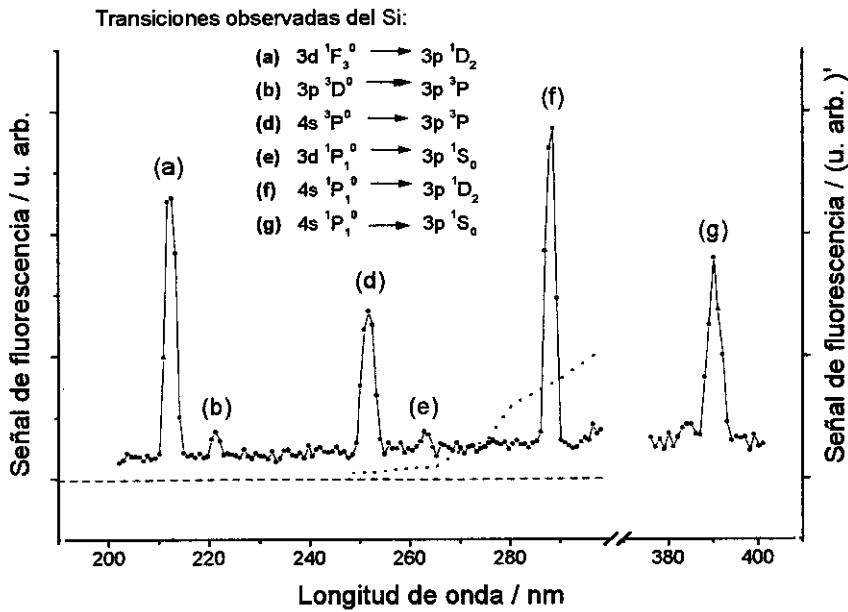


Figura II - 8. Espectro de fluorescencia de fotofragmentos en la fotólisis de cloroetensilano a 212 nm: transiciones del fragmento atómico Si. La escala vertical utilizada para la transición (g) no es la misma que la del resto del espectro. Presión de cloroetensilano: 150 mTorr. Resolución: 30 Å. La línea de puntos indica la curva de respuesta del sistema.

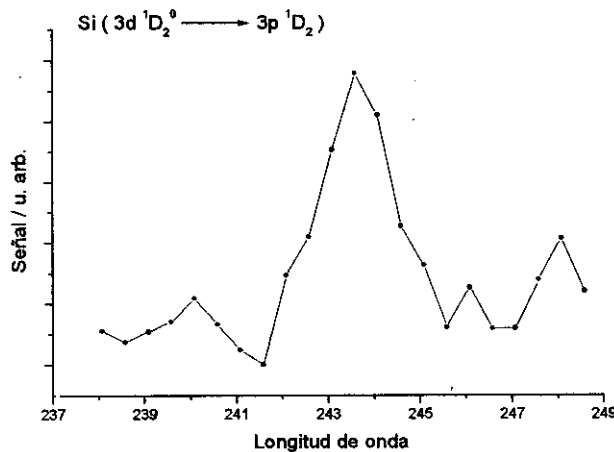


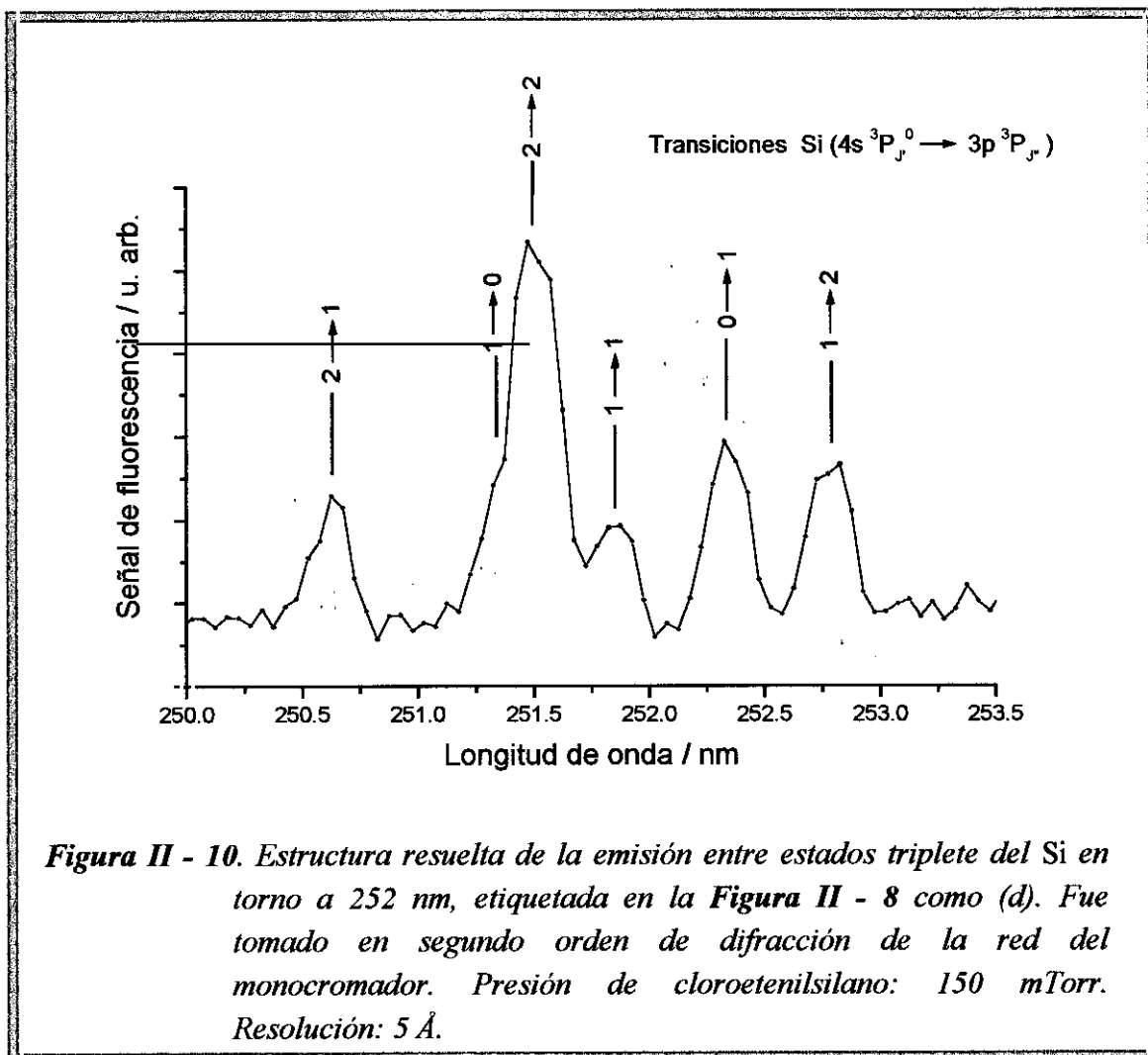
Figura II - 9. Señal de fluorescencia producida en la transición $3d\ ^1D_2^0 \rightarrow 3p\ ^1D_2$ del átomo de Si. La detección se realiza en segundo orden de difracción. Resolución espectral: 20 Å.

En la **Tabla II - 1** aparecen listadas todas las emisiones del fragmento atómico Si registradas en este experimento, junto con su asignación.

Tabla II - 1. Transiciones del átomo de Si observadas en el experimento de fotofragmentación de cloroetenilsilano.

Etiqueta de la transición	Estado inicial		Estado final	Longitud de onda de la transición (nm)
(a)	$3d\ ^1F_3^0$	→	$3p\ ^1D_2$	212.5
(b)	$3p\ ^3D^0$	→	$3p\ ^3P$	221.5
(c)	$3d\ ^1D_2^0$	→	$3p\ ^1D_2$	243.5
(d)	$4s\ ^3P^0$	→	$3p\ ^3P$	251.7
(e)	$3d\ ^1P_1^0$	→	$3p\ ^1S_0$	263.1
(f)	$4s\ ^1P_1^0$	→	$3p\ ^1D_2$	288.2
(g)	$4s\ ^1P_1^0$	→	$3p\ ^1S_0$	390.5

Tal como se puede observar en esta tabla, dos de las transiciones observadas, las etiquetadas como (b) y (d), corresponden a transiciones entre estados triplete del átomo de Si. En nuestro experimento ha sido posible resolver la estructura fina de la transición (d), es decir, $4s\ ^3P_J^0 \rightarrow 3p\ ^3P_J$, entre niveles de distinto momento angular total. Esto se refleja en la **Figura II - 10**, en la que se aprecia que se han resuelto todas las transiciones individuales, salvo la $1 \rightarrow 0$ y $2 \rightarrow 2$, que aparecen parcialmente solapadas. Este espectro, registrado con una resolución de $5\ \text{Å}$, fue adquirido en segundo orden de difracción de la red, ya que en primer orden la señal no era lo suficientemente intensa para trabajar con la resolución deseada.



II.3.1.2. ESPECTRO DE EMISIÓN DEL FRAGMENTO SiH

En la región entre 400 y 430 nm se detectó una emisión que se muestra en la **Figura II - 11**, y que se asigna a la secuencia vibracional $\Delta v=0$ de la transición del fragmento diatómico SiH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$).

Los espectros fueron tomados en condiciones similares a las del Si atómico, salvo que en esta ocasión utilizamos un filtro de tipo *cut-off* con el corte en 320 nm (HOYA Y32) para evitar el solapamiento del segundo orden de las emisiones atómicas del silicio con la emisión de interés en este caso.

El espectro de emisión de fluorescencia que mostramos en la **Figura II - 11** es el resultado de promediar varios espectros experimentales registrados a lo largo del transcurso del experimento. Se asignan en la figura las transiciones vibracionales que contribuyen a la secuencia $\Delta v=0$, correspondientes a $v' - v'' = 0 - 0, 1 - 1$ y $2 - 2$.

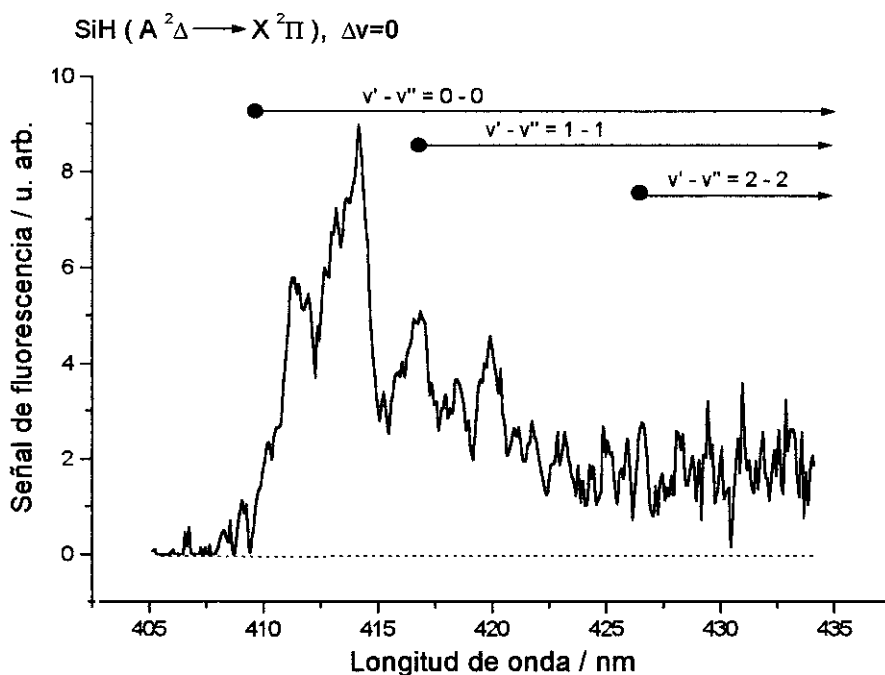


Figura II - 11. Espectro de la emisión de fluorescencia del fotofragmento SiH desde su estado excitado $A^2\Delta$ tras la fotólisis de 150 mTorr de cloroetenilsilano a 212 nm. La resolución es de 5 Å.

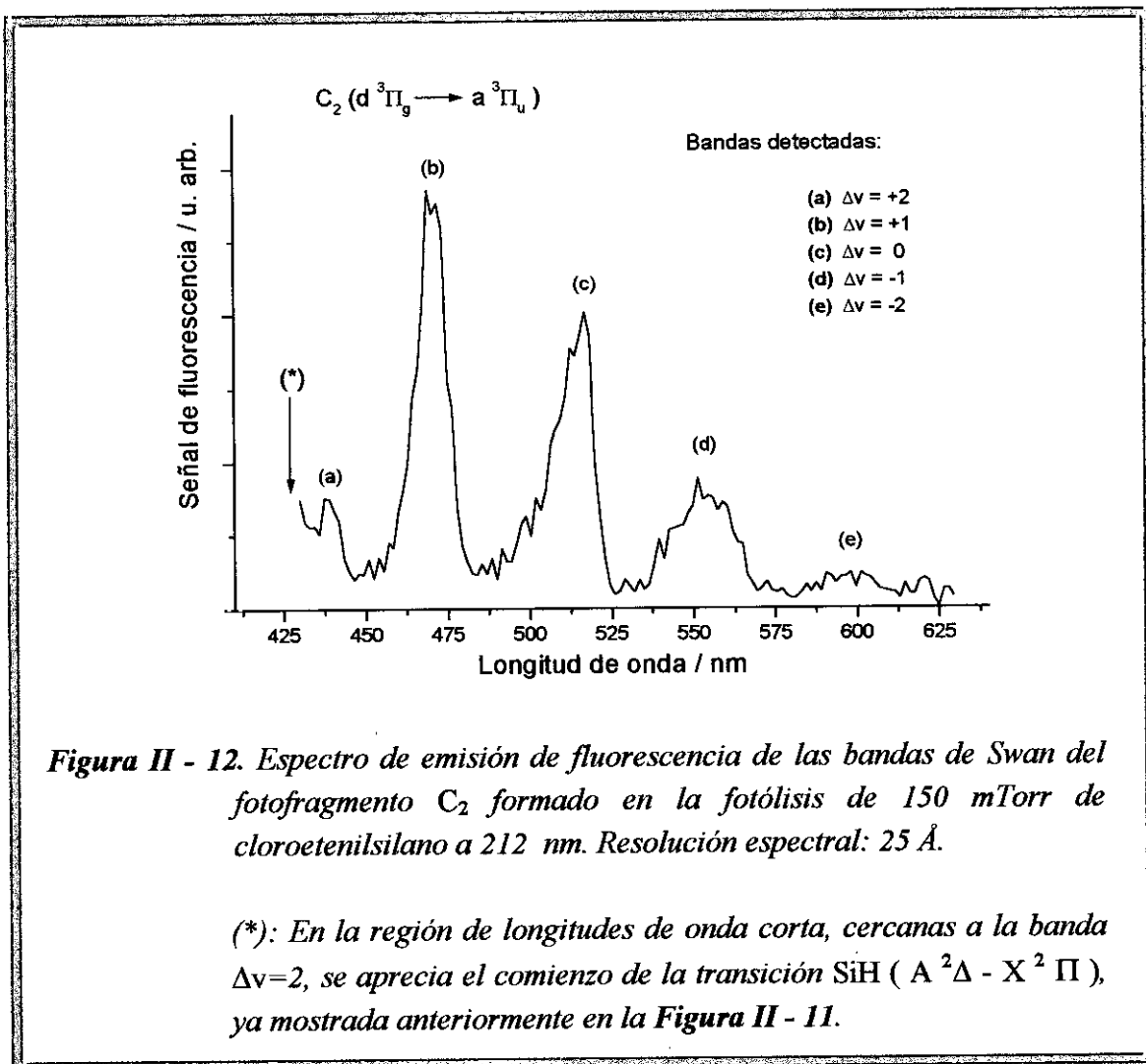
II.3.1.3. ESPECTRO DE EMISIÓN DEL FRAGMENTO C_2

Por último, en regiones de mayor longitud de onda, entre 430 y 650 nm, detectamos una serie de bandas que atribuimos a la transición de $^3\Pi_g \rightarrow ^3\Pi_u$ del fragmento C_2 . Estas bandas son conocidas en la literatura como *bandas de Swan*. Mostramos el espectro correspondiente a estas emisiones en la **Figura II - 12**.

Se observan cinco bandas, correspondientes a transiciones vibracionales con $\Delta v = +2, +1, 0, -1$ y -2 . La banda $\Delta v = +2$ aparece parcialmente solapada con la emisión del SiH, mientras que la banda $\Delta v = -2$ posee una intensidad sólo ligeramente superior al umbral de detección de nuestro sistema.

El espectro de la **Figura II - 12** fue tomado con una resolución de 25 Å y se muestra ya corregido por la respuesta del sistema, aunque ésta es relativamente plana en esta zona, de modo que la corrección apenas afecta a la apariencia del espectro. Una vez más, al igual que en la detección del SiH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$), utilizamos un filtro *cut-off* de

320 nm (HOYA Y32) ante la entrada del monocromador, pues de otro modo nos encontramos con el segundo orden de las emisiones del Si en la región de observación.



Se aprecia en la **Figura II - 12** que la estructura rovibracional de las bandas no aparece resuelta. Esto es en parte debido a la limitación en la resolución del sistema de detección, pero principalmente, al hecho de que en el proceso de fotólisis se puebla un elevado número de estados rotacionales de cada uno de los niveles de vibración, produciendo una gran congestión en las bandas. Esto se aprecia mejor en la **Figura II - 13**, en la que la banda $\Delta v = +1$, la más intensa de las detectadas, está registrada con la mayor resolución posible (10 Å) manteniendo una relación señal/ruido tolerable. Como veremos más adelante, esta resolución será suficiente para calcular las poblaciones vibracionales relativas hasta el nivel $v'=6$, mientras que para la rotación deberemos asumir una distribución de Boltzmann y calcular las correspondientes temperaturas de equilibrio.

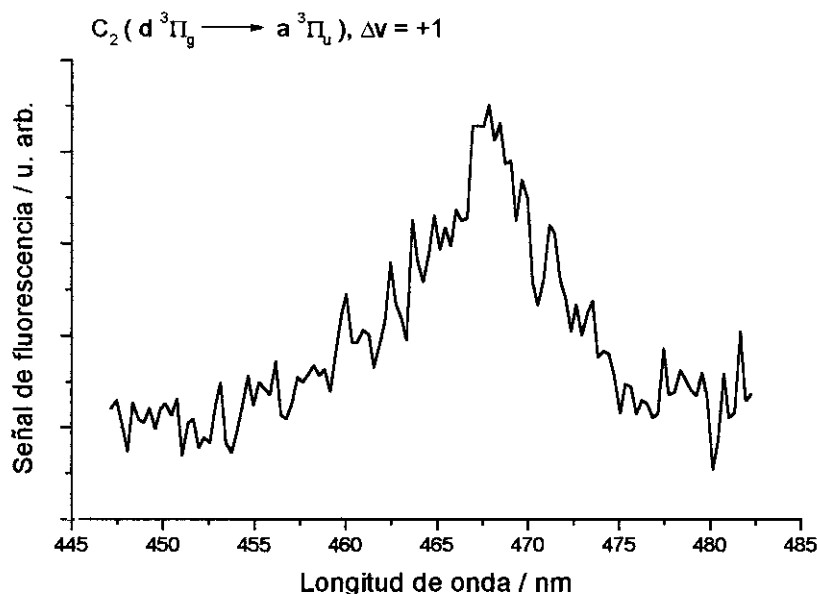


Figura II - 13. Espectro de la transición $C_2 (d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u), \Delta v = +1$ formado en la fotólisis de 150 mTorr de cloroetenilsilano. Resolución: 10 Å.

II.3.1.4. DEPENDENCIA DE LAS SEÑALES DE FLUORESCENCIA DE LA ENERGÍA DEL LÁSER

En los experimentos anteriormente descritos se identificaron una serie de fragmentos electrónicamente excitados a través de la emisión espontánea a estados electrónicos de energía inferior. La aparición de estos fragmentos involucra procesos de absorción de uno o varios fotones de la radiación incidente. En este último caso, la absorción de varios fotones puede transcurrir de manera resonante en todos sus pasos, o bien producirse a través de estados virtuales de la molécula o fragmento en cuestión. El hecho de utilizar fuentes láser permite obtener elevadas intensidades luminosas, de manera que los procesos multifotónicos –incluso los que transcurren a través de estados virtuales, cuyas probabilidades son despreciables con sistemas de irradiación convencional– se convierten en procesos fácilmente detectables en este tipo de experimentos.

En un proceso multifotónico que transcurra sin que se produzca la saturación en ninguno de los pasos de absorción, la eficiencia del proceso es proporcional a la potencia n -ésima de la intensidad de radiación láser utilizada, donde n es el número de

fotones que es necesario absorber para alcanzar el estado final de la molécula o fragmento. Por tanto, la medida de la dependencia de una determinada señal respecto a la intensidad del haz láser utilizado puede conducir a la determinación de n , y, por tanto, al conocimiento del número de fotones absorbidos en el proceso total.

No siempre resulta posible identificar el valor de n , obtenido en experimentos de este tipo, y el orden del proceso multifotónico. El obstáculo más habitual es la existencia de pasos saturados durante la absorción, es decir, procesos de absorción de un fotón para los que se cumple $F \cdot \sigma > 1$, siendo F la fluencia de la radiación, y σ , la sección eficaz. Si uno de los pasos de absorción está totalmente saturado, el orden aparente del proceso se reduce en una unidad. Para evitar los problemas relacionados con la saturación sería deseable trabajar a energías del haz láser lo más pequeñas posible, para reducir el parámetro F . Sin embargo, con bajas energías la probabilidad de los procesos multifotónicos se reduce notablemente, y es habitual verse forzado a trabajar en regiones intermedias. En estas regiones, además, entran en juego factores de tipo geométrico, relacionados con el tipo de focalización empleada, en el orden aparente observado [Sp76]. Es necesario tener en cuenta estos factores al analizar el orden aparente de un proceso multifotónico.

Teniendo en cuenta las consideraciones precedentes, hemos realizado un estudio de la dependencia de las señales de fluorescencia de fotofragmentos respecto a la energía del láser de disociación. En los experimentos se fija el monocromador a una determinada longitud de onda correspondiente a la emisión de interés. Para obtener diferentes valores de la energía del láser de disociación se hace variar el ángulo de incidencia del haz láser fundamental sobre el cristal doblador, modificando con ello la eficiencia del proceso de doblado, y, por tanto, la energía. Para cada valor de ésta se promedian las señales sobre unos 20 disparos. Con este método se puede estudiar la dependencia de la señal frente a la energía en un rango de energías típicamente de un orden de magnitud. La representación en gráficas bilogarítmicas de estos pares de datos energía – señal de fluorescencia da lugar a rectas cuya pendiente, ajustada por un método de mínimos cuadrados, indica el orden aparente del proceso multifotónico.

Comenzamos por las emisiones de silicio atómico. Se estudió el comportamiento de las emisiones más intensas, ya que las mediciones no serían fiables para emisiones con baja relación señal/ruido. No presentamos las medidas en la transición $3d \ ^1F_3^0 \rightarrow 3p \ ^1D_2$, ya que esta emisión solapa con la luz dispersada del láser de fotólisis, lo cual impide registrar medidas limpias. En la **Figura II - 14** se muestran los resultados correspondientes a las transiciones $4s \ ^3P^0 \rightarrow 3p \ ^3P$ y $4s \ ^1P_1^0 \rightarrow 3p \ ^1D_2$. El ajuste por mínimos cuadrados proporciona pendientes entre 2 y 3, indicadoras de procesos que involucran la absorción de al menos tres fotones.

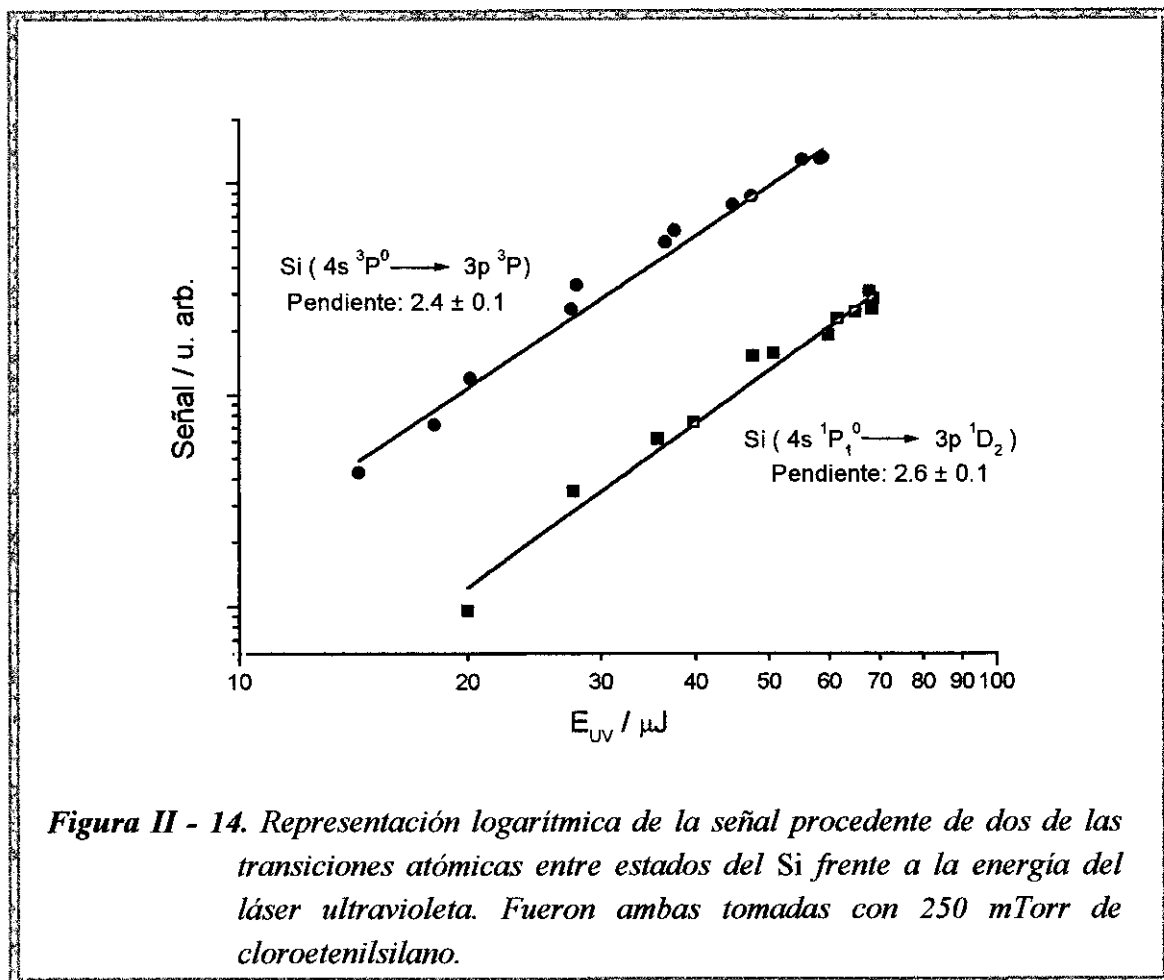


Figura II - 14. Representación logarítmica de la señal procedente de dos de las transiciones atómicas entre estados del Si frente a la energía del láser ultravioleta. Fueron ambas tomadas con 250 mTorr de cloroetenilsilano.

Pasamos a continuación a analizar el comportamiento del fragmento SiH en su transición $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ frente a las variaciones de energía. El resultado de las mediciones, tomadas con una muestra de 150 mTorr de cloroetenilsilano y con el monocromador centrado en 417 nm, aparece en la **Figura II - 15**. En este caso se ha obtenido una pendiente cercana a la unidad, que indica una aparente dependencia lineal respecto a la energía del láser.

Por último, nos ocupamos de las bandas de Swan del fragmento C_2 . Las diferentes bandas son, en este caso, transiciones a diferentes niveles vibracionales del estado a $^3\Pi_u$, pero los estados iniciales de la transición son siempre los mismos, de manera que el comportamiento se puede analizar en cualquiera de las bandas. Así pues, hemos elegido para la representación la banda $\Delta v = +1$, que es la más intensa. Tal como se indica en la **Figura II - 16**, vemos en este caso una dependencia caracterizada por una pendiente de 2.1 ± 0.1 , lo cual indica que la formación de $C_2(d^3\Pi_g)$ es un proceso que involucra la absorción de al menos dos fotones de 212 nm.

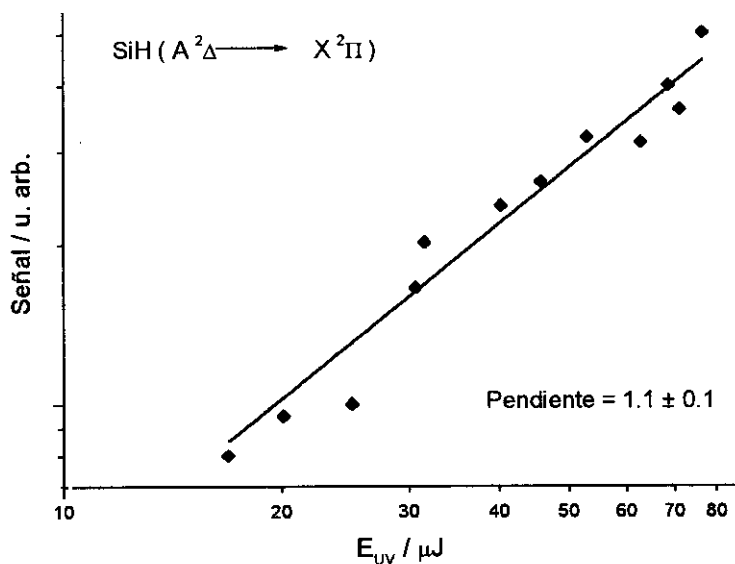


Figura II - 15. Representación logarítmica de la señal procedente del fotofragmento SiH frente a la energía del láser ultravioleta. El ajuste por mínimos cuadrados proporciona, para la pendiente de la recta, un valor de 1.1 ± 0.1 .

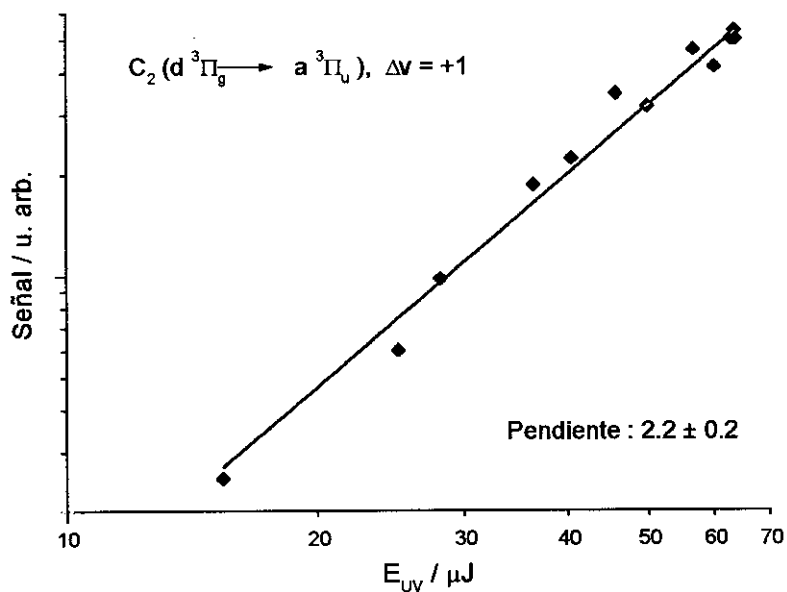


Figura II - 16. Representación logarítmica de la señal procedente de la banda de Swan del C_2 con $\Delta v = +1$ frente a la energía del láser ultravioleta. El resultado del ajuste por mínimos cuadrados proporciona una pendiente de 2.1 ± 0.1 .

II.3.1.5. BANDAS DE SWAN EN LA DISOCIACIÓN DE CLORURO DE VINILO

En la discusión posterior veremos cómo, en el análisis del proceso que conduce a la aparición de los fragmentos de C_2 , uno de los posibles intermediarios considerados es el cloruro de vinilo, C_2H_3Cl . En este sentido, consideramos de interés estudiar el espectro de emisión de los fotofragmentos C_2 que resultan de la disociación de este compuesto a 212 nm. Para realizar este experimento se utilizaron las mismas condiciones que para la fotodisociación de cloroetenilsilano. Introduciendo en la célula la misma presión (150 mTorr) de una y otra molécula, hemos recogido sendos espectros en la región entre 455 y 525 nm, es decir, la correspondiente a las bandas $\Delta v=+1$ y $\Delta v=0$. Se observó que la emisión en las bandas de Swan es, para el cloruro de vinilo, apenas detectable, mientras que en las mismas condiciones obtenemos para el cloroetenilsilano señales considerablemente intensas. La relación de intensidades es de aproximadamente 10.

II.3.1.6. CÁLCULO DE LAS POBLACIONES DE LOS FOTOFRAGMENTOS OBSERVADOS EN LA FOTÓLISIS DE CLOROETENILSIANO A 212 nm

En la fotólisis de cloroetenilsilano hemos registrado emisiones desde estados excitados del átomo de Si, y de dos fragmentos diatómicos, SiH y C_2 . En la primera parte de la sección siguiente se describirá el análisis de los espectros de emisión del silicio, que ha conducido a la determinación de las poblaciones relativas de varios de sus estados electrónicos. Respecto a los fragmentos diatómicos, la obtención de las distribuciones de población a partir de los espectros de emisión de fotofragmentos presenta una mayor complicación. En este trabajo hemos utilizado para ello el método de J. Ruiz y M. Martín ([Ru95a] y [Ru95b]). Las características del método, denominado *descomposición en valores singulares truncada (TSVD)*, aparecen de manera resumida en el **Apéndice A** de esta Memoria. A continuación se mostrarán los resultados obtenidos al aplicar el algoritmo mencionado a las emisiones de SiH y C_2 . Se compararán los resultados con los obtenidos en la fotólisis de fenilsilano ($C_6H_5SiH_3$) a 212 nm, que da lugar a la emisión de los mismos fragmentos, ya que esta comparación resultará útil para la discusión posterior. El estudio correspondiente al fenilsilano fue descrito en [Ou96a] y [Ou96b].

II.3.1.6.a. Átomo de silicio

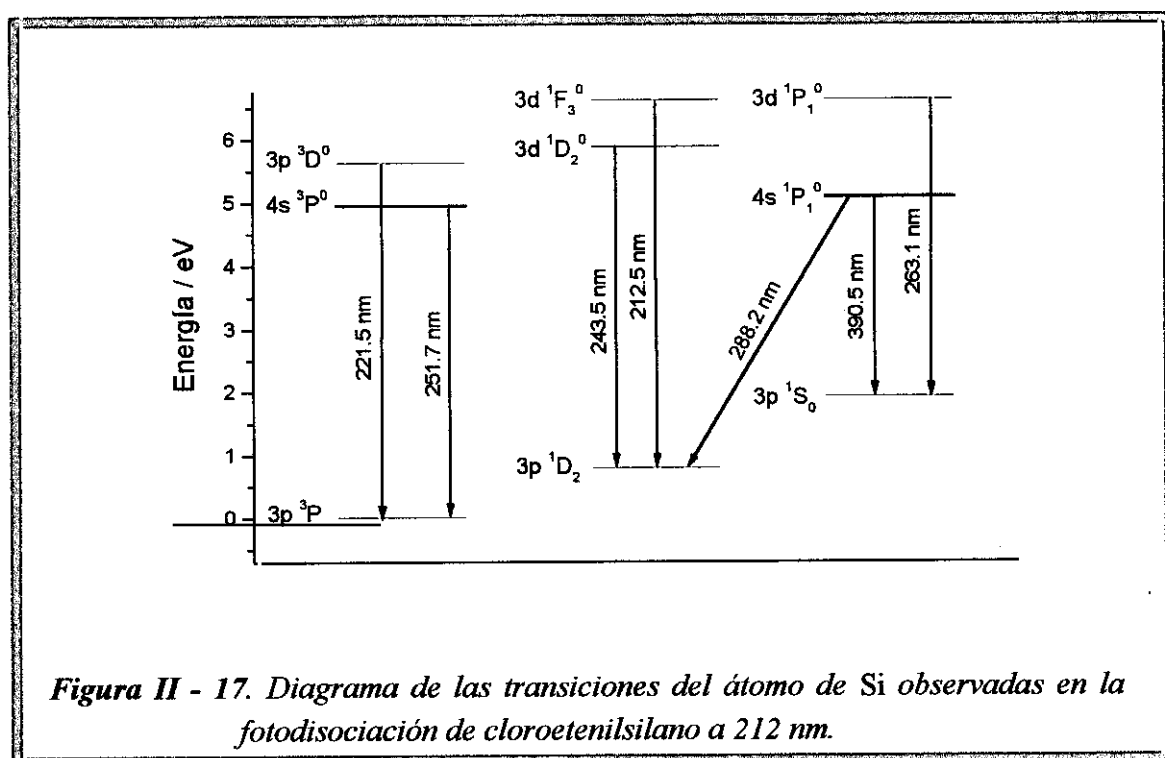
Para el cálculo de las poblaciones de los estados del Si responsables de las emisiones observadas (ver **Figura II - 8**, pág. 33) se hace uso de la expresión

$$I_{s \rightarrow i} = A_{s \rightarrow i} \cdot N_s = \frac{g_i}{g_s} \cdot \frac{1}{\lambda^2} \cdot f \cdot N_s \quad [2]$$

donde $I_{s \rightarrow i}$ es la intensidad de la transición observada; $A_{s \rightarrow i}$, el coeficiente de Einstein; N_s , la población del estado superior; g_s y g_i , las degeneraciones de los estados superior e inferior, respectivamente; λ , la longitud de onda de la transición, y f , la fuerza de oscilador.

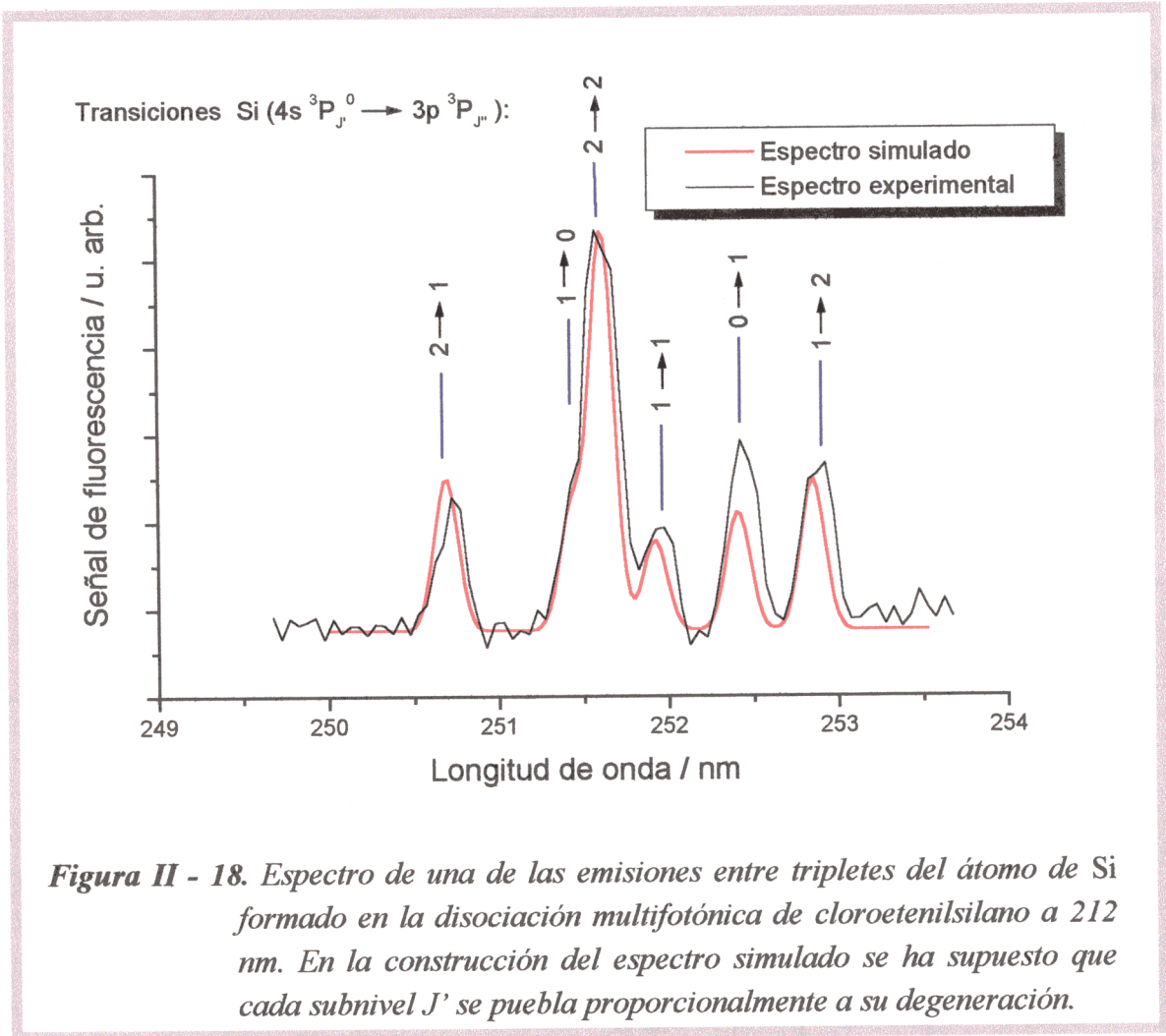
Por tanto, de acuerdo con la ecuación [2], el cálculo de las poblaciones relativas de los estados emisores a partir de las intensidades medidas requiere el conocimiento de las fuerzas de línea y las longitudes de onda de las transiciones. Hemos utilizado para ello los valores tabulados en [Wi80] y [Ra85].

La **Figura II - 17** muestra el diagrama de las transiciones observadas del átomo de Si. Se aprecia en la figura que los estados excitados de menor energía $4s^1 1P_1^0$ y $4s^3 P^0$ poseen distinto espín. Resulta de interés en este experimento la comparación entre las poblaciones del estado singlete $4s^1 1P_1^0$ y del triplete $4s^3 P^0$, que se encuentran prácticamente al mismo nivel de energía. A partir de esta comparación se puede averiguar si en el proceso de ruptura se favorece la aparición de estados con un cierto espín.



Para calcular la población del estado triplete se realizó en primer lugar la simulación del espectro experimental que se muestra en la **Figura II - 10** (pág. 35), en el que se resuelve la estructura en el número cuántico J. Para ello se utilizaron las

fuerzas de línea tabuladas en [Wi80] y se supuso que la población de cada subnivel J' es proporcional a su degeneración $g_{J'}$ (con $g_{J'} = 2J' + 1$). En la **Figura II - 18** se compara el espectro simulado con el experimental, y se observa un buen acuerdo, lo cual indica que la suposición es válida. Esto era esperable, ya que las energías de los subniveles apenas difieren, y por otro lado queda descartado un mecanismo muy selectivo en J' en una ruptura molecular tan compleja como la que debe dar lugar al átomo de Si.



Utilizando el hecho de que la población de los subniveles J' del estado triplete superior es proporcional a su degeneración, podemos aplicar la expresión [2] al conjunto de la transición. Para ello escribiremos la ecuación [2] para la transición triplete como sigue:

$$I_{\text{triplete}} = N_2(A_{22} + A_{21}) + N_1(A_{12} + A_{11} + A_{10}) + N_0 A_{01} = \quad [3]$$

$$[g_2(A_{22} + A_{21}) + g_1(A_{12} + A_{11} + A_{10}) + g_0 A_{01}] N_0$$

donde $A_{JJ'}$ denota el coeficiente de Einstein para la transición Si ($4s\ ^3P_1^0 \rightarrow 3p\ ^3P_{J'}$). Una vez obtenidos los valores de los coeficientes de Einstein de la literatura [Wi80], la expresión [3] nos proporciona un método para el cálculo de $N_{J'=0}$. A partir de ella calcularemos la relación entre poblaciones como

$$\frac{N(4s\ ^3P_1^0)}{N(4s\ ^1P_1^0)} = \frac{9 \cdot N(4s\ ^3P_1^0, J'=0)}{N(4s\ ^1P_1^0)} \quad [4]$$

Si introducimos las intensidades experimentales, corregidas por el factor de respuesta del sistema, y los factores de fuerza de línea que se obtienen de la literatura, resulta

$$\frac{N(4s\ ^3P_1^0)}{N(4s\ ^1P_1^0)} = 10 \pm 1. \quad [5]$$

Si estos estados singlete y triplete estuvieran poblados proporcionalmente a su degeneración, este cociente proporcionaría un valor de 3. En la disociación de fenilsilano se obtuvo experimentalmente un valor de 2.5. Observamos, por tanto, que la producción de este estado triplete es especialmente eficaz en la ruptura de cloroetenilsilano a 212 nm. Este hecho, tal como se analizará más tarde, proporcionará pistas para desentrañar los caminos de disociación de la molécula.

Por otro lado, podemos también comparar las poblaciones de los niveles emisores singlete $3d\ ^1P_1^0$ y $4s\ ^1P_1^0$, el primero de los cuales posee una energía aproximadamente 12400 cm^{-1} superior a la del segundo. La aplicación de la expresión [2] conduce a

$$\frac{N(4s\ ^1P_1^0)}{N(3d\ ^1P_1^0)} = 1.0 \pm 0.2, \quad [6]$$

esto es, a pesar de que los niveles se encuentran separados en energía por unos 1.5 eV, ambos aparecen con poblaciones similares. Es de notar que en la fotodisociación de fenilsilano en similares condiciones el estado $4s\ ^1P_1^0$ aparece con el doble de población que el $3d\ ^1P_1^0$, tal como se recoge en la **Tabla II - 2**. Esta tabla recoge el conjunto de datos más relevantes obtenidos en la detección de fluorescencia espontánea de fotofragmentos de cloroetenilsilano, y en las secciones siguientes nos referiremos a ella. Se indican también los valores que se obtuvieron en fenilsilano para su comparación.

Tabla II - 2. Comparación entre los procesos de formación de los fotofragmentos Si, SiH(A ²Δ) y C₂(d ³Π_g) en la fotólisis de cloroetenilsilano y de fenilsilano a 212 nm: datos sobre las poblaciones de los estados emisores extraídos a partir de los espectros experimentales. Los datos referentes al fenilsilano proceden de las referencias [Ou96a] y [Ou96b].

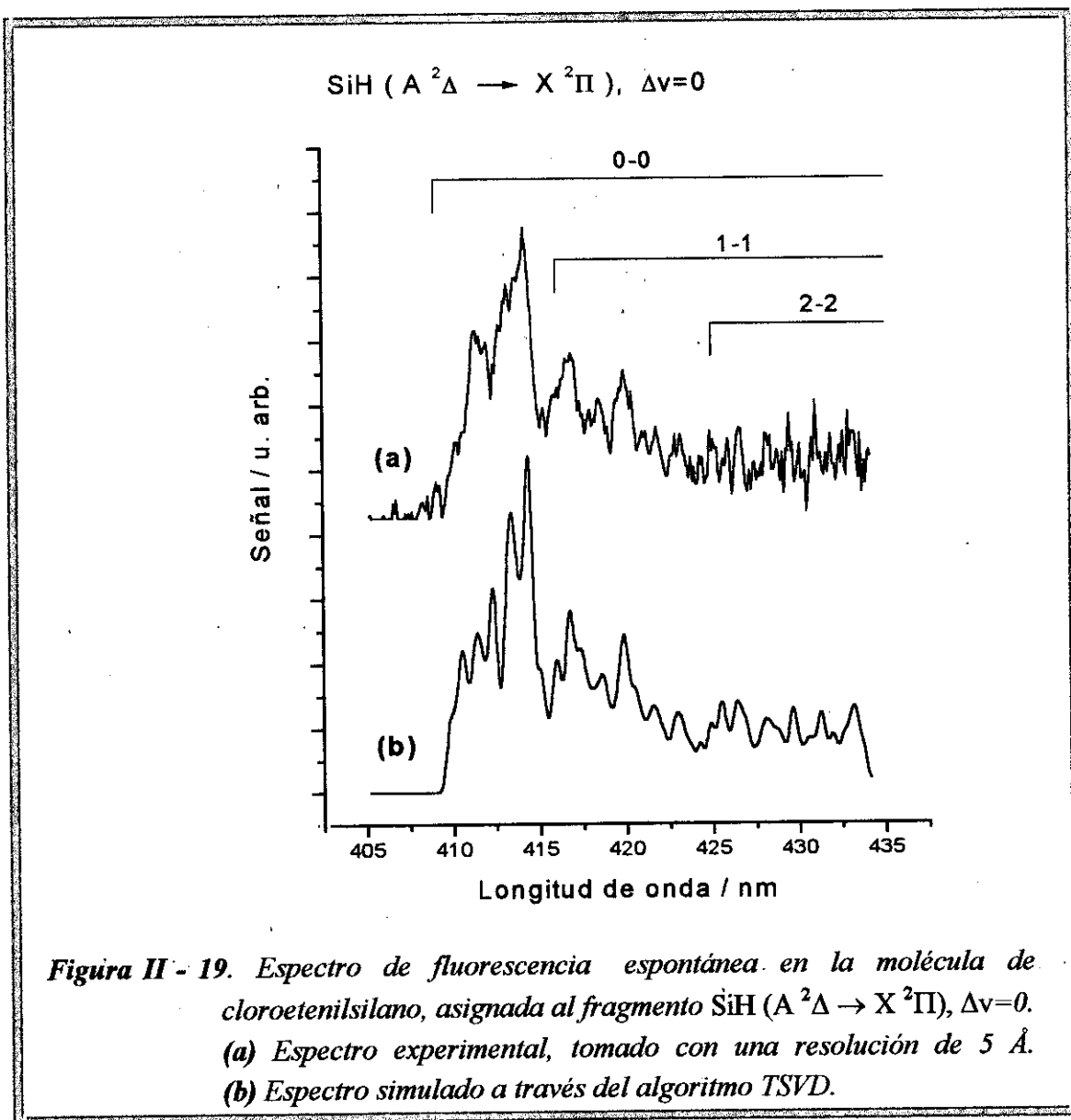
		Fenilsilano	Cloroetenilsilano
Si	$\frac{N(4s\ ^3P^0)}{N(4s\ ^1P_1^0)}$	2.5	10 ± 1
	$\frac{N(4s\ ^1P_1^0)}{N(3d\ ^1P_1^0)}$	2	1.0 ± 0.2
SiH (A ² Δ → X ² Π), Δv=0	$\frac{N_{v'=1}}{N_{v'=0}}$	0.6 ± 0.1	0.75 ± 0.08
	$E_{rotacional}(v'=0)$ (cm ⁻¹)	1800 ± 200	1600 ± 200
C ₂ (d ³ Π _g → a ³ Π _u)	$E_{vibracional}(sobre\ v'=0)$ (cm ⁻¹)	4800 ± 900	4400 ± 500
	$\langle E_{rotacional} \rangle$ (cm ⁻¹)	3600	3300

II.3.1.6.b. Fragmento SiH (A ²Δ)

En el caso del fotofragmento SiH, y dado que se trata de un fragmento diatómico, hemos aplicado el método *TSVD*, descrito en el **Apéndice A**, para la determinación de las distribuciones de población rovibracionales del estado A ²Δ responsables de la emisión observada. El espectro simulado con este método, junto con el espectro experimental correspondiente, se muestra en la **Figura II - 19**.

En la región espectral que se muestra en la figura aparecen contribuciones de las transiciones vibracionales 0→0, 1→1 y 2→2. Al aplicar el método *TSVD* se ha considerado que pueden estar poblados niveles rotacionales hasta N^o=30 de los estados vibracionales v^o=0, 1 y 2 en el estado superior de la transición. Para la construcción de las superficies de potencial hemos utilizado el método RKR-V, descrito en el **Apéndice A**, introduciendo los datos espectroscópicos procedentes de [He69] y [Be86]. Cada nivel rotacional está separado en cuatro subniveles, debido a la existencia, por un lado,

del desdoblamiento Λ , y por otro, del efecto espín-órbita. Aunque los desdoblamientos son pequeños ($< 3 \text{ cm}^{-1}$), es necesario tenerlos en cuenta en el cálculo, pues las reglas de selección difieren para las distintas subtransiciones. Sin embargo, dado que las condiciones experimentales no permiten resolver la estructura fina, en los resultados sólo representaremos la población total de cada nivel rotacional. Se ha considerado para ambos estados del radical el acoplo de tipo b de Hund.



Tras el cálculo de las autofunciones correspondientes, se procedió a calcular los factores de Franck-Condon, necesarios para la construcción del sistema de ecuaciones cuya solución proporciona la distribución de poblaciones del fragmento $\text{SiH}(A^2\Delta)$. La distribución rotacional del nivel $v'=0$ se presenta en la **Figura II - 20**. Se indica también la distribución obtenida para este mismo fragmento en la disociación de fenilsilano [Ou96b].

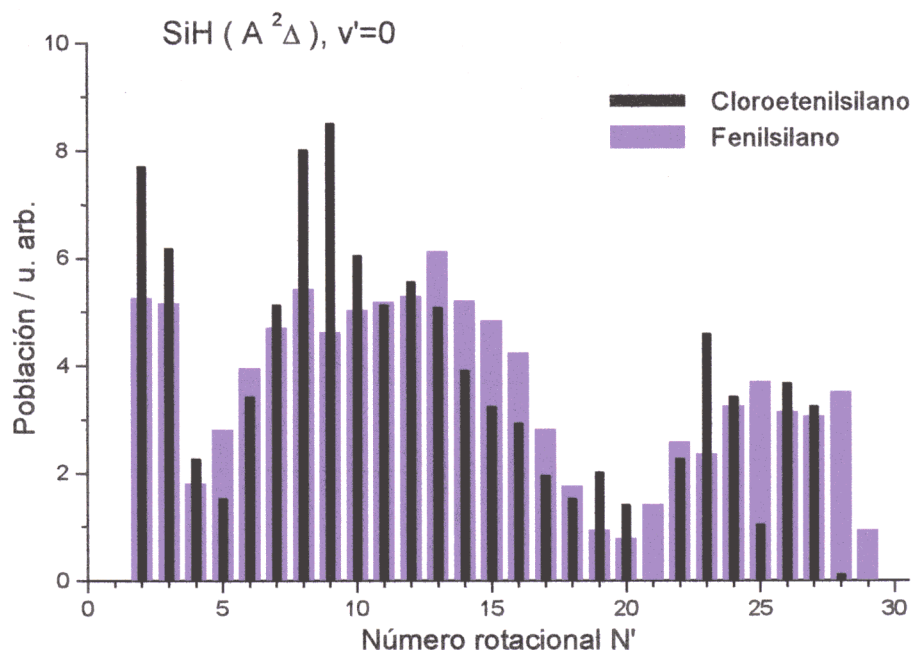


Figura II - 20. Distribución de poblaciones en los niveles rotacionales del estado $v'=0$ del fragmento SiH ($A^2\Pi$) que se produce en la fotólisis a 212 nm de cloroetenilsilano (barras negras). Como comparación se presenta también la distribución que se obtuvo a partir de la transición equivalente de SiH en la disociación de fenilsilano a 212 nm. Ambas distribuciones han sido normalizadas al mismo valor (el área de los gráficos es la misma).

Observamos en la figura que la distribución de poblaciones rotacionales del SiH($A^2\Pi$) en $v'=0$ presenta una misma estructura independientemente de la molécula precursora (fenilsilano o cloroetenilsilano). Podemos ver que la población se distribuye en tres zonas. La de mayor contribución es la situada entre $N'=7$ y $N'=15$, pero a ambos lados de ésta tenemos otras dos zonas muy pobladas: por un lado entre $N'=2$ y $N'=3$, y por otro en la región de alto contenido de energía rotacional, en torno a $N'=25$. Esta distribución, característica de la disociación de fenilsilano y cloroetenilsilano a 212 nm, difiere marcadamente de la obtenida en la disociación de fenilsilano a 193 nm [Ou96b]. Para $v'=1$ los errores en las poblaciones rotacionales individuales son notables, imposibilitándonos para obtener conclusiones sobre la distribución rotacional.

Asimismo, se obtuvo como resultado del cálculo la relación entre las poblaciones vibracionales totales, con un valor de $P_{v'=1}/P_{v'=0} = 0.75 \pm 0.08$. Como comparación, en la fotólisis de fenilsilano a 212 nm ([Ou96a], [Ou96b]), se obtuvo para

esta misma transición una relación de 0.6 ± 0.1 . No podemos hacer una estimación de la población del nivel $v'=2$, pues los errores asociados son demasiado grandes.

Los contenidos en energía vibracional y rotacional con los que aparece el fragmento $\text{SiH}(A^2\Pi)$ aparecen recogidos en la **Tabla II - 2** (pág. 46).

II.3.1.6.c. Fragmento $\text{C}_2(d^3\Pi_g)$

En este caso nos encontramos de nuevo ante un fragmento diatómico, y, por tanto, haremos uso del método numérico *TSVD* para determinar la distribución de poblaciones con la que aparece tras la disociación de cloroetenilsilano. En la **Figura II - 21** se muestra el espectro simulado con este método junto con el espectro experimental para la banda de Swan $\Delta v = +1$.

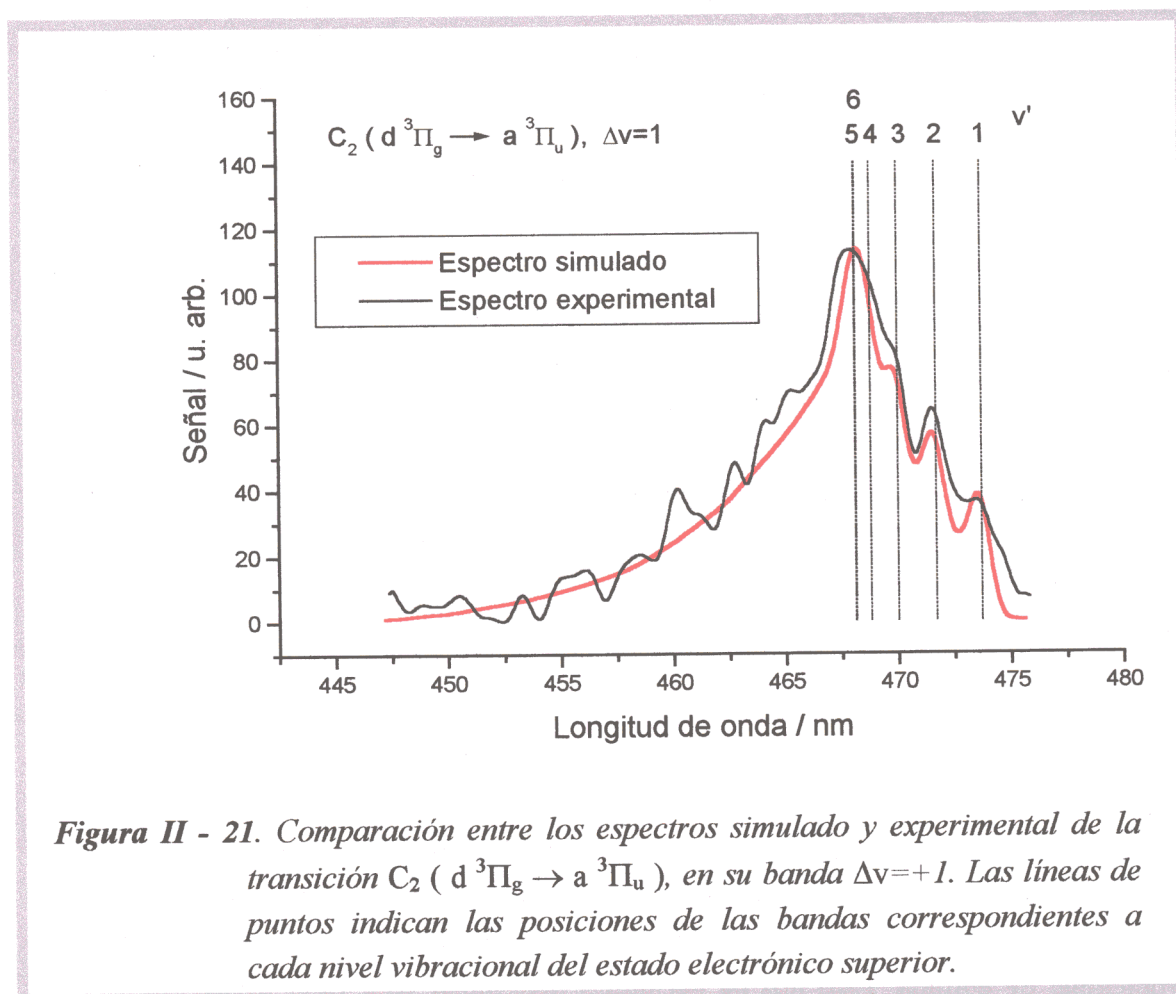


Figura II - 21. Comparación entre los espectros simulado y experimental de la transición $\text{C}_2(d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)$, en su banda $\Delta v = +1$. Las líneas de puntos indican las posiciones de las bandas correspondientes a cada nivel vibracional del estado electrónico superior.

La aplicación del método *TSVD* al caso del fragmento $\text{C}_2(d^3\Pi_g)$ presenta una serie de dificultades que se detallan a continuación, y que nos motivaron a modificar el algoritmo utilizado normalmente para la extracción de las distribuciones de población.

En la **Figura II - 21** se puede observar con detalle el espectro de la banda $\Delta v=+1$. Sobre ella se han indicado los orígenes de las transiciones vibrónicas individuales, correspondientes a cada v' . Se puede ver que la sucesión con v' creciente presenta bandas de longitud de onda decreciente hasta $v'=5$, mientras que para $v'>5$, a medida que v' crece, también lo hace la longitud de onda. En la región de $\lambda < 468$ nm, por tanto, no aparecen nuevas bandas vibracionales, sino que la emisión se debe a niveles rotacionales elevados. De hecho, para reproducir correctamente el tipo de perfil observado en la región de corta longitud de onda, debemos considerar que existe una población considerable en niveles rotacionales de hasta aproximadamente $J'=80$. Con semejante congestión vibracional y rotacional, y debido a la limitada resolución con la que se han recogido los espectros, no nos es posible resolver adecuadamente el sistema completo de ecuaciones.

Por tanto, para el análisis del espectro se recurrió a un método mixto entre los habituales de ensayo y error y el método *TSVD*. Consideraremos unas distribuciones rotacionales en equilibrio, con una temperatura variable en los distintos ensayos pero igual para todos los niveles vibracionales. Plantearemos a continuación un sistema de ecuaciones donde las incógnitas sean únicamente las poblaciones vibracionales relativas, sistema al que aplicaremos el algoritmo *TSVD*.

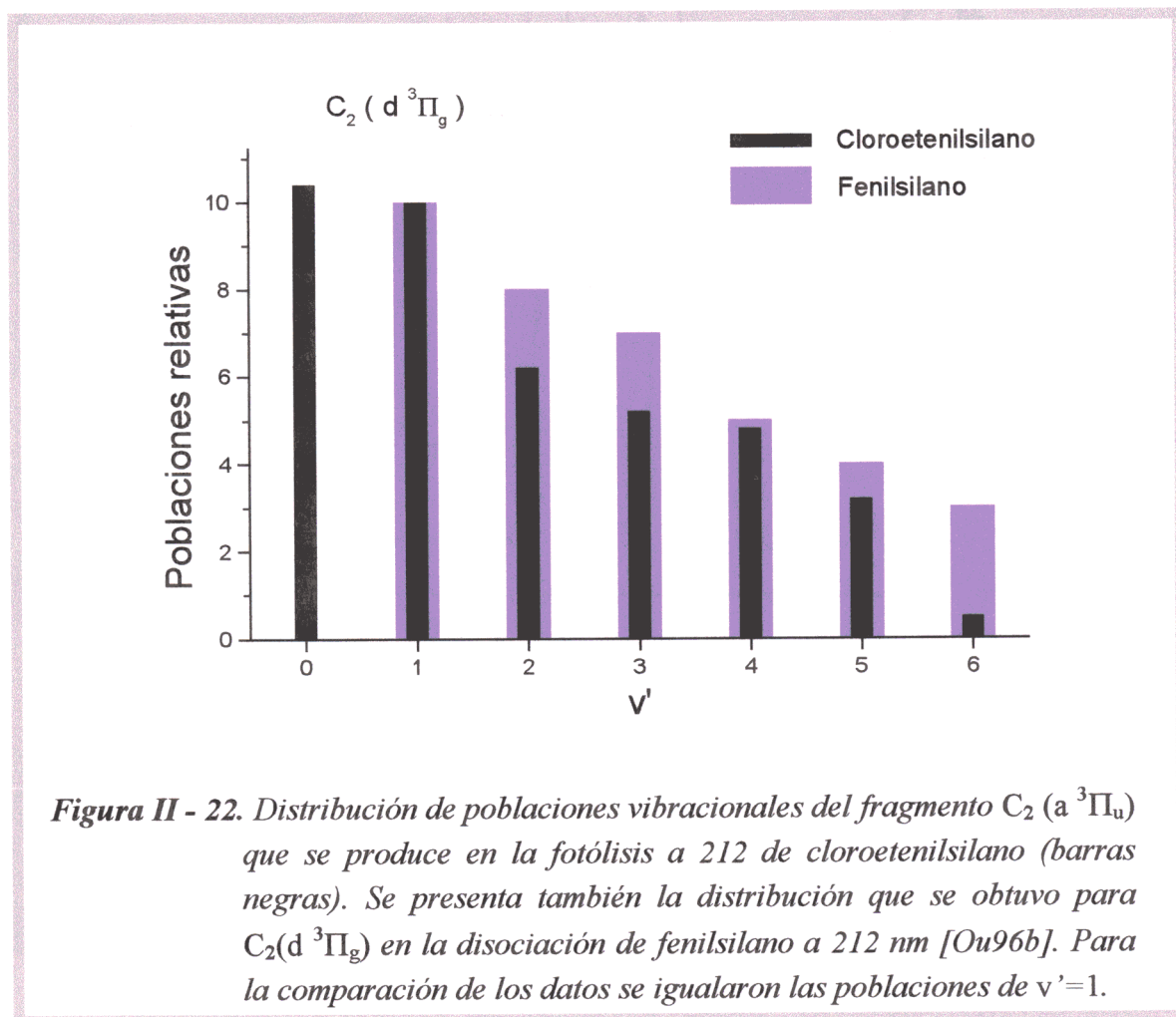
A la vista del espectro simulado que proporcionen estas distribuciones rovibracionales, plantearemos una nueva temperatura rotacional de equilibrio, con la que resolveremos de nuevo el sistema de ecuaciones. El proceso se repite hasta obtener un espectro simulado que reproduzca satisfactoriamente el experimental.

Las curvas de potencial de los niveles electrónicos involucrados en la transición se obtuvieron –al igual que para el SiH– por el método RKR-V de inversión de los datos espectroscópicos, que se extrajeron de la referencia [Ma92]. El acoplo es en este caso del tipo α de Hund.

Hemos centrado nuestra atención fundamentalmente en las bandas $\Delta v=0$ y $\Delta v=1$, que son las que presentan mayor intensidad y por tanto las que se pueden recoger con mayor resolución. Los ajustes se han realizado por separado para $\Delta v=0$ y para $\Delta v=1$, y se observa una convergencia en los resultados que se obtuvieron para ambas bandas. En la **Figura II - 21** se mostraron los espectros simulado y experimental para la banda $\Delta v=1$. El ajuste a la región de $\lambda < 468$ nm ha revelado ser muy sensible a la temperatura rotacional de entrada. Esto nos ha permitido determinar este valor como $T_{rot}=5500 \pm 400$ K. Con esta temperatura tan elevada, ha sido necesario considerar niveles rotacionales hasta $J'=100$ para no despreciar niveles con una población importante.

El resultado del cálculo de las poblaciones vibracionales se puede ver en la **Figura II - 22**. Los valores correspondientes a las poblaciones para $v'=0-6$ son, en

orden creciente de v' , 1 : 0.96 : 0.60 : 0.50 : 0.46 : 0.31 : 0.05. Como ilustración de la comparación entre el proceso de disociación de cloroetenilsilano y el de fenilsilano a esta longitud de onda (212 nm) se muestra en la misma **Figura II - 22** la distribución de poblaciones que se obtuvo para el fragmento $C_2(d^3\Pi_g)$ en la disociación de este último compuesto ([Ou96a], [Ou96b]). Como el correspondiente análisis se realizó sobre la banda $\Delta v=1$, no es posible determinar la población de $v'=0$. En todo caso, las distribuciones obtenidas para uno y otro caso son similares. Los contenidos en energía vibracional y rotacional de este fragmento aparecen en la **Tabla II - 2** (pág. 46).



Con esta distribución de poblaciones se ha construido un espectro simulado del conjunto de las bandas de Swan, cuyo acuerdo con el espectro experimental se presenta en la **Figura II - 23**.

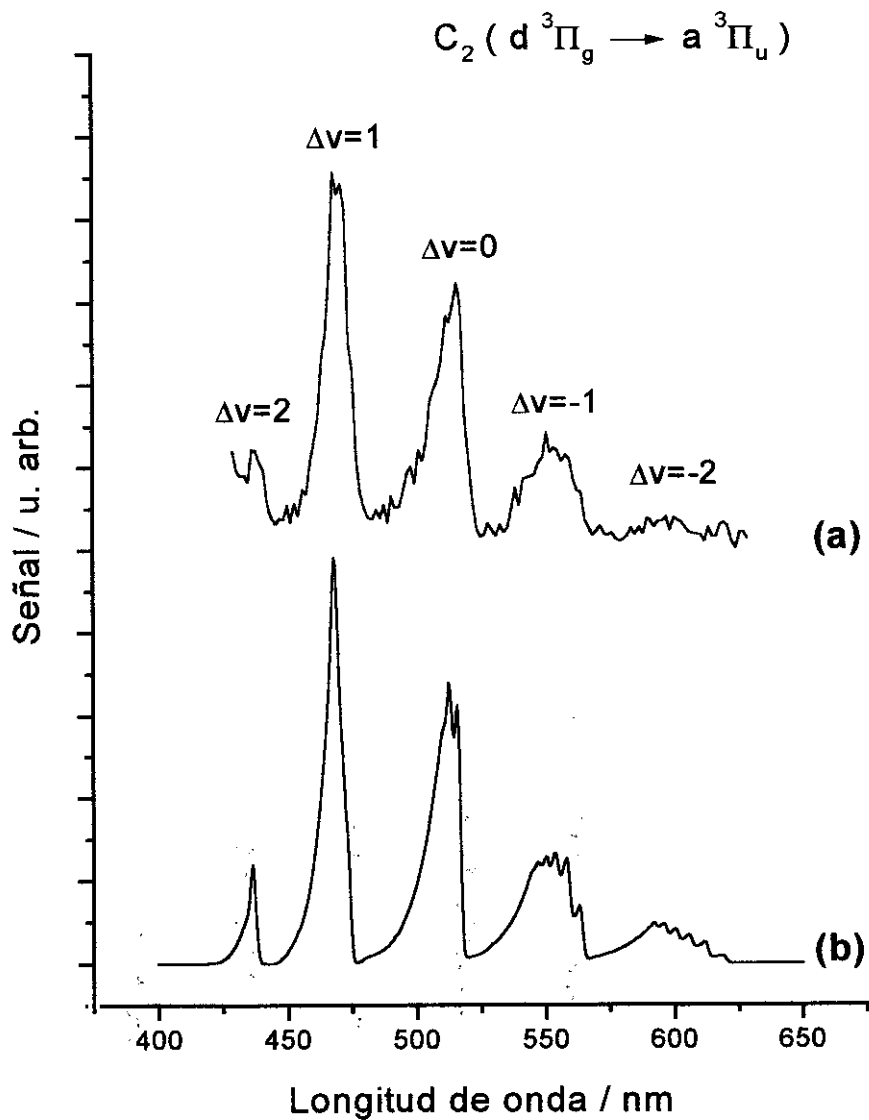


Figura II - 23. Bandas de Swan de la molécula de carbono (C_2) detectadas en la fotodisociación de cloroetenilsilano a 212 nm.

(a) Espectro experimental, registrado con una resolución de 25 Å.

(b) Espectro simulado a través del método TSVD.

II.3.2. FLUORESCENCIA INDUCIDA POR LÁSER

Se presentan a continuación los resultados obtenidos en los experimentos de fluorescencia inducida por láser sobre la molécula de cloroetenilsilano. La técnica *LIF* ha sido ampliamente utilizada en el estudio de la disociación de compuestos derivados del silicio ([In84], [Th86], [Ra86], [Th87], [Ka91], [Fu92], [Is93a], [Ob94]), principalmente como técnica de detección del fragmento SiH_2 , aunque también de otros fragmentos, como el SiC_2 [Is93b], que aparecen en el estado electrónico fundamental como producto de la disociación. Tal como se puede ver en la discusión (sección II.4, pág. 79 y ss.), entre los dos caminos primarios de disociación de cloroetenilsilano descritos en la literatura [Po96], uno de ellos conduce a la eliminación del fragmento SiH_2 . Este fragmento ha sido observado con técnicas de fluorescencia inducida por láser en la disociación infrarroja y ultravioleta de compuestos que contienen el grupo $-\text{SiH}_3$, como cloroetenilsilano [Ca97a]; etilsilano [Ra86]; fenilsilano [Is94], y n-butilsilano [Th86].

Inicialmente el objetivo del experimento fue la detección del fragmento SiH_2 utilizando la técnica *LIF* para inducir la transición electrónica $\tilde{A}^1B_1 \leftrightarrow \tilde{X}^1A_1$, que tiene lugar en la región visible del espectro y por lo tanto es conveniente para su investigación con láseres de colorante. En primer lugar, se realizaron experimentos con esta técnica en los laboratorios del Instituto Rocasolano. En ellos la fotólisis de cloroetenilsilano se producía con un láser de colorante doblado, a 212 nm. Para el láser de prueba elegimos la región de longitudes de onda en torno a 580 nm, ya que en esta zona se encuentra la banda $\text{SiH}_2(\tilde{A}^1B_1(0, 2, 0) \leftarrow \tilde{X}^1A_1(0, 0, 0))$, bien conocida espectroscópicamente ([Fu92], [Du93]). En esta fase, el retraso temporal entre el láser de prueba y el de fotólisis estaba fijado en 10 ns, ya que ambos láseres de colorante están bombeados por un mismo láser de excímero y únicamente se podían inducir retrasos ópticos. A continuación se realizaron experimentos en los laboratorios del FO.R.T.H., en Creta (Grecia) con el fin de explorar otras longitudes de onda de fotólisis y retrasos temporales. Esta segunda parte de los experimentos fue llevada a cabo con el sistema descrito en la sección II.2.2 (Figura II - 5). Con este sistema se fotoliza el compuesto a 193 nm con un láser de excímero de ArF, y se realiza un control electrónico del retraso entre el láser de disociación y el de prueba.

II.3.2.1. FOTÓLISIS A 212 nm.

En este caso, la excitación de la fluorescencia de fotofragmentos resultantes de la fotólisis de cloroetenilsilano se realizó con el láser de prueba operando en la región de 580 nm. Se detectaron señales de fluorescencia inducida en la región de 440 – 600 nm.

Se recogieron una serie de espectros de excitación en la región 570 – 590 nm sobre una muestra de 450 mTorr de cloroetenilsilano puro. Observamos que el espectro de excitación no muestra ninguna estructura en la región de 570 a 590 nm. Asimismo, fijada la longitud de onda de excitación, se recogieron espectros de fluorescencia dispersada como el que se muestra en la **Figura II - 24**. Observamos en la figura una intensa emisión inducida en la región 450 – 560 nm. Esta emisión presenta una serie de bandas que aparecen parcialmente solapadas, centradas en torno a 460, 470, 490, 506 y 520 nm.

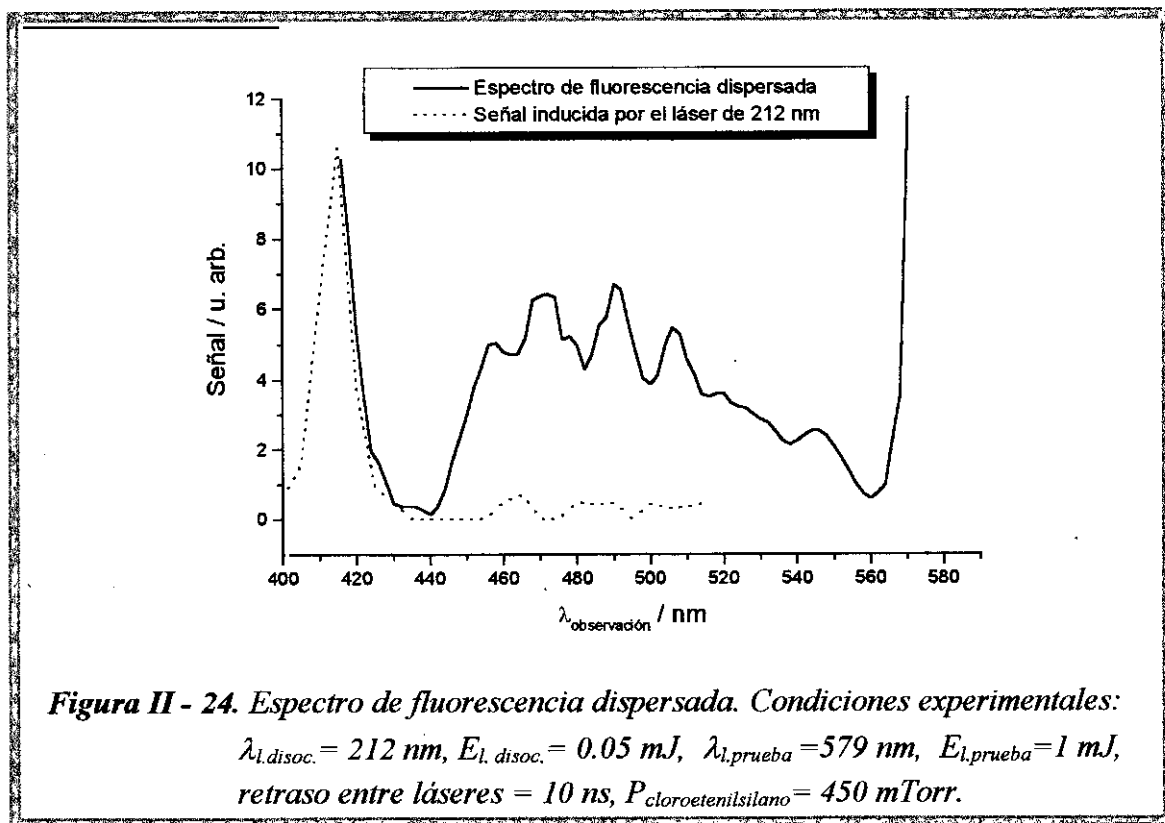


Figura II - 24. Espectro de fluorescencia dispersada. Condiciones experimentales:
 $\lambda_{l.disoc.} = 212 \text{ nm}$, $E_{l.disoc.} = 0.05 \text{ mJ}$, $\lambda_{l.prueba} = 579 \text{ nm}$, $E_{l.prueba} = 1 \text{ mJ}$,
 retraso entre láseres = 10 ns, $P_{\text{cloroetenilsilano}} = 450 \text{ mTorr}$.

La fluorescencia detectada presenta dos discrepancias fundamentales respecto a lo esperado. Por una parte, no se detectó la estructura de líneas de la que consta la transición del $\text{SiH}_2(\tilde{A}^1B_1 \leftarrow \tilde{X}^1A_1)^*$. Por otra parte, aunque se registró una pequeña señal en las longitudes de onda esperadas, en torno a 620 y 650 nm (correspondientes a las transiciones $\tilde{A}^1B_1(0, 2, 0) \rightarrow \tilde{X}^1A_1(0, 1, 0)$ y $\tilde{A}^1B_1(0, 2, 0) \rightarrow \tilde{X}^1A_1(0, 2, 0)$, respectivamente), ésta era apenas detectable, mientras que la mayor parte de la emisión se recogía en longitudes de onda menores que la longitud de onda de excitación. Ambos fenómenos ponen en entredicho la asignación de la emisión de fluorescencia inducida al

* Con el fin de comprobar este resultado, se realizó un experimento de LIF sobre el radical CH_2 resultante de la fotodisociación de ceteno (CH_2CO). En dicho experimento se observó con facilidad la estructura de líneas correspondiente a la transición $\text{CH}_2(^1B_1 \leftarrow ^1A_1)$ [Ca93].

fragmento SiH₂. El hecho de detectar emisiones de longitud de onda menor que la del láser de prueba implica, o bien la excitación de bandas calientes, o la participación de procesos de absorción de varios fotones del láser de prueba.

Junto a estas emisiones inducidas, observamos también en la **Figura II - 24** la emisión espontánea del fotofragmento SiH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$) en torno a 415 nm. El aumento de la señal por encima de 560 nm no es debido sino a la luz dispersada del láser de colorante a 579 nm.

II.3.2.2. FOTÓLISIS A 193 nm

Los experimentos de fluorescencia inducida tras la fotólisis de cloroetenilsilano a 193 nm fueron realizados en los laboratorios del F.O.R.T.H., en Creta, con el sistema experimental descrito en II.2.2. Como se indica en el apartado II.2.2.4 (pág. 27), se registró en cada caso la señal en tiempo real, que incluye las contribuciones de las emisiones espontáneas de fotofragmentos formados en la fotólisis y la emisión inducida por el láser de prueba. Comentaremos brevemente las características de la emisión espontánea antes de pasar a describir la emisión de fluorescencia inducida.

La sección anterior refería los experimentos de fluorescencia espontánea de fotofragmentos de cloroetenilsilano tras la fotodisociación a 212 nm. El espectro de absorción que se muestra en la **Figura II - 1** (pág. 16) indica que a ambas longitudes de onda (212 y 193 nm) se excita una misma banda de absorción de la molécula, y es esperable que el patrón de fragmentación sea similar en los dos casos, aunque el coeficiente de absorción a 193 nm es unas siete veces mayor que a 212 nm. Se realizó un breve análisis del espectro de emisión espontánea que se registra tras la fotólisis a 193 nm, con la ayuda de un analizador óptico multicanal (*Optical Multichannel Analyser*, u *OMA*) con el que se puede obtener el espectro de emisión en la región visible (entre 380 y 700 nm) en un único disparo del láser. En estos experimentos el haz ultravioleta está suavemente focalizado, y por tanto las señales registradas son débiles, ya que los procesos que conducen a la emisión de fluorescencia espontánea son multifotónicos. Sin embargo, distinguimos claramente las bandas de Swan de la molécula de carbono, C₂ ($a^3\Pi_u \rightarrow d^3\Pi_g$), $\Delta v = +1, 0, -1$, centradas en 470, 515 y 550 nm respectivamente; la emisión correspondiente al fragmento SiH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$), $\Delta v = 0$, centrada en torno a 420 nm, y por último una emisión atómica, Si ($4s^1P_1^0 \rightarrow 3p^1S_0$), a 390 nm. Son éstos los mismos fragmentos que se detectaban en la disociación a 212 nm.

A continuación mostraremos los resultados experimentales referentes a la fluorescencia inducida que se detectó tras la fotólisis de cloroetenilsilano a 193 nm. En la presentación, a los espectros de excitación y de fluorescencia dispersada seguirá el estudio de las dependencias de las señales con la energía del láser de disociación y el de

prueba, para terminar con la presentación del comportamiento temporal de las emisiones.

II.3.2.2.a. Espectros de excitación

Se registraron espectros de excitación en el rango 525 – 600 nm (utilizando Coumarina 153 en el rango 525 – 585 nm y Rodamina 6G en el rango 565 – 600 nm) sobre muestras de alrededor de 100 mTorr de cloroetenilsilano. La detección de la fluorescencia se realizó en diferentes condiciones: en ocasiones se utilizaron filtros de cristal líquido; en otras, la selección espectral se realizaba con un monocromador. En cualquiera de los casos, y para las diferentes longitudes de onda de detección probadas (470 ± 5 nm, 500 ± 5 nm), no se detectó ninguna estructura, es decir, la señal de fluorescencia inducida no variaba con la longitud de onda de excitación. Es relevante observar en este sentido que, para ambos colorantes, se observó un incremento de la señal inducida cuando la excitación se realizaba en los extremos del rango de emisión láser. Se comprobó que este fenómeno no está relacionado con la longitud de onda, ni, por supuesto, con la energía del haz láser, que decrece sustancialmente en las regiones límite. Debemos atribuir este fenómeno a la calidad del haz: en regiones lejanas del máximo de cada colorante, el efecto láser es pequeño, y en esas condiciones la emisión espontánea amplificada (*ASE*) es responsable de una buena parte de la radiación de salida. Concluimos, pues, que la transición que produce la emisión resulta más eficiente con este tipo de radiación, que, aun siendo menos energética, posee una banda espectral ancha. Este efecto será comentado más ampliamente en la discusión.

El espectro de excitación varía de manera sustancial cuando se añade un desactivador rotacional como el gas noble Ar. El mismo experimento, realizado sobre una mezcla de cloroetenilsilano : Ar en proporción 1 : 300 (50 Torr de Ar) muestra fundamentalmente dos diferencias con respecto al resultado con cloroetenilsilano puro. Por un lado, la señal de fluorescencia inducida sufre una disminución de aproximadamente un factor 5. Por otro, en este caso sí se detecta un máximo en absorción. Se muestra el resultado de un experimento de estas características en la **Figura II - 25**. Las dos trazas presentadas en esta figura muestran la aparición de una estructura en excitación cuando a la muestra de 100 mTorr de cloroetenilsilano se le añaden 50 Torr de Ar. En la **Figura II - 25** se presenta el resultado del espectro en unas condiciones en que la detección se realizaba en la región de 500 ± 5 nm; el mismo comportamiento se observó al detectar a 470 ± 5 nm.

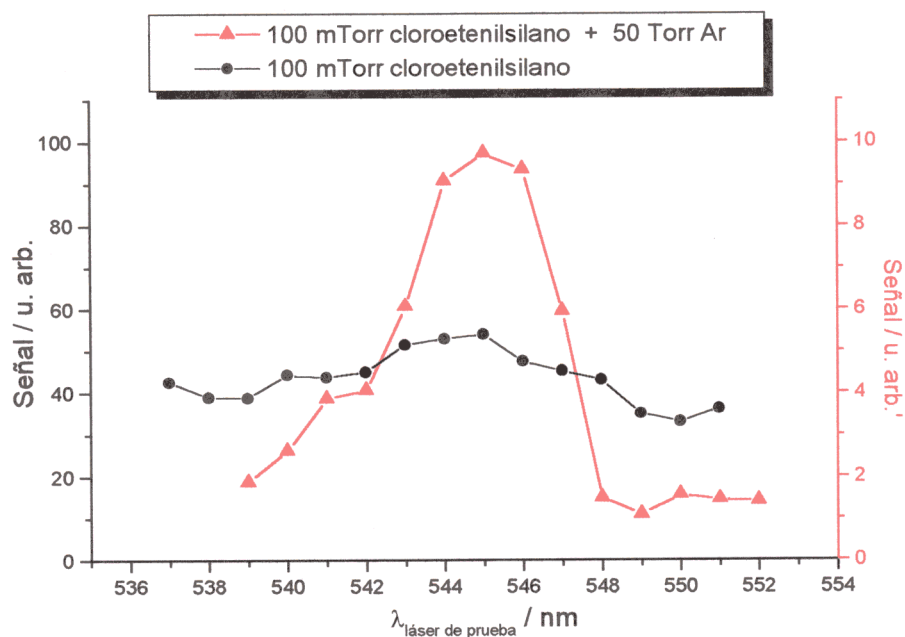


Figura II - 25. Espectros de excitación en la fotólisis de cloroetenilsilano. Las condiciones experimentales son las mismas, salvo la presencia de Ar en uno de los experimentos. Las señales en presencia de Ar se miden en la escala de la derecha. Condiciones: $E_{l, \text{disoc.}} = 6 \text{ mJ}$, retraso entre láseres: 650 ns , $\lambda_{\text{observación}} = 500 \text{ nm}$.

II.3.2.2.b. Espectros de fluorescencia dispersada

Como ya se ha mencionado, la señal de fluorescencia inducida detectada en estos experimentos presenta una intensidad notable, de modo que es posible resolverla espectralmente con un monocromador. Utilizando muestras de alrededor de 100 mTorr de cloroetenilsilano, se recogieron una serie de espectros que presentan características similares al que se muestra en la **Figura II - 24**, correspondiente a la disociación a 212 nm. Se observaron las mismas bandas de emisión, que, al igual que en aquellos experimentos, no aparecían totalmente resueltas. Sin embargo, la adición de Ar a la muestra de cloroetenilsilano redundó en un estrechamiento de las bandas observadas, obteniendo así un espectro de fluorescencia más limpio que se muestra en la **Figura II - 26**. Los datos correspondientes a esta figura se recogieron probando los fragmentos a 546 nm, que corresponde a la longitud de onda de excitación con la que se detectó un máximo de emisión de fluorescencia. Se puede observar que se han detectado, en la región 460-540 nm, cinco bandas de emisión, centradas en 471, 483, 489, 503 y 524 nm, que corresponden a las bandas que se detectaron en los experimentos en los que la fotólisis se realiza a 212 nm (ver **Figura II - 24**). Se detectan las mismas estructuras

sobre muestras de cloroetenilsilano puro, y también para longitudes de onda de excitación distintas de 546 nm, donde parece existir una resonancia (ver **Figura II - 25**).

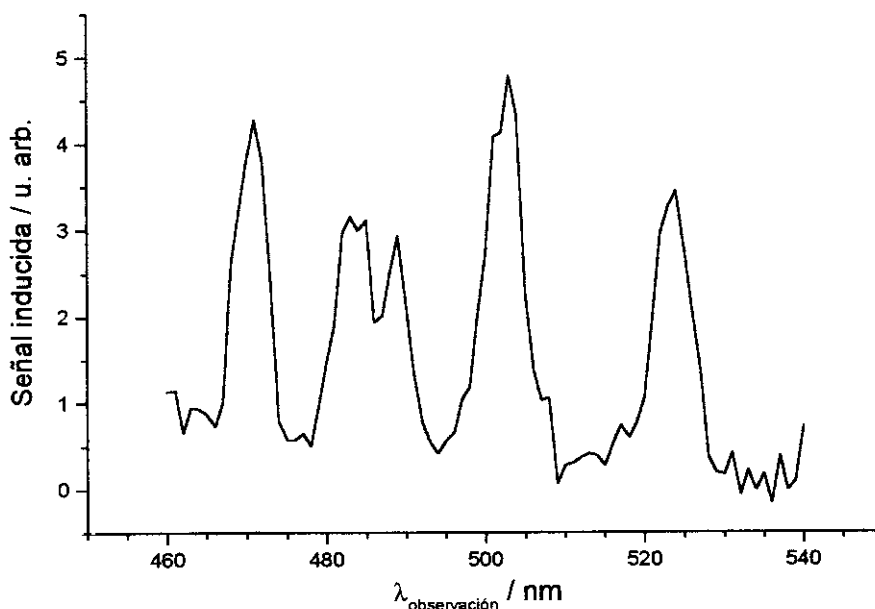


Figura II - 26. Espectro de la fluorescencia inducida dispersada por el monocromador (resolución: 2.5 nm). Condiciones: $\lambda_{l. disoc.} = 193$ nm, $E_{l. disoc.} = 5$ mJ, UV no focalizado, $\lambda_{l. prueba} = 546$ nm, $E_{l. prueba} = 2$ mJ, retraso entre láseres: 350 ns, muestra: 90 mTorr cloroetenilsilano y 40 Torr Ar.

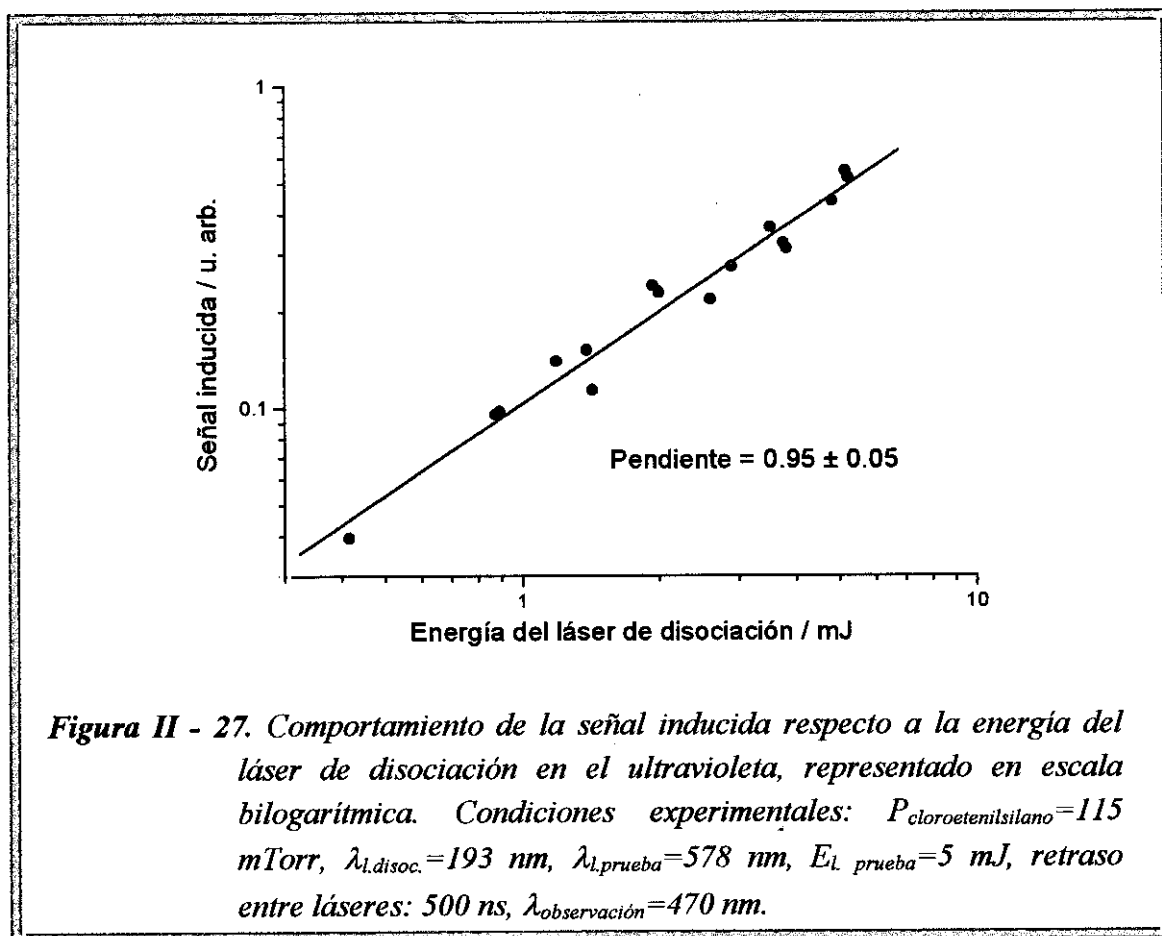
Se observó también fluorescencia a longitudes de onda superiores a la del láser de excitación, pero la señal inducida presenta mucha menor intensidad que a longitudes de onda cortas, y no se aprecia una estructura detectable.

II.3.2.2.c. Dependencia de las señales de la energía incidente

Ya se mencionó en la sección II.3.1.4 el tipo de información, indicativa del orden de los procesos considerados, que se puede extraer del estudio de la dependencia de una determinada señal frente a la energía del láser que da lugar al proceso correspondiente. En los experimentos de fluorescencia inducida, al estudiarse procesos de dos colores, podemos analizar el comportamiento de las señales respecto a la energía de cada uno de ellos, manteniendo la energía del otro en un valor fijo, así como el resto de las condiciones experimentales, como la longitud de onda del láser de prueba y el retraso entre láseres. El resultado de estos estudios se muestra a continuación.

• Dependencia de la señal frente a la energía del láser de disociación

Se realizaron experimentos sobre muestras de unos 100 mTorr de cloroetenilsilano y en diferentes regiones de longitud de onda, tanto en excitación como en detección. En todos los casos estudiados se observó un comportamiento lineal de la intensidad de la fluorescencia inducida respecto a la energía del láser de disociación, tal como se puede observar en el ejemplo de la **Figura II - 27**. Se puede descartar que existan procesos saturados, ya que el mismo comportamiento lineal se observa cuando el haz de fotólisis no se focaliza, y para regímenes de intensidad muy bajos.



• Dependencia de la señal frente a la energía del láser de prueba

En estos experimentos hemos observado que tras la disociación ultravioleta de cloroetenilsilano inducimos unas señales de fluorescencia cuya emisión principal se desarrolla en regiones de longitud de onda inferiores a la del láser de prueba, siendo, por tanto, la energía del fotón emitido mayor que la de los fotones del láser. Una posible explicación de este fenómeno es que el radical responsable de las emisiones absorba dos fotones del láser de prueba. Sin embargo, en todas las condiciones experimentales en

que hemos medido la dependencia de la señal de fluorescencia inducida de la energía del láser de prueba hemos registrado dependencias lineales, indicativas de procesos de un solo fotón. Se muestran en la **Figura II - 28** dos ejemplos de este comportamiento, que corresponden a las dos regiones de longitud de onda que fueron exploradas.

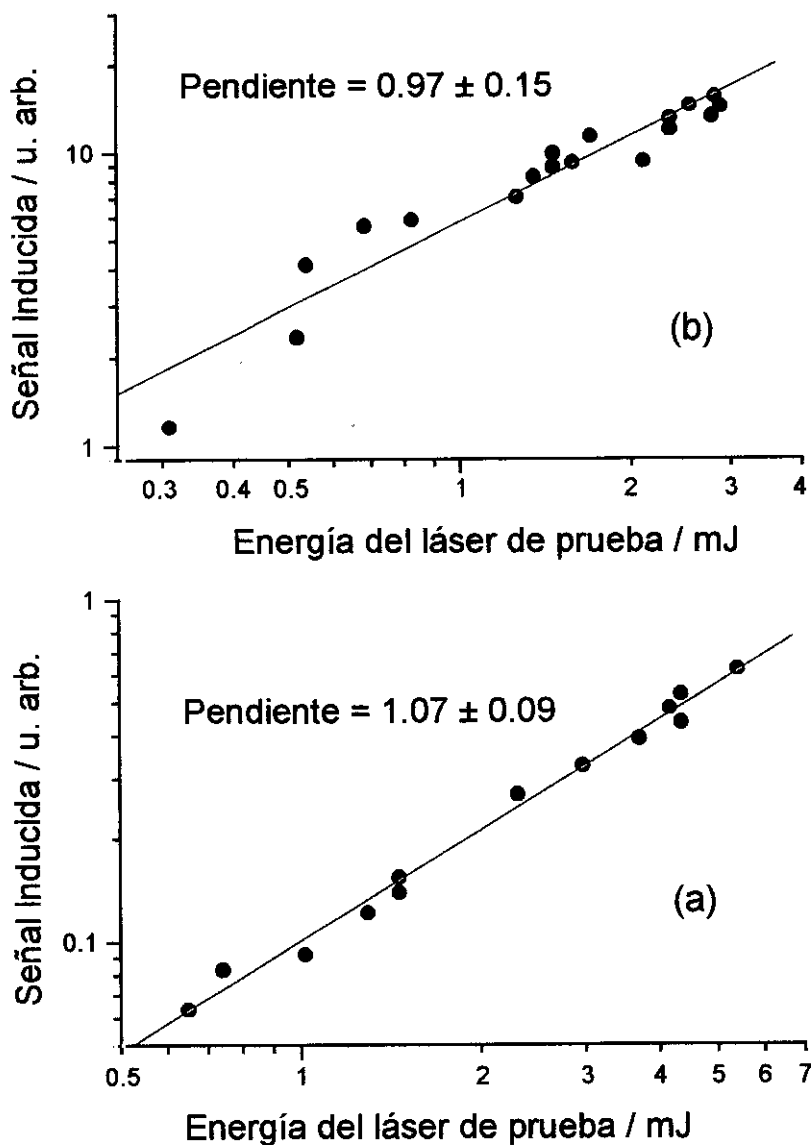


Figura II - 28. Dependencia de la señal inducida de la energía del láser de prueba. Se observa en ambos casos un comportamiento lineal. Condiciones experimentales comunes: $P_{\text{cloroetenilsilano}} = 100 \text{ mTorr}$, $E_{l. \text{ disoc.}} = 6 \text{ mJ}$, $\lambda_{\text{observación}} = 470 \text{ nm}$. (a) $\lambda_{l. \text{ prueba}} = 575.6 \text{ nm}$, retraso entre láseres: $1.5 \mu\text{s}$, haz ultravioleta focalizado con lente de 30 cm de focal (b) $\lambda_{l. \text{ prueba}} = 540 \text{ nm}$, retraso entre láseres: $0.5 \mu\text{s}$, haz ultravioleta no focalizado.

II.3.2.2.d. Tiempo de vida de las emisiones y desactivación con Ar

Se ha mencionado anteriormente que el método de registro de las señales de fluorescencia consiste en el almacenamiento de las trazas correspondientes, lo cual nos permite analizar el comportamiento temporal de las emisiones recogidas en todos los casos. El análisis de estas trazas temporales, a través de un método de ajuste de los parámetros de una función de decaimiento monoexponencial, conduce a la determinación de los tiempos de vida efectivos de las emisiones detectadas.

En la **Figura II - 29** se presentan las trazas temporales obtenidas al variar en el rango entre 0 y 40 Torr la presión de Ar añadida a una muestra de 90 mTorr de cloroetenilsilano. En este caso la excitación se produce a 545 nm, y la detección se realiza a través del monocromador en la banda de emisión centrada en 503 nm. Se observa en esta figura que, en cuanto a intensidad de las señales, la adición de Ar produce un notable incremento de la emisión espontánea, mientras que la emisión inducida experimenta un fuerte descenso. Respecto a los tiempos de vida, es claramente visible el acortamiento que produce la adición de Ar en ambas emisiones.

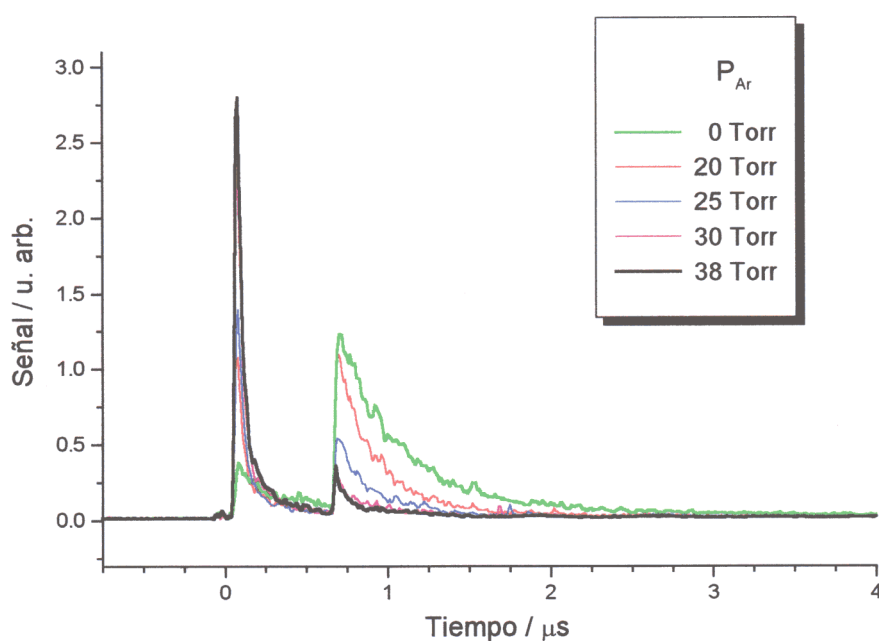


Figura II - 29. Comportamiento de las señales espontánea e inducida detectadas a 500 nm ante la adición de presiones crecientes de Ar a 90 mTorr de cloroetenilsilano. La disociación se realiza con 4 mJ de luz láser a 193 nm sin focalización. La excitación se realiza con un haz de prueba de 4 mJ a 545 nm retrasado 0.6 μ s respecto al haz de fotólisis.

Se estudió también el comportamiento de los tiempos de vida de las emisiones ante la variación de la longitud de onda del láser de prueba, es decir, a medida que se realiza un espectro de excitación. El resultado mostró comportamientos temporales independientes de la longitud de onda de excitación en el rango 525 – 600 nm. La **Figura II - 30** muestra los resultados obtenidos en torno a 546 nm, región en la que se detectó un máximo en excitación (ver **Figura II - 25**, pág. 57). En la **Figura II - 30** se presentan las trazas observadas con una muestra de cloroetenilsilano puro y en presencia de Ar. Aunque no se aprecia que exista estructura del tiempo de caída en función de la longitud de onda del láser de excitación, sí es medible el efecto que la desactivación por Ar ejerce sobre los tiempos de vida efectivos. En promedio, la vida de las emisiones en ausencia de Ar, es de 395 ± 20 ns; en presencia de 50 Torr de Ar, de 275 ± 30 ns, donde el error indica la desviación estándar de la media.

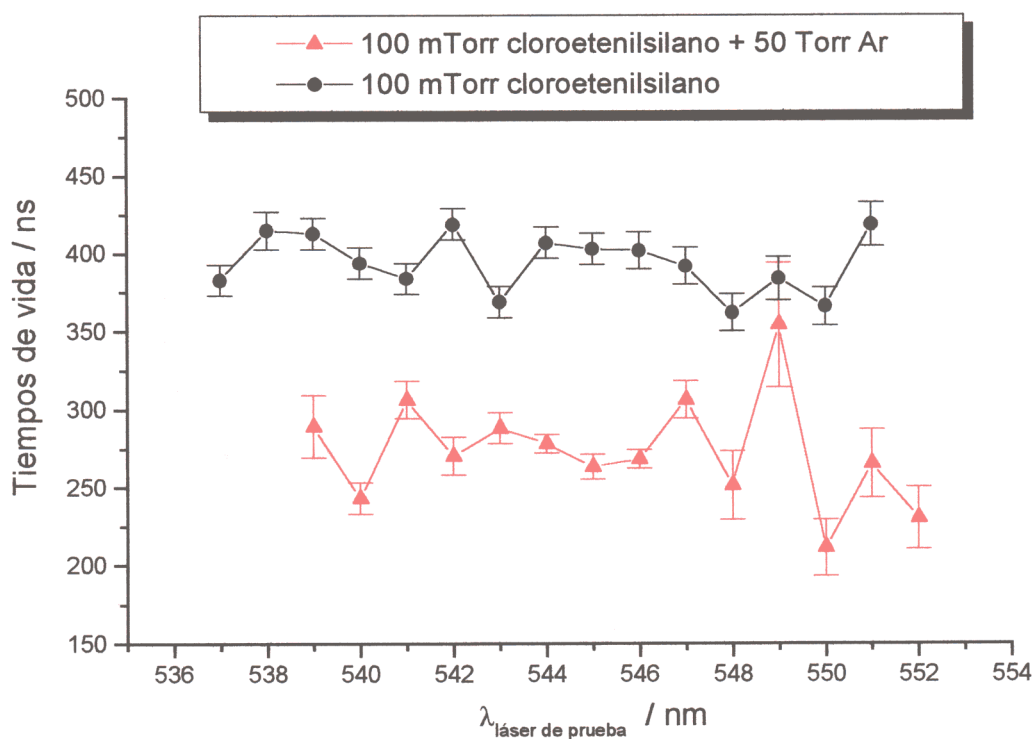


Figura II - 30. *Tiempos de vida de las emisiones inducidas en presencia y ausencia de Ar. Son los mismos datos que condujeron a la elaboración de la Figura II - 25. Condiciones: $\lambda_{l,disoc.} = 193 \text{ nm}$, $E_{l,disoc.} = 6 \text{ mJ}$, retraso entre láseres: 650 ns, $\lambda_{observación} = 500 \text{ nm}$.*

Utilizando las trazas temporales que se muestran en la **Figura II - 29** (pág. 61), podemos realizar una estimación de la constante de desactivación de las emisiones con Ar. Para ello aplicaremos la ecuación de Stern-Volmer:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + k_Q \cdot [Q] \quad [7]$$

donde τ es el tiempo efectivo medido; τ_0 , el tiempo de vida radiativo de la emisión; $[Q]$, la concentración del desactivador, y k_Q , la constante de desactivación con esa especie.

Introduciendo los valores obtenidos para los tiempos de decaimiento, resulta un valor para la constante de desactivación con Ar de $k_{Ar} \approx 8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Un valor tan pequeño es indicativo de procesos de desactivación muy poco eficientes.

También se realizaron medidas del tiempo de decaimiento de las emisiones correspondientes a las bandas que resultan al analizar espectralmente la señal de fluorescencia (ver la **Figura II - 26**, en la pág. 58). De este modo se determinan los tiempos de vida de las diferentes bandas de emisión. Los resultados se muestran en la **Tabla II - 3**.

Tabla II - 3. *Tiempos de vida de las emisiones correspondientes a cada una de las bandas de emisión detectadas. $\lambda_{l,prueba}=546 \text{ nm}$, $E_{l,prueba}=2 \text{ mJ}$, retraso entre láseres: 350 ns, muestra: 90 mTorr cloroetenilsilano y 40 Torr Ar.*

$\lambda_{\text{banda}}(\text{nm})$	471	483	489	503	524
$\tau_{\text{observado}}(\text{ns})$	208±20	290±30	224±16	305±20	320±40

En la **Tabla II - 3** se puede observar que aparentemente nos encontramos con dos grupos de emisiones: por un lado, las bandas centradas en 471 y 489 nm presentan tiempos de vida próximos a 210 ns, y por otro, las centradas en 483, 503 y 524 nm muestran tiempos de vida algo más largos, en torno a 300 ns. Este comportamiento parece indicar la existencia de al menos dos estados o fragmentos emisores en esta región, que, o bien poseen un tiempo de desactivación radiativa distinto, o una constante

de desactivación con Ar diferente, sin que sea posible con los datos recogidos discernir entre estas dos posibilidades.

II.3.2.2.e. Comportamiento de la señal frente al retraso entre láseres

La utilización de dos sistemas láser independientes, cuyo retraso es controlado mediante los dispositivos descritos en la sección II.2.2.2 (pág. 27 y ss.), permite estudiar el comportamiento de las señales de fluorescencia inducida al variar este retraso. Un estudio de estas características proporciona información sobre los procesos de relajación vibracional y rotacional del fragmento responsable de las emisiones, así como de la difusión que se produce por alejarse estos fragmentos de la zona de interacción.

A este respecto, hemos observado diferentes tipos de comportamiento, dependientes principalmente de dos factores: la focalización del haz ultravioleta y la presencia o ausencia de Ar.

La **Figura II - 31** corresponde al comportamiento que observamos en ausencia de Ar y con el haz a 193 nm focalizado en el interior de la célula con una lente de $f=30$ cm. Se trata de una caída monoexponencial con un tiempo característico de algo menos de un microsegundo ($0.8 \pm 0.1 \mu\text{s}$).

El aspecto de la dependencia cambia notablemente cuando, aun con la muestra pura de cloroetenilsilano, se retira la lente de focalización del haz láser ultravioleta. En este caso, tal como se representa en la **Figura II - 32**, se puede observar que el comportamiento para retrasos cortos es muy diferente. En esta situación, la caída de la señal no comienza hasta que el retraso entre láseres es de aproximadamente $2.5 \mu\text{s}$. En este experimento concreto la detección se realizaba a 500 nm, pero se comprobó que el mismo comportamiento rige para 470 nm.

Por último, si mantenemos el haz ultravioleta sin focalizar –como hicimos en el experimento de la **Figura II - 32**–, pero utilizamos una mezcla con alto contenido en Ar (40 Torr), aparentemente recuperamos el comportamiento de caída monoexponencial del tipo de la que se representa en la **Figura II - 31**. Este comportamiento se muestra en la **Figura II - 33**. En ella se puede observar que la dependencia vuelve a ser aquí compatible con una caída monoexponencial, con un tiempo efectivo de $\tau \cong 0.9 \mu\text{s}$.

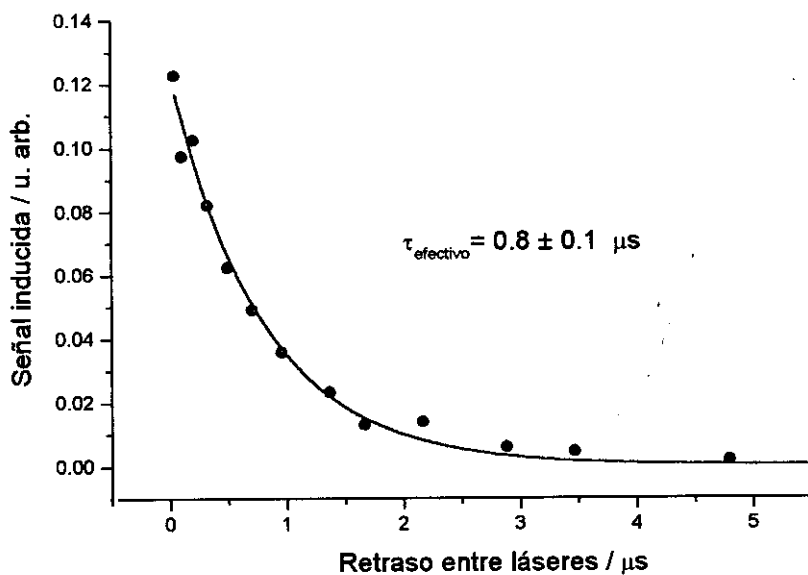


Figura II - 31. Intensidad de la señal LIF en función del retraso entre el láser de disociación, focalizado con una lente de 30 cm, y el de prueba. Muestra: 130 mTorr de cloroetenilsilano. La línea continua corresponde a un ajuste a una caída exponencial. $\lambda_{l,\text{prueba}}=575.6 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{observación}}=470 \text{ nm}$.

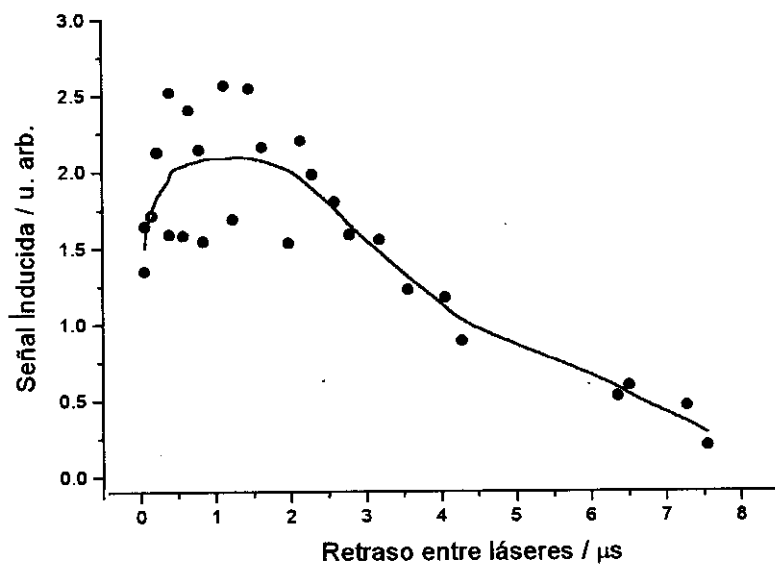


Figura II - 32. Intensidad de la señal LIF en función del retraso entre el láser de disociación, no focalizado, y el de prueba. Muestra: 110 mTorr de cloroetenilsilano. La línea es una guía visual. $\lambda_{l,\text{prueba}}=540 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{observación}}=500 \text{ nm}$.

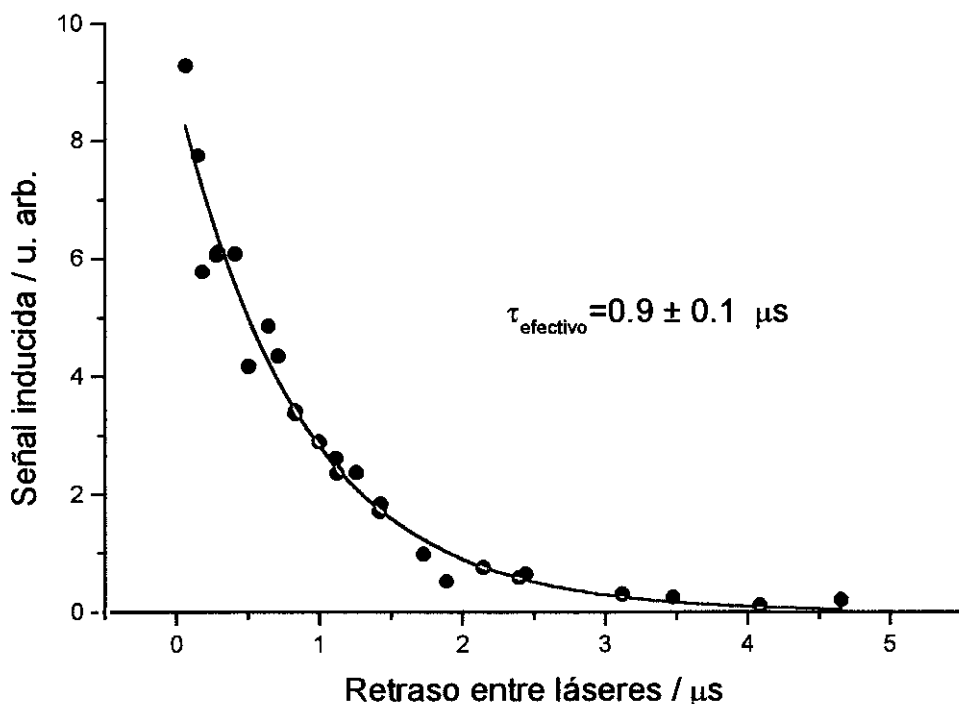
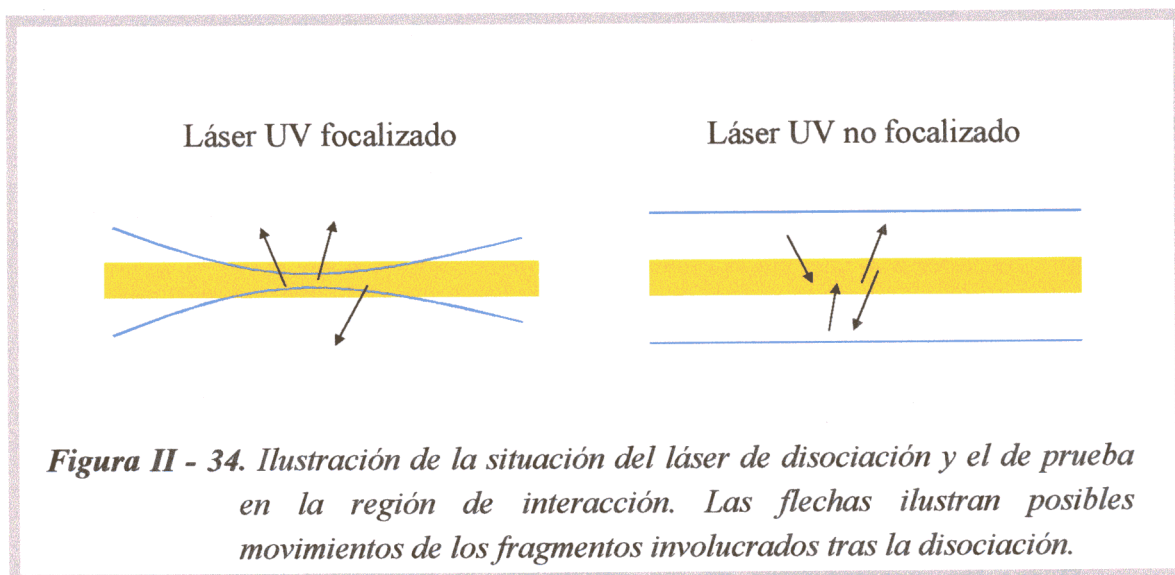


Figura II - 33. Intensidad de la señal LIF en función del retraso entre el láser de disociación, no focalizado, y el de prueba. Muestra: 100 mTorr de cloroetenilsilano y 40 Torr de Ar. La línea corresponde a un ajuste a una caída exponencial simple. $\lambda_{\text{l.prueba}}=546 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{observación}}=500 \text{ nm}$.

Los distintos comportamientos que se observan experimentalmente se pueden describir suponiendo que en el tiempo que transcurre entre la llegada del láser de disociación y el de prueba existen dos procesos en competición. Por un lado, el proceso de relajación inducido por el Ar cambiará la distribución rovibracional de poblaciones, incrementando la probabilidad de absorción desde ciertos niveles y disminuyendo la de otros, y en general, enfriando las distribuciones rotacionales. Por otro, tendremos un proceso de difusión de los fragmentos formados en la fotólisis, una parte de los cuales abandonará el volumen de interacción, eliminando así la posibilidad de absorber la radiación del láser de prueba.

A causa de los procesos de difusión, la geometría de la región focal de los láseres puede jugar un papel determinante en los comportamientos observados. De manera cualitativa, una situación como la que se refleja en la **Figura II - 34** se corresponde con el tipo de resultados experimentales registrados. Tal como se observa

en la figura, cuando el láser ultravioleta está focalizado, parte de los fragmentos formados en la fotólisis se difundirán hacia zonas en las que no serán alcanzados por el láser de prueba. Sin embargo, en ausencia de focalización, cuando el láser ultravioleta presenta una sección mayor que el láser de prueba, existirá una contribución a la señal procedente de fragmentos que, no teniendo su origen en la región del láser de prueba, sí se encuentran en ella cuando llega éste, de modo que se espera que el proceso de difusión quede ralentizado.



Pasemos ahora a estimar de modo indicativo los tiempos típicos de difusión, es decir, el tiempo que tardarán los fragmentos en abandonar la región de interacción. La velocidad media de las partículas que componen un gas ideal viene dada por la expresión

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad [8]$$

donde k es la constante de Boltzmann; T , la temperatura, y m , la masa de la partícula. Introduciendo como masa el valor de $m=64$ u.m.a. —que corresponde a la masa del fragmento HSiCl , al que, tal como se verá más tarde, se asigna la transición— y considerando que estamos a temperatura ambiente, obtenemos $\bar{v} \cong 300 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, es decir, aproximadamente $300 \mu\text{m} / \mu\text{s}$. $300 \mu\text{m}$ es un valor típico de la cintura en el foco del haz láser de prueba, de modo que esperamos unos tiempos de difusión de aproximadamente $1 \mu\text{s}$, valor perfectamente compatible con los tiempos medidos en el laboratorio.

II.3.2.2.f. Asignación de las emisiones

En la sección anterior se han descrito las características de la emisión inducida por láser que se detectó tras la fotólisis ultravioleta, a 212 y 193 nm, de la molécula de cloroetenilsilano. En resumen, tras la excitación con un láser de prueba en la región de 525 – 600 nm se detecta una emisión principalmente localizada en la zona de 450 – 560 nm. No se observó estructura en el espectro de excitación sobre muestras de cloroetenilsilano puro, aunque al añadir presiones en torno a 40 Torr de Ar se identificó un máximo a 546 nm. Los espectros de fluorescencia dispersada consisten, en la región 460 – 540 nm, en una serie de 5 bandas. El fragmento responsable de la emisión se forma en un tiempo muy corto tras la disociación, como lo demuestra la detección de una intensa fluorescencia inducida en experimentos en los que el retraso entre láseres es sólo de unos 10 ns. Las señales de fluorescencia inducida mostraron una dependencia lineal tanto respecto a la energía del láser de fotólisis como a la del láser de prueba. La observación de las señales en tiempo real permitió determinar el tiempo de vida de las emisiones, de 395 ± 20 ns para muestras de 100 mTorr de cloroetenilsilano. La desactivación con Ar es muy poco eficiente. Los datos experimentales recogidos en esta Memoria nos permiten estimar un valor para la constante de desactivación de $k_{Ar} \approx 8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Dadas las características de las emisiones, el fragmento responsable deberá cumplir una serie de requisitos:

- Deberá tener su origen en un proceso unimolecular. Descartamos que se origine en un proceso colisional tras la disociación, ya que observamos señales intensas de fluorescencia inducida incluso cuando el retraso entre el láser de fotólisis y el de prueba es sólo de 10 ns, tiempo muy inferior al tiempo entre colisiones para las presiones utilizadas.

- Esperamos que se trate de un fragmento de pocos átomos, debido a la estructura de bandas que presenta en la emisión observada.

- La desactivación de la excitación electrónica del fragmento con Ar debe ser muy ineficiente.

Como ya se dijo, el estudio se encaminaba inicialmente a la detección del fragmento SiH_2 , que es uno de los productos primarios de la fotólisis del cloroetenilsilano [Po96]. La transición $\tilde{A} \ ^1B_1 \leftrightarrow \tilde{X} \ ^1A_1$ de este radical se encuentra en la región de longitud de onda estudiada. Sin embargo, los resultados obtenidos son difícilmente interpretables suponiendo que el SiH_2 es responsable de las emisiones observadas en los experimentos aquí descritos. En primer lugar, el espectro *LIF* del

SiH₂ en su transición $\tilde{A}^1B_1 \leftrightarrow \tilde{X}^1A_1$, ampliamente descrito por otros autores ([Fu92], [Du93]), consiste en una amplia progresión vibracional con una estructura de líneas, en contraste con el tipo de emisión detectada. Por otra parte, y aunque existen varias transiciones, correspondientes a la absorción de bandas calientes, en la región de 546 nm, no sería posible ofrecer una explicación del máximo de la señal *LIF* que se observó a esta longitud de onda. Tampoco las bandas de emisión tendrían una descripción adecuada en esta transición del SiH₂. Por último, la desactivación por Ar de la emisión medida en nuestros experimentos, con $k_{Ar} \approx 8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, es muy ineficiente, a diferencia de las elevadas constantes de desactivación medidas por otros autores para la desactivación de las emisiones del radical SiH₂ ($\tilde{A}^1B_1 \rightarrow \tilde{X}^1A_1$) (por ejemplo, la constante observada con He es $k_{He} = 3.8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [In85]).

Consideramos que las razones anteriormente mencionadas son suficientes para descartar al SiH₂ como fotofragmento responsable de las señales de fluorescencia inducida detectadas. Se consideraron, por tanto, otros posibles candidatos, que podrían formarse tras la absorción por parte del cloroetenilsilano de uno o varios fotones del haz láser ultravioleta.

Las especies que han sido consideradas son las siguientes:

- **C₂H**. Posee un sistema de absorción en el ultravioleta entre 250 y 340 nm [Hs92], asignado a la misma banda que en emisión se detecta en la región 400 – 900 nm. Sin embargo, la emisión se ha descrito siempre como un continuo ([Su84], [Sa88]), sin estructura de bandas como las que hemos detectado en nuestro experimento. Además, en [Sa88] los autores miden la constante de desactivación de la emisión con varios gases, entre los que se encuentra el Ar, obteniendo $k_{Ar} = 2.35 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, que es entre uno y dos órdenes de magnitud superior al valor estimado en esta Memoria para la desactivación de la emisión observada con este gas noble.

- **C₂**. Las bandas de Swan de la molécula de carbono aparecen en una región del espectro coincidente con la de nuestro experimento. Además, en los experimentos de fluorescencia espontánea detectamos varias transiciones de esta molécula. Sin embargo, no hay coincidencia espectroscópica entre las bandas de este sistema y las observadas. Por otro lado, su comportamiento cinético [Ma92] es muy diferente, con tiempos de vida muy cortos (≈ 100 ns) y constantes de desactivación relativamente grandes en comparación con lo que se ha observado en este trabajo (por ejemplo, $k_{C_2H_2} = 12 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Go90]).

- **SiH**. Este radical se observa en los experimentos de fluorescencia espontánea. Sin embargo, la transición esperada en el visible, $X^2\Pi \leftrightarrow A^2\Delta$, se encuentra en la región 400 – 430 nm, fuera de los límites en que aparece la emisión observada.

- SiC_2 . Este fragmento posee la transición $\tilde{A} \ ^1B_2 \leftrightarrow \tilde{X} \ ^1A_1$ en la región visible ([He66], [Bu91]). En absorción el espectro consiste en un conjunto de bandas vibracionales entre 450 y 500 nm, y los espectros de fluorescencia dispersada se extienden desde 475 a 640 nm. En cuanto a tiempos de vida, los valores (≈ 310 ns) son algo menores que los medidos en esta Memoria. Aunque la región espectral de la banda $\tilde{A} \ ^1B_2 \leftrightarrow \tilde{X} \ ^1A_1$ coincide con la de los experimentos presentados, espectroscópicamente no se observa una buena coincidencia. Además, resulta difícil que un fragmento como el SiC_2 , para cuya formación deben romperse un gran número de enlaces, aparezca como producto primario en la disociación de cloroetenilsilano. De hecho, Ishikawa y Kajimoto en [Is93b] atribuyen la aparición del fragmento SiC_2 en la fotólisis de fenilsilano a procesos colisionales.

Tras descartar los fragmentos mencionados, hemos considerado la participación del radical HSiCl .

El radical HSiCl fue detectado por primera vez por Herzberg y Verma en 1964 [He64]. En aquel trabajo los autores registraron una serie de bandas tanto en absorción como en emisión en la fotólisis de clorosilano (SiH_3Cl) con lámpara de *flash*. Los espectros presentaban anomalías rotacionales, ya que aparecían bandas nominalmente prohibidas, en las que $\Delta K=0, \pm 2$. Aunque en su trabajo pionero se supuso que estas anomalías implicaban que la transición se producía entre estados de distinto espín, a continuación se demostró [Ho65] que un fenómeno conocido como cambio o inclinación de eje (*axis tilting* o *axis switching*), es el responsable de estas ramas anómalas en moléculas de baja simetría, y que, por tanto, la transición mencionada se puede asignar como $^1A'' - ^1A'$.

Herzberg y Verma detectaron un conjunto de bandas en el espectro de absorción en la región 410 – 480 nm. Dichas bandas presentaban una estructura de líneas muy separadas que convergían hacia mayores longitudes de onda. En emisión observaron también una progresión de bandas muy intensas con la misma estructura que las bandas de absorción y en la región 480 – 600 nm. El análisis de la estructura detallada de dichas bandas reafirmó la suposición de que la absorción y la emisión se daban en una misma transición electrónica. A partir de los datos experimentales, los autores extrajeron un conjunto de constantes espectroscópicas rovibracionales para el fragmento HSiCl en sus dos estados electrónicos.

Desde entonces, el radical HSiCl ha sido detectado en diferentes circunstancias tanto como producto quimiluminiscente de reacciones entre silanos y halógenos [Co77] como en la descomposición de clorosilanos, utilizando técnicas *LIF* [Ho83].

Smith y Sedgwick [Sm77] observaron emisiones fluorescentes al iluminar con un láser de ion de Ar la zona de reacción durante el proceso de deposición química de vapores (CVD) de diversos clorosilanos. Aunque en aquel momento atribuyeron estas emisiones al fragmento SiCl_2 , el trabajo posterior de Ho y Breiland [Ho83] mostró que la asignación inicial no había sido correcta y que la fluorescencia detectada se debía en realidad al fragmento HSiCl . Esto motivó un interés creciente por el radical como herramienta de diagnóstico en el estudio de la deposición química de vapores de clorosilanos.

Recientemente, W. W. Harper y D. J. Clouthier [Ha97] han realizado una revisión espectroscópica de la transición $\tilde{A}^1A'' - \tilde{X}^1A'$ en HSiCl con técnicas *LIF*, en la que se corrigen y amplían las constantes dadas por Herzberg y Verma en [He64]. Con ayuda de las constantes espectroscópicas que determinan estos autores hemos construido la **Tabla II - 4**, que indica los orígenes de las bandas de la progresión vibrónica en el modo de flexión de la transición considerada. Tal como se observa en dicha tabla, las longitudes de onda de las transiciones entre los estados (0, 0, 0) y (0, 1, 0) del estado electrónico superior y los primeros estados vibracionales del estado electrónico inferior corresponden de manera precisa con las correspondientes a las bandas observadas en los espectros de fluorescencia dispersada tras la excitación de la transición en el fragmento.

Tabla II - 4. Longitudes de onda, en nm, de los orígenes de las bandas $\tilde{A}^1A''(0, \nu_2', 0) - \tilde{X}^1A'(0, \nu_2'', 0)$ del fragmento HSiCl . Los valores se han obtenido a partir de las constantes espectroscópicas listadas en [Ha97]. Con trama se marcan las transiciones observadas en el espectro de fluorescencia dispersada del cloroetenilsilano.

$\nu_2'' \backslash \nu_2'$	0	1	2	3
0	482.7	469.9	457.9	446.7
1	502.2	488.4	475.5	463.4
2	523.4	508.4	494.4	481.4
3	546.4	530.1	514.9	500.8
4	571.6	553.7	537.2	521.9
5	599.2	579.6	561.6	544.8

Así pues, podemos asignar las bandas de emisión detectadas a transiciones en la progresión del modo de flexión de la transición electrónica $\tilde{A}^1A'' \rightarrow \tilde{X}^1A'$ en el fragmento HSiCl. Las asignaciones se muestran en la **Figura II - 35**. Para facilitar la comparación, se presenta en la **Figura II - 36** un espectro de fluorescencia dispersada de HSiCl procedente de la referencia [Ho83].

Como se puede observar, los resultados de estos experimentos están en buen acuerdo con los obtenidos por Ho y Breiland en [Ho83]. En su trabajo, los autores observan HSiCl durante la deposición química de vapores a partir de diclorosilano. En la comparación entre la **Figura II - 35** y la **Figura II - 36** se observa claramente que en la región 460 – 540 nm los espectros de fluorescencia presentan las mismas características.

Esta asignación proporciona una explicación a las diferencias en los tiempos de vida que se observaron para las emisiones en las distintas bandas (**Tabla II - 3**, pág. 63). Las bandas centradas en 483, 503 y 524 nm, con tiempos efectivos de 300 ns, corresponden a emisiones desde el nivel vibracional $\tilde{A}^1A''(0, 0, 0)$, mientras que las centradas en 470 y 489 nm, que presentan tiempos más cortos, de unos 200 ns, corresponden a emisiones de un estado vibracional superior, $\tilde{A}^1A''(0, 1, 0)$. Con los datos experimentales recogidos no es posible distinguir si esto se debe a unos tiempos radiativos menores o a una desactivación más efectiva con el gas Ar del estado $\tilde{A}^1A''(0, 1, 0)$ del radical HSiCl, aunque esta segunda posibilidad es más improbable.

Resta por determinar si la observación de esta intensa fluorescencia en longitudes de onda más cortas que la del láser de excitación tiene su origen en la absorción de varios fotones del láser de prueba, o en la absorción por bandas calientes del fragmento HSiCl, formado en la fotólisis de cloroetenilsilano en estados vibracionales excitados del estado electrónico fundamental. Varias consideraciones sugieren que se trata de esta segunda posibilidad. Por un lado, el láser de prueba estaba focalizado suavemente, de modo que la probabilidad de procesos multifotónicos debe ser pequeña. Además, se midió el comportamiento de las señales de fluorescencia en función de la energía del láser de prueba, y proporcionó una dependencia lineal (ver **Figura II - 28**, pág. 60), lo cual de nuevo sugiere que el proceso es monofotónico. Un proceso de estas características, en el que el HSiCl se forma en estados vibracionales excitados, sería también capaz de explicar correctamente el origen del máximo de absorción que se observó para la excitación a 546 nm (ver **Figura II - 25**, pág. 57). En la región explorada en esos experimentos (538 – 552 nm), la única resonancia posible (ver **Tabla II - 4**) es la correspondiente a la transición $\tilde{A}^1A''(0, 0, 0) \leftarrow \tilde{X}^1A'(0, 3, 0)$, cuyo origen está en 546.4 nm. La emisión de fluorescencia detectada en torno a 500 nm es entonces la correspondiente a la desexcitación $\tilde{A}^1A''(0, 0, 0) \rightarrow \tilde{X}^1A'(0, 1, 0)$. La ausencia de estructura en el espectro de excitación de cloroetenilsilano puro es

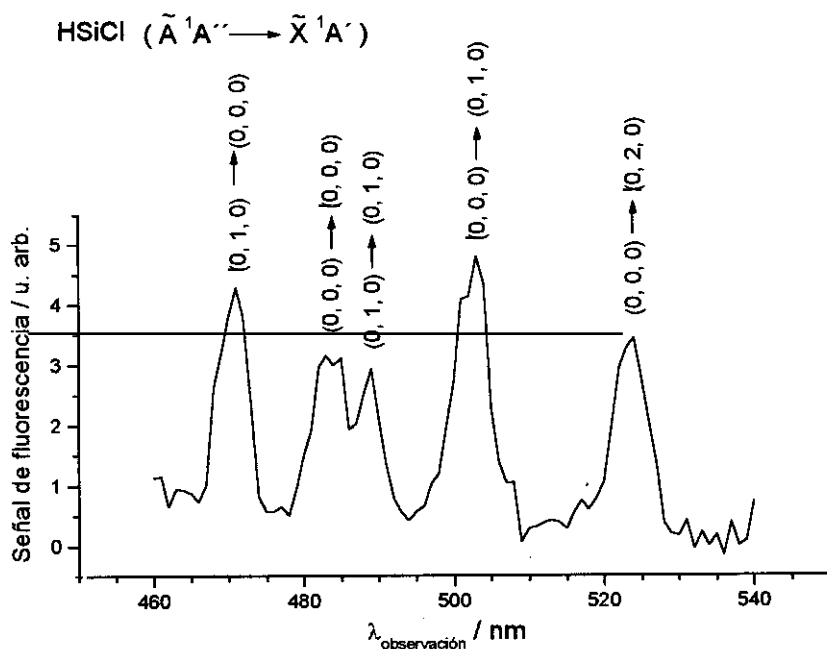


Figura II - 35. Espectro de la fluorescencia inducida tras la fotólisis de cloroetensilano. Sobre la figura se indican las asignaciones de las bandas a las distintas transiciones vibracionales del radical HSiCl en su transición electrónica $\tilde{A}^1A'' \rightarrow \tilde{X}^1A'$.

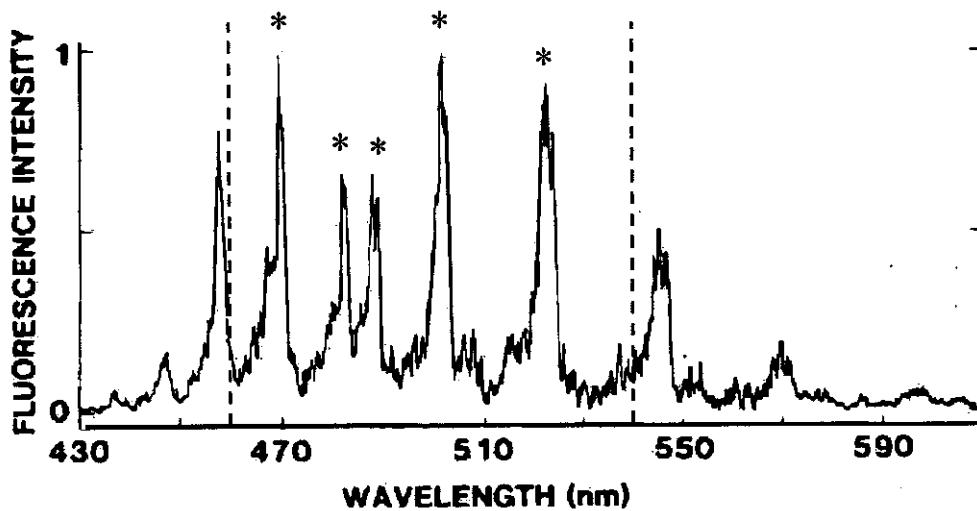


Figura II - 36. Procedente de la referencia [Ho83]. Espectro de la fluorescencia inducida en HSiCl a 457.5 nm. Están señaladas con un asterisco las transiciones detectadas en el experimento aquí descrito.

posiblemente debida a que el fragmento HSiCl se forma inicialmente con una distribución rotacional ancha y relativamente caliente, de modo que cualquier longitud de onda del láser de excitación es absorbida con similar probabilidad. La introducción de Ar relaja rotacionalmente el fragmento, y sólo observamos fluorescencia al excitar en la región del origen de cada banda. Por último, la absorción de bandas calientes de este radical ha sido ya observada con anterioridad. Véase al respecto la **Figura II - 36**, procedente de [Ho83], donde la excitación con un láser a 457.5 nm produce bandas en emisión a 436 y 447 nm. También en el trabajo de Harper y Clouthier [Ha97], donde se prueban los fragmentos HSiCl formados en la ruptura de triclorosilano por descarga eléctrica en un haz molecular, se observan bandas calientes.

Es probable que el aumento de la señal de fluorescencia inducida que se observó en las regiones limítrofes de emisión del láser de colorante, descrito en la sección anterior, tenga su origen en la excitación rotacional tras la fotólisis. En las regiones en que el láser de colorante se encuentra en los límites de la región de acción láser, su anchura de banda aumenta, ya que la emisión espontánea amplificada domina sobre la emisión láser, de modo que existe un gran número de transiciones rotacionales accesibles y la fluorescencia total detectada aumenta.

Debido a que nuestro trabajo se desarrolla en régimen de célula estática, no podemos determinar directamente el tiempo de vida radiativo en ausencia de colisiones. Las presiones de trabajo se situaban entre 70 y 120 mTorr de cloroetenilsilano. Para 100 mTorr de cloroetenilsilano puro, en la banda $\tilde{A}^1A''(0, 0, 0) \rightarrow \tilde{X}^1A'(0, 1, 0)$, se obtuvieron tiempos de vida de 395 ± 20 ns (ver **Figura II - 30** y texto subsiguiente, en la pág. 62). En la referencia [Ha97] los autores miden el tiempo de vida radiativo de las bandas $(0,0,0) - (0,0,0)$, y obtienen un valor de 432 ± 20 ns, perfectamente compatible con el nuestro, teniendo en cuenta las diferencias en la presión de trabajo.

Otra característica de las emisiones del fragmento HSiCl en su banda $\tilde{A}^1A'' \rightarrow \tilde{X}^1A'$, tal como se registró en nuestro experimento, es una desactivación con Ar muy poco eficiente, para la que se estimó una constante de $k_{Ar} \approx 8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Aunque en la literatura no hemos encontrado medidas directas de la constante de desactivación de esta emisión de HSiCl, existen indicios de que el valor debe ser muy pequeño. En [Ho86] los autores, trabajando con presiones totales de 500 Torr (correspondientes a mezclas de $\text{SiCl}_2\text{H}_2 / \text{N}_2$, o bien $\text{SiCl}_2\text{H}_2 / \text{SiH}_4 / \text{N}_2$), observan un tiempo de decaimiento de la fluorescencia del HSiCl ($\tilde{A}^1A'' \rightarrow \tilde{X}^1A'$) de unos 100 ns. Si consideramos que el tiempo de caída radiativo de la transición es de 432 ns, tal como se mide en [Ha97], aplicando la ecuación de Stern-Volmer obtenemos una constante de desactivación efectiva de $k_Q \approx 5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, del mismo orden que lo aquí estimado. Asimismo, en el estudio de la transición electrónica equivalente en el

radical HSiF [Le83], se observó un tiempo de vida radiativo de unos 185 ns que se mostraba prácticamente insensible a la adición de N₂ en el rango de 10 – 100 mTorr, indicando una vez más desactivaciones poco eficientes para este tipo de radicales.

II.3.3. ESPECTROMETRÍA DE MASAS POR TIEMPO DE VUELO

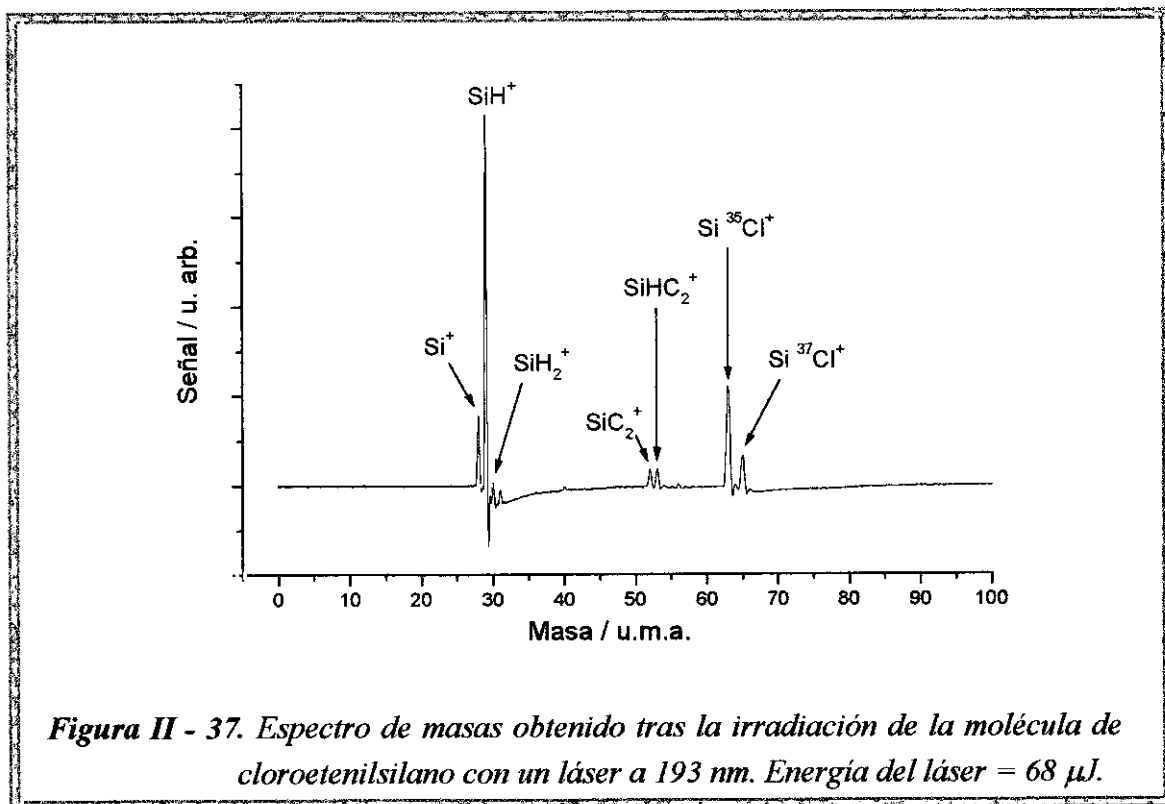
Con el sistema experimental descrito en la sección II.2.3 (pág. 29 y ss.), se recogieron los espectros de masas de las especies iónicas formadas al irradiar un haz molecular de cloroetenilsilano con pulsos láser de 193 y 212 nm. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

La **Figura II - 37** muestra el espectro de masas obtenido a 193 nm. En lugar de los tiempos de llegada de los iones al detector, se representan en el eje de abscisas de la figura las masas de dichos iones. La calibración se realizó utilizando el espectro de masas de la molécula de CS₂, cuyos fragmentos iónicos se identifican fácilmente. Sería más riguroso considerar el eje de abscisas como la relación masa/carga de las especies detectadas, pero al no haber registrado iones múltiplemente cargados en ninguno de los experimentos, podemos hacer una asignación biunívoca entre masas y tiempos. Las aparentes señales negativas que se observan en la región entre 30 y 35 u.m.a. se deben a la respuesta eléctrica del aparato tras la llegada de una señal iónica intensa, correspondiente en este caso al fragmento SiH⁺. El aumento de la anchura de los picos a medida que la masa aumenta es sólo aparente y debido a que la escala de masas es cuadrática con la de tiempos. No hemos apreciado efectos de saturación que produjeran ensanchamientos en los picos detectados.

Las señales detectadas proceden principalmente del grupo SiH_x⁺, los fragmentos SiC₂⁺ y SiHC₂⁺, y el fragmento SiCl⁺, del que observamos sus dos isotopómeros, correspondientes a los dos isótopos del átomo de cloro, que se encuentran en estado natural con abundancias relativas de ³⁷Cl : ³⁵Cl = 24.23(7) : 75.77(7) [CR96]. También detectamos una señal débil que corresponde a la especie HSiCl⁺. No hemos detectado el ion molecular de cloroetenilsilano, lo cual indica que los principales caminos de ionización son disociativos tanto a 212 como a 193 nm.

Aunque con las dos fuentes láser utilizadas se excita la misma banda de absorción de la molécula, los espectros a 193 nm (**Figura II - 37**) y a 212 nm (**Figura II - 38**) presentan diferencias notables no sólo en la intensidad de la señal –unas diez veces mayor para 193 nm, como es de esperar, pues en este caso nos encontramos en el máximo de la banda de absorción–, sino también en la magnitud relativa de las señales procedentes de los distintos fragmentos ionizados. En ambos casos las señales más

importantes provienen del grupo SiH_x^+ , con señales muy intensas de Si^+ y SiH^+ y muy inferiores para SiH_2^+ y SiH_3^+ . Sin embargo, mientras a 193 nm la señal del SiH^+ es aproximadamente cinco veces mayor que la de Si^+ , a 212 nm esta relación se invierte y es la señal del ion atómico de silicio la que domina el espectro.



En cuanto a los demás fragmentos, se puede ver que a 212 nm el grupo del silicio domina el espectro hasta el punto de que los demás fragmentos son apenas detectables. Por el contrario, a 193 hay otros dos grupos de fragmentos ionizados con intensidades considerables: por un lado, los fragmentos SiC_2^+ y SiHC_2^+ , y por otro, el fragmento SiCl^+ . Todos estos fragmentos iónicos se detectan también a 212 nm, aunque con menores intensidades; además, en este caso se observan también unas débiles señales correspondientes a C^+ y C^{2+} y Cl^+ .

Se midió también la dependencia de las señales correspondientes a los distintos iones frente a la energía del láser. Los cálculos termoquímicos indican que los procesos que conducen a la formación de fragmentos ionizados deben implicar la absorción de varios fotones tanto a 193 nm como a 212 nm. Sin embargo, en nuestras condiciones experimentales, si representamos en una gráfica bilogarítmica las señales de los distintos fragmentos frente a la energía del láser, vemos que la mayor dependencia se observa para el fragmento C^+ y es de 1.50 ± 0.12 . Los demás fragmentos muestran dependencias que se sitúan entre este límite superior y valores que son prácticamente compatibles con cero. El resultado del ajuste para cada uno de los fragmentos aparece

en la **Tabla II - 5**. Como señal correspondiente a cada fragmento se tomó la integral de la traza temporal entre límites adecuados.

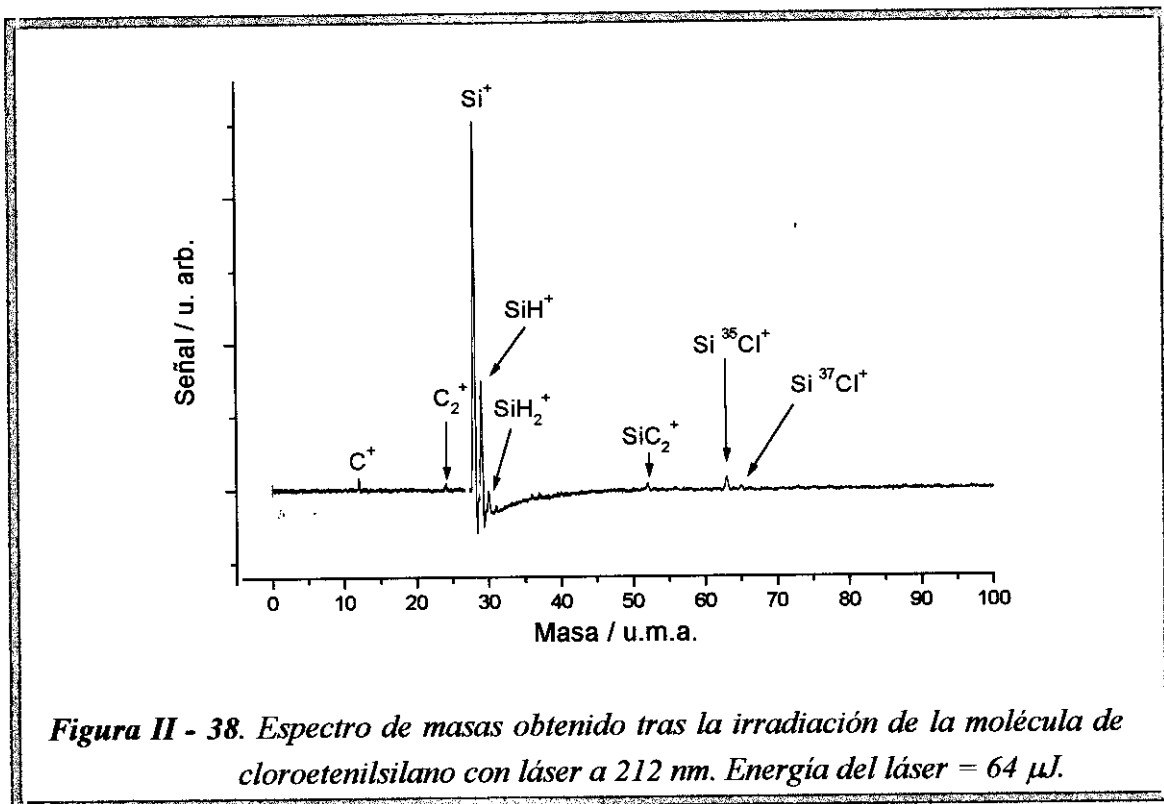


Figura II - 38. Espectro de masas obtenido tras la irradiación de la molécula de cloroetenilsilano con láser a 212 nm. Energía del láser = 64 μJ.

Tabla II - 5. Exponentes de las dependencias de las señales iónicas registradas frente a la energía del láser a 212 nm en el rango 15 – 170 μJ. Corresponden a las pendientes obtenidas en un ajuste lineal del logaritmo de la energía en función del logaritmo de la señal.

C ⁺	C ₂ ⁺	Si ⁺	SiH ₂ ⁺	SiH ⁺	SiCl ⁺
1.50±0.12	1.27±0.13	0.90±0.05	0.84±0.04	0.67±0.06	0.2±0.5

Los valores de esta tabla son meramente indicativos, ya que nos encontramos en un régimen de fuerte saturación en todos los casos. Sin embargo, las tendencias generales son consistentes, tal como se muestra en las **Figura II - 39** y **Figura II - 40**. En ellas mostramos el comportamiento de la señal producida por el fragmento SiH⁺ con relación a otras señales iónicas: Si⁺ (**Figura II - 39**) y SiCl⁺ (**Figura II - 40**), en función de la energía del láser a 212 nm. Se puede observar que, tal como es de esperar a partir

de los datos de la **Tabla II - 5**, el fragmento SiH^+ pierde importancia frente a Si^+ a medida que la energía crece, mientras que la gana con relación al fragmento SiCl^+ .

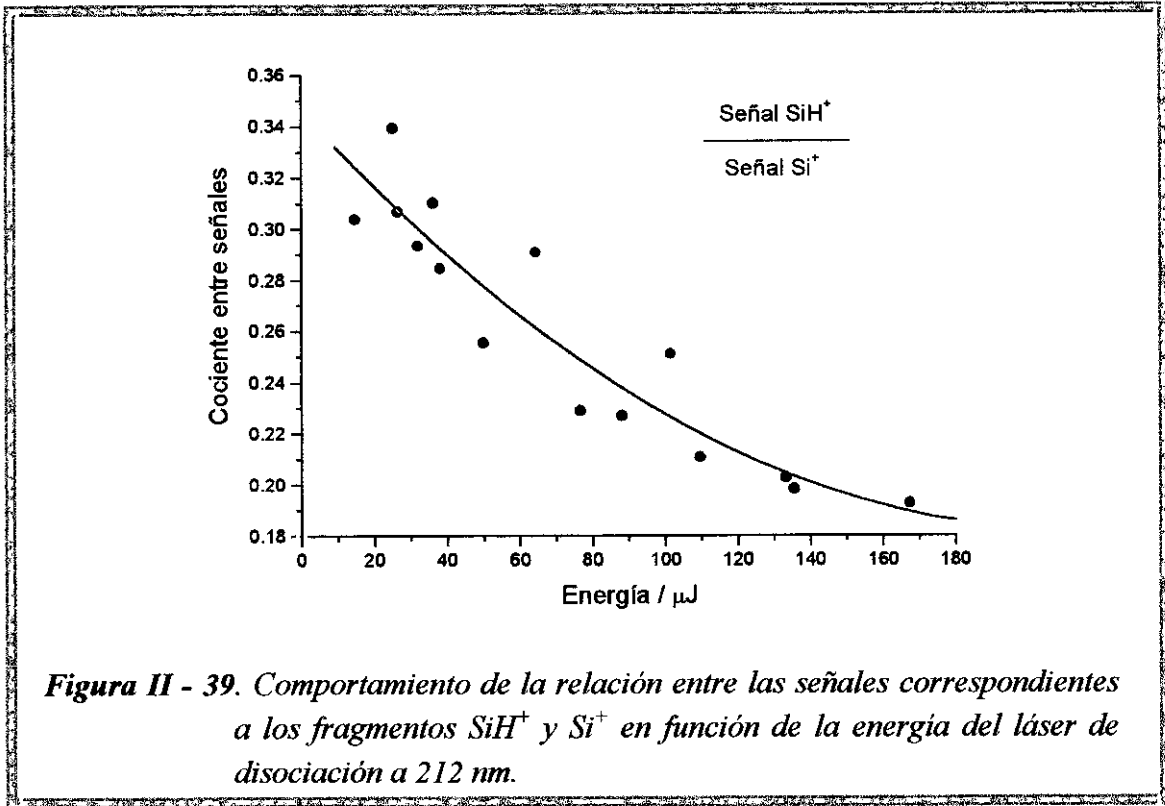


Figura II - 39. Comportamiento de la relación entre las señales correspondientes a los fragmentos SiH^+ y Si^+ en función de la energía del láser de disociación a 212 nm.

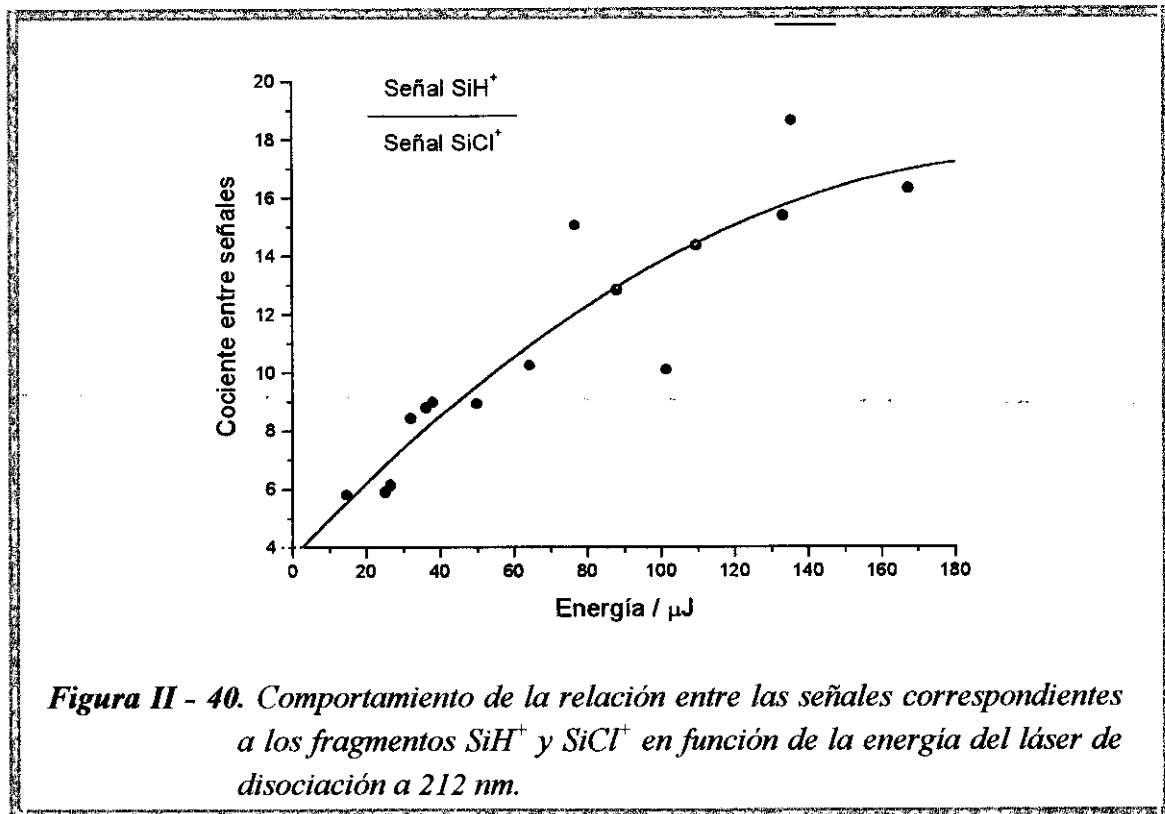


Figura II - 40. Comportamiento de la relación entre las señales correspondientes a los fragmentos SiH^+ y SiCl^+ en función de la energía del láser de disociación a 212 nm.

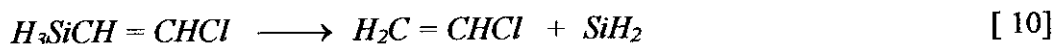
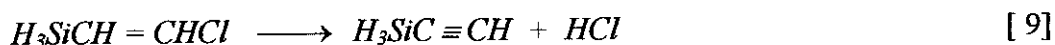
II.4. Discusión

En esta sección se discutirán los procesos que tienen lugar en la fotólisis de la molécula de cloroetenilsilano con láser de 212 y 193 nm. Estos procesos han sido estudiados con tres técnicas experimentales –fluorescencia espontánea de fotofragmentos, fluorescencia inducida por láser y espectrometría de masas por tiempo de vuelo–, tal como se ha descrito en las secciones precedentes. Mientras la técnica de fluorescencia inducida por láser detecta fragmentos formados en su estado electrónico fundamental, el estudio de la fluorescencia espontánea ilustra sobre las especies formadas en estados excitados. Por su parte, la espectrometría de masas por tiempo de vuelo es sensible a los productos iónicos, si bien no proporciona información sobre el estado electrónico en que éstos se forman.

A continuación se presentará una descripción de los trabajos previos existentes en la literatura referentes a la fotodisociación de esta molécula y otras similares. Describiremos en qué aspectos los experimentos presentados en esta Memoria presentan acuerdos con estos trabajos o proporcionan nuevos datos sobre la disociación de cloroetenilsilano. El estudio de la termoquímica de los procesos, completado con el análisis de las dependencias que las señales exhiben con la energía del láser, permitirá discutir los mecanismos de disociación de este compuesto.

II.4.1. CANALES PRIMARIOS DE DISOCIACIÓN DEL CLOROETENILSIANO

Los estudios previos de fotodescomposición de la molécula de cloroetenilsilano por irradiación láser han sido descritos en la literatura reciente, tanto con láseres en el infrarrojo ([Sa96], [Sa97]) como en el ultravioleta [Po96]. Pola y colaboradores [Po96] realizaron un estudio de la disociación de cloroetenilsilano tras la irradiación con láser de ArF a 193 nm, identificando por espectroscopía de transformada de Fourier los productos gaseosos de la fotólisis, principalmente acetileno (C_2H_2) y HCl, además de los depósitos sólidos. Como resultado de estos experimentos, sus autores proponen dos vías primarias de descomposición de la molécula:



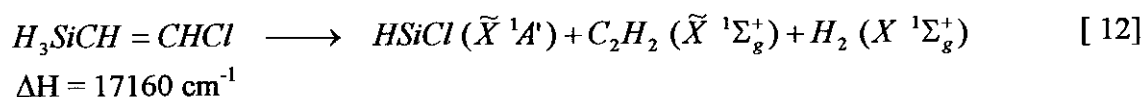
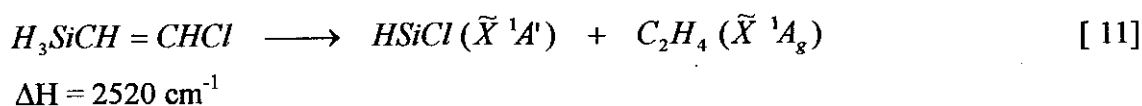
La vía [9] implica la eliminación del fragmento HCl, junto con la producción de etinilsilano ($\text{H}_3\text{SiC} \equiv \text{CH}$). A través de la vía [10] se elimina el radical silileno (SiH_2) y aparece la molécula de cloruro de vinilo ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$). La alta eficiencia de producción de HCl sugiere que la vía que transcurre a través de [9] es la mayoritaria.

En los experimentos de fluorescencia inducida por láser descritos en la sección II.3.2 hemos observado la producción del fragmento monoclorosilileno (HSiCl), que no puede provenir de ninguna de las dos vías mencionadas, pues en cualquiera de ellas los átomos de Si y de Cl forman parte de fragmentos distintos. Queda además prácticamente descartado que el radical se forme por algún proceso colisional, ya que se detectan intensas emisiones incluso cuando el retraso entre el láser de fotólisis y el de prueba es tan solo de 10 ns, un tiempo inferior al tiempo entre colisiones para las presiones utilizadas.

La observación de HSiCl ($\tilde{X}^1\text{A}'$) en la fotólisis ultravioleta de cloroetenilsilano indica que existe para esta molécula un nuevo camino de disociación no descrito con anterioridad. Los experimentos no nos permiten determinar su importancia relativa con relación a los demás caminos. La técnica *LIF*, debido a su especificidad y alta sensibilidad, es capaz de señalar la presencia de cantidades muy pequeñas de una determinada especie [Kr90]. Sin embargo, en nuestro caso el hallazgo del radical HSiCl ($\tilde{X}^1\text{A}'$), con intensas señales de fluorescencia inducida, ha estado acompañado del fracaso en la localización del fragmento SiH_2 ($\tilde{X}^1\text{A}_1$) con esta misma técnica, un fragmento cuya formación es esperada a través de las vías mayoritarias de disociación referidas en la literatura. Este hecho sugiere que la formación de HSiCl ($\tilde{X}^1\text{A}'$) no transcurre por una vía minoritaria en la fotodisociación ultravioleta de cloroetenilsilano.

Hasta la fecha, el radical HSiCl había sido detectado únicamente en la disociación de clorosilanos ([Ho83], [Ha97]) o como producto luminiscente en reacciones entre silanos y halógenos [Co77]. En estos contextos, la atención que ha recibido se debe principalmente a su importancia como herramienta de diagnóstico en procesos de deposición química de vapores, de importancia industrial en la fabricación de láminas epitaxiales para circuitos integrados. Que nosotros sepamos, ésta es la primera ocasión en la que se refiere la formación del radical HSiCl a partir de una molécula orgánica como el cloroetenilsilano. El cloroetenilsilano ha sido ya señalado como posible precursor de procesos de *CVD* [Po96] y en ese sentido resultaría de interés investigar el papel que el radical HSiCl , formado en la fotólisis ultravioleta, pudiera desempeñar en estos procesos.

Desde el punto de vista energético, tras la absorción de un solo fotón del láser ultravioleta, la formación del fragmento HSiCl ($\tilde{X}^1\text{A}'$) puede producirse en los siguientes procesos:



La reacción [11] implicaría la formación de eteno (C₂H₄), y HSiCl, mientras que a través de la reacción [12], que podría proceder a partir de [11], se produciría acetileno (C₂H₂), junto con el desprendimiento de hidrógeno molecular.

Para el cálculo de las entalpías de los procesos, se han utilizado los datos termoquímicos de la literatura, que se muestran en las tablas del **Apéndice B**. La formación del fragmento HSiCl (\tilde{X}^1A') en un proceso monofotónico es posible desde el punto de vista energético, salvo por la presencia de posibles barreras, a través de los procesos [11] o [12], y tanto para 212 nm (47170 cm⁻¹) como para 193 nm (51813 cm⁻¹). Una parte de la energía disponible podría desembocar en la excitación de los modos de vibración del fragmento HSiCl (\tilde{X}^1A'), que, como se ha discutido en la sección II.3.2.2.f, aparece en estados vibracionalmente excitados. Los resultados descritos en esta Memoria no nos permiten decidir cuál de las dos vías, [11] o [12], domina el mecanismo de producción del fragmento HSiCl.

La dependencia de las señales registradas respecto a la energía del láser de disociación indicaron de manera consistente (ver sección II.3.2.2.c, pág. 58 y ss.) que el fragmento se forma tras la absorción de un fotón del láser de fotólisis. No resulta probable que existan procesos de saturación que enmascaren el orden real del proceso, ya que los experimentos se realizaron con bajas energías del láser de disociación y en ausencia de focalización.

El hecho de que no se detecte SiH₂ en estos experimentos –se trata de un fragmento que debe aparecer en la fotólisis según el mecanismo [10]– podría obedecer a varias causas. Por un lado, la detección de la intensa señal procedente del HSiCl puede enmascarar la señal del SiH₂. La congestión vibrorrotacional existente en la transición $\tilde{A}^1A'' \leftarrow \tilde{X}^1A'$ del HSiCl favorece además la absorción resonante en varias líneas simultáneamente, mientras que la transición SiH₂($\tilde{A}^1B_1 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$) se caracteriza por una amplia progresión de la que el láser de colorante únicamente puede excitar una transición individual. Sin embargo, es posible que el factor determinante sean los mecanismos de desactivación. Como ya se dijo anteriormente, el estado \tilde{A}^1B_1 del radical SiH₂ presenta elevadas constantes de desactivación colisional (por ejemplo, con He la constante toma el valor $k_{He} = 3.8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [In85]), de modo que las colisiones podrían reducir sustancialmente la señal detectada. El registro de señales en

tiempo real puede dificultar aún más la detección, ya que una señal de fluorescencia afectada por una fuerte desactivación colisional se concentra temporalmente en la primera parte de las trazas, en una región de difícil estudio por la contaminación con la luz dispersada del láser de excitación.

Los resultados obtenidos utilizando la técnica de espectrometría de masas por tiempo de vuelo (*TOFMS*), descritos en la sección II.3.3, ilustran respecto a los caminos iónicos de fragmentación de la molécula, y de ellos no se puede obtener información directa sobre los procesos primarios de disociación. Sin embargo, dado que tanto a 212 nm como a 193 nm un fotón del láser de fotólisis es resonante con una transición electrónica del cloroetenilsilano, es esperable que parte de los iones detectados tengan su origen en fragmentos formados en la disociación que sigue a la absorción monofotónica. De hecho, detectamos en los espectros de masas tres tipos de fragmentos que pueden haberse originado en los tres caminos de disociación que hemos señalado hasta ahora. Por un lado, obtenemos señales mayoritarias procedentes de iones del tipo SiH_x^+ , principalmente Si^+ y SiH^+ . Parece probable que el origen de estos fragmentos iónicos se encuentre en el camino primario de disociación indicado por [10]. Además, en la disociación a 212 nm se detectó también una señal, aunque débil, correspondiente al ion atómico Cl^+ , que puede provenir del desgajamiento del fragmento HCl según el camino primario [9]. Por último, tanto a 212 como a 193 nm se registraron señales correspondientes al fragmento SiCl^+ , junto con una posible indicación de la presencia de HSiCl^+ . La detección de estos fragmentos viene a confirmar la existencia de mecanismos como los postulados en [11] o [12], que involucran la formación de fragmentos que contienen tanto al átomo de silicio como al de cloro.

II.4.2. PROCESOS DE FORMACIÓN DE FOTOFRAGMENTOS EXCITADOS

A continuación se discutirán los mecanismos de formación de los fotofragmentos excitados observados en la fotólisis de cloroetenilsilano a 212 nm, correlacionando su formación con las vías primarias de disociación postuladas en [9], [10] y [11] o [12]. Las líneas generales de esta discusión aparecieron publicadas en [Ca97a].

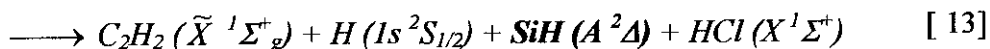
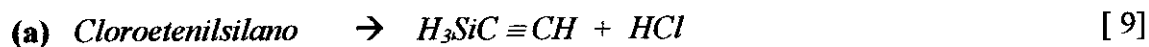
En los experimentos de disociación de cloroetenilsilano a 212 nm, se han detectado tres fragmentos en estados excitados para cuya formación –tal como se detallará más tarde en el análisis termoquímico– es necesario que la molécula absorba varios fotones de la radiación incidente. Estos procesos poseen probabilidades pequeñas, especialmente en unas condiciones en las que la intensidad del haz láser es relativamente baja. El que observemos emisiones con fuerte intensidad, incluso con

pulsos láser de baja energía, es indicio, tal como se argumenta en [Is94], de que no es fácil que el proceso transcurra directamente, a través de estados virtuales. Más bien sugiere que el mecanismo es de tipo secuencial (o *stepwise*) según el cual son los intermediarios, formados durante el pulso láser, los que absorben más fotones, conduciendo finalmente a la aparición de los fotofragmentos observados.

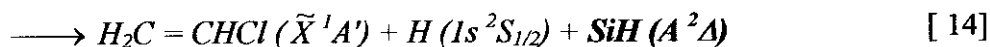
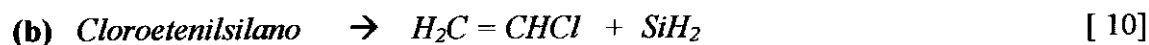
Cualquiera de las vías primarias de disociación postuladas puede dar lugar finalmente a la aparición de los fragmentos que contienen silicio, esto es, al propio Si atómico en sus diversos estados excitados, y al SiH ($A^2\Delta$). Si se considera la vía [9], el intermediario sería el SiH₂, mientras que si el primer proceso es el indicado por [10], el radical que daría lugar a estos fragmentos sería el etinilsilano (H₃SiC≡CH). Por último, si los radicales Si y SiH deben su presencia al camino [11] o [12], el precursor sería el fragmento HSiCl.

II.4.2.1. SiH ($A^2\Delta$)

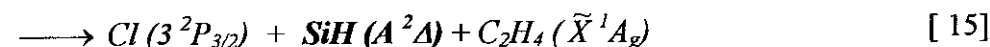
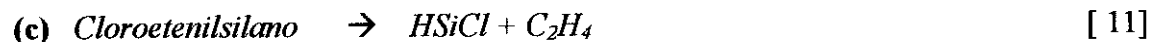
A continuación se analizará la producción del fragmento SiH ($A^2\Delta$) como producto de una o varias de las vías de disociación primarias descritas en las secciones anteriores. Los caminos de menor energía que pueden dar lugar a la formación de este radical son los siguientes:



$$\Delta H = 79990 \text{ cm}^{-1}$$



$$\Delta H = 71670 \text{ cm}^{-1}$$

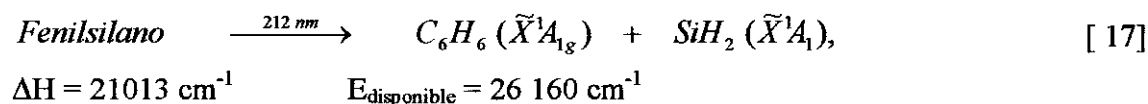
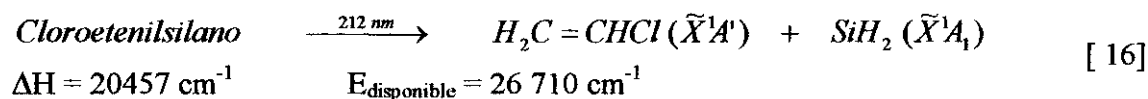


$$\Delta H = 65340 \text{ cm}^{-1}$$

Se ha indicado en cada caso la ruta primaria correspondiente a cada proceso y el incremento de entalpía total del mismo. Estos tres procesos son energéticamente accesibles con dos fotones de 212 nm (94340 cm⁻¹), mientras que cualquier otra combinación de productos requeriría una energía considerablemente mayor, correspondiente al menos a tres fotones de 212 nm.

En la sección II.3.1.4 (pág. 38 y ss.), en la que se describió el comportamiento de las señales de fluorescencia espontánea frente a la energía del láser, se halló para la emisión SiH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$) una dependencia lineal (pendiente de 1.1 ± 0.1 en representación bilogarítmica). Como cualquiera de los procesos anteriormente mencionados implica la absorción de al menos dos fotones de 212, estamos abocados a considerar que el proceso transcurre con saturación en nuestras condiciones experimentales. La saturación podría corresponder a la absorción del primer fotón por la molécula de cloroetenilsilano. El espectro de absorción que se mostró en la **Figura II - 1** (pág. 16) proporciona una sección eficaz de absorción a 212 nm de $\sigma_{212 \text{ nm}} \approx 2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$. Las fluencias alcanzadas en la región focal en estos experimentos están en el rango $F \approx 5 \cdot 10^{17} - 5 \cdot 10^{18} \text{ fotones} \cdot \text{cm}^{-2}$, así que lo más probable es que en el primer paso de absorción se cumpla la condición de saturación ($\sigma \cdot F > 1$).

Resulta de utilidad para esta discusión la comparación del proceso de formación del radical SiH ($A^2\Delta$) en la fotólisis de cloroetenilsilano con lo observado respecto al mismo radical en la fotólisis de fenilsilano a esta misma longitud de onda ([Ou96a], [Ou96b]). En la sección II.3.1.6.b (pág. 46 y ss.) se describen las estrechas analogías que presentan las distribuciones de población del fragmento SiH ($A^2\Delta$) tras la fotólisis de estas dos moléculas. La notable similitud entre ellas, teniendo en cuenta que se trata de distribuciones bimodales, que distan considerablemente de ser distribuciones estadísticas, sugiere que el mecanismo de producción del fotofragmento debería transcurrir por rutas similares. El fenilsilano y el cloroetenilsilano son dos moléculas de estructuras completamente diferentes, de modo que para explicar este fenómeno debemos invocar un precursor común, que no puede ser sino SiH_2 , que se formaría en los procesos primarios de disociación de las dos moléculas según los procesos siguientes:



La energía disponible en ambos procesos es muy similar, lo que previsiblemente daría lugar al fragmento SiH_2 con parecida distribución de poblaciones. La absorción subsiguiente de un segundo fotón por parte de este fragmento daría lugar al SiH ($A^2\Delta$), responsable de la emisión de fluorescencia observada. Estudios teóricos de las superficies de potencial del sistema del silileno (SiH_2), descritos en [Wi93], han determinado los canales de disociación accesibles al radical en sus diferentes estados excitados. En ellos se señalan dos estados singlete del silileno (1^1A_2 , 2^1A_1) y dos

triplete ($1^3A_1, 2^3B_1$) como los estados que correlacionan con la vía disociativa que conduce a $SiH(A^2\Delta) + H(1s^2S_{1/2})$.

Las consideraciones anteriores conducen a la propuesta de un mecanismo de formación del radical SiH en su estado excitado $A^2\Delta$ que consiste en un proceso secuencial de absorción de dos fotones. El mecanismo se ha representado en un diagrama energético a escala en la **Figura II - 41**. Tras el primer paso de absorción, que transcurre en condiciones de saturación, la molécula de cloroetenilsilano se disociaría según el proceso [10], dando lugar al fragmento SiH_2 . Este fragmento, tras absorber un fotón que lo excita a uno de los estados mencionados en el párrafo anterior, puede experimentar una disociación secundaria, dando lugar finalmente a $SiH(A^2\Delta)$.

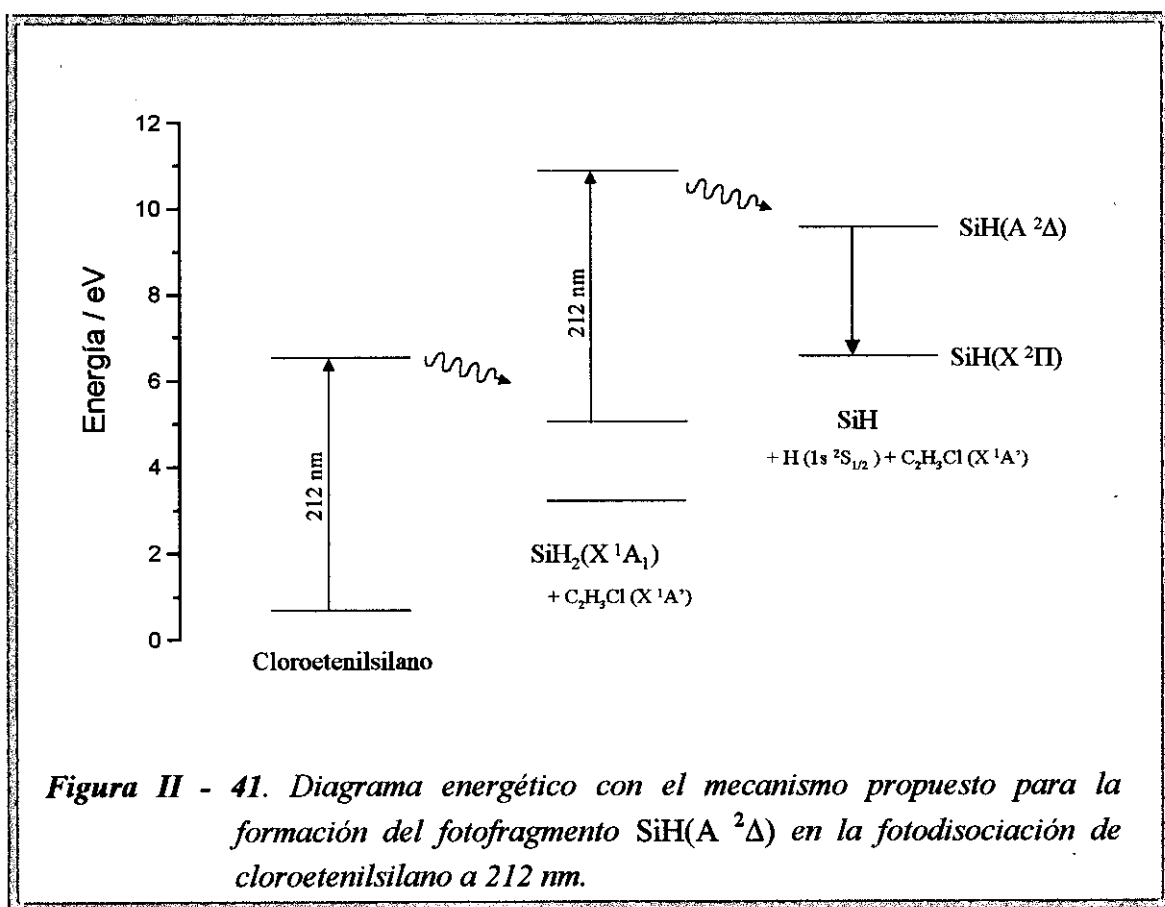
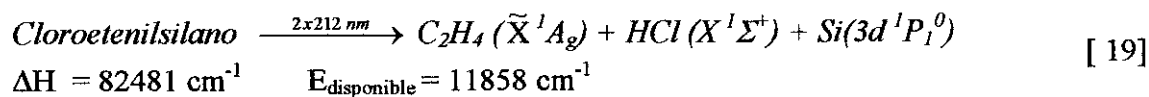
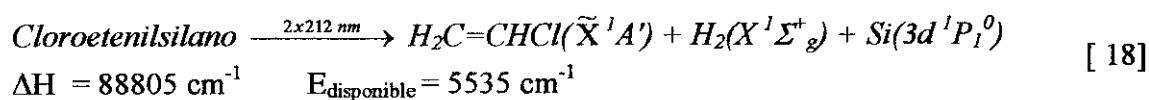


Figura II - 41. Diagrama energético con el mecanismo propuesto para la formación del fotofragmento $SiH(A^2\Delta)$ en la fotodisociación de cloroetenilsilano a 212 nm.

II.4.2.2. ÁTOMO DE Si

Los caminos de menor energía que conducirían a la aparición de los estados excitados del silicio son los siguientes:



En [18] y [19] se ha calculado el incremento de entalpía del proceso correspondiente a la formación de silicio en su estado $3d^1P_1^0$, que es el estado de mayor energía de los observados. Se indica también la energía disponible para un proceso total de absorción de dos fotones.

Sin embargo, disponemos de varios indicios de que la producción de los átomos de silicio no ocurre a través del proceso energéticamente más favorable. En efecto, el comportamiento de las emisiones de Si frente a la energía del láser indicó dependencias entre cuadráticas y cúbicas (ver **Figura II - 14**, pág. 40, en la sección **II.3.1.4**). Considerando, como se comentó más arriba, que el primer paso de absorción del cloroetenilsilano puede estar saturado, esto indicaría que la producción de átomos de silicio excitados implicaría procesos de tres o hasta cuatro fotones. Ishikawa y Kajimoto [Is94], detectaron la formación del átomo de Si en la fotólisis de fenilsilano, en el mismo conjunto de estados excitados que los que se han observado en este trabajo. Estos autores hicieron notar que, aunque por consideraciones puramente energéticas, todos los estados del Si eran accesibles con dos fotones de 193 nm, las dependencias de la energía de la señal de fluorescencia eran distintas para diferentes estados excitados, indicando la posible existencia de varios mecanismos distintos para los diversos estados del átomo.

En el apartado anterior se discutió la similitud entre las distribuciones de población del fotofragmento $\text{SiH}(A^2\Delta)$ para cloroetenilsilano y fenilsilano, fenómeno que apunta a la existencia de un precursor común (SiH_2) del fragmento. En cambio, en el caso del silicio, argumentos similares señalan la idea opuesta. Como puede verse en la **Tabla II - 2** (pág. 46), la población de los niveles excitados del átomo de Si muestra diferencias fundamentales entre una y otra molécula, siendo la más notable de ellas el que la disociación de cloroetenilsilano presenta una fuerte tendencia a poblar estados triplete del átomo, muy superior al caso del fenilsilano. Esto parece descartar un precursor común, y por tanto elimina la vía primaria [10] como primer paso para la formación del silicio.

De hecho, no hay razones para suponer que el mecanismo de producción del átomo de Si deba ser el mismo para sus distintos estados excitados. En particular, resulta probable que el mecanismo de producción de tripletes difiera fundamentalmente del responsable de la aparición de los estados singlete. Dadas las diferencias que se han

observado entre la disociación de fenilsilano y la de cloroetenilsilano, es plausible suponer que para cloroetenilsilano existe una vía hacia la producción de estados triplete que presenta una alta probabilidad.

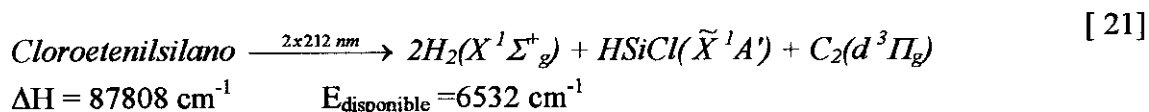
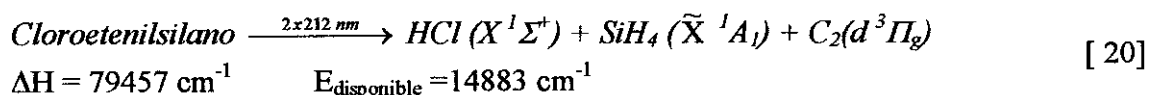
Los estados triplete del Si pueden tener su origen en la vía primaria de disociación que se indica en [9]. Según esta propuesta, el silicio en sus estados triplete estaría relacionado con alguno de los productos formados en la disociación secundaria de etinilsilano.

II.4.2.3. $C_2(d^3\Pi_g)$

Por último, vamos a analizar los caminos de disociación de cloroetenilsilano que pueden conducir a la aparición del fragmento $C_2(d^3\Pi_g)$. Cualquiera de las vías primarias de disociación, [9], [10], [11] o [12], podrían en principio dar lugar –tras subsiguientes procesos de disociación que involucren a uno o varios intermediarios– a la aparición de este fragmento.

Disponemos de un argumento a favor de que la formación de este fragmento se realice por un único camino. La distribución de población rotacional (ver sección II.3.1.6.c, pág. 49 y ss.) que reproduce adecuadamente los espectros experimentales se puede describir como una distribución de equilibrio de Boltzmann caracterizada por una temperatura rotacional. Esto es una indicación de que el fragmento proviene de una vía única, ya que diferentes vías darían lugar a distribuciones con distinto contenido en energía rotacional.

Los únicos escenarios de ruptura de la molécula de cloroetenilsilano en los que aparecería del fragmento $C_2(d^3\Pi_g)$ tras la absorción de sólo dos fotones del láser a 212 nm son los siguientes:



Sin embargo, disponemos de varios indicios que sugieren que estos procesos bifotónicos no son los responsables de la producción de la molécula de carbono en el estado electrónico $d^3\Pi_g$. Por una parte, tanto [20] como [21] violan la conservación del espín. No resulta verosímil que las intensas señales detectadas se deban a procesos prohibidos por espín, de muy baja probabilidad. Además, la pendiente medida en las

dependencias de la señal de fluorescencia respecto a la energía del láser es 2.2 ± 0.2 . Si se supone que el primer paso de absorción está saturado (ver la sección II.4.2.1, pág. 83 y ss.), esta dependencia experimental indica un proceso de al menos tres fotones. Un argumento adicional contra el mecanismo [20] se indica en [Po96], donde los autores realizan estudios de disociación de cloroetenilsilano a 193 nm, mostrando que en la disociación no se forma SiH_4 como producto en cantidades detectables, a diferencia de lo que ocurre para otros monoorganilsilanos, en cuya disociación este producto es abundante. Estos argumentos apuntan a que, aunque la producción de C_2 ($d^3\Pi_g$) es energéticamente accesible con dos fotones de 212 nm, este fragmento se produce a través de un mecanismo al menos trifotónico.

Para procesos multifotónicos de orden elevado, resulta espinoso establecer correlaciones claras con los mecanismos primarios de disociación de la molécula. Sin embargo, podemos proporcionar algunas indicaciones. En particular, la vía primaria indicada en [10], que implica la formación de cloruro de vinilo como fragmento intermedio, parece poco probable como primer paso hacia la formación de C_2 ($d^3\Pi_g$). Aunque en la disociación de cloruro de vinilo a 212 nm se observan las bandas de Swan de la molécula de carbono, éstas presentan, en las mismas condiciones, una intensidad diez veces menor que en cloroetenilsilano, para la misma presión de muestra (ver sección II.3.1.5, pág. 42). Esto sugiere que en la disociación de cloroetenilsilano, en la que el cloruro de vinilo es un producto de disociación, la contribución de este fragmento a las bandas de Swan es prácticamente nula. Por tanto, consideramos que la formación del fragmento C_2 ($d^3\Pi_g$) está vinculada a alguna de las vías primarias indicadas por [9] o por [11], aunque no podemos estimar la relevancia de cada una de ellas.

CAPÍTULO III

Fotodisociación y ionización con láseres de 4 ns y 20 ps

III.1. Introducción

El estudio de los procesos fotoquímicos inducidos por absorción multifotónica comenzó en la década de los 70 con la difusión del uso de láseres capaces de producir pulsos de radiación con elevadas intensidades [Sp70]. En principio se describían los mecanismos considerando que la energía se depositaba en la molécula madre, que posteriormente sufría reacciones de descomposición y daba lugar a los fragmentos observados. Sin embargo, a comienzos de los años 80 se planteó la posibilidad de que ciertas reacciones unimoleculares rápidas compitieran con la subsiguiente absorción de radiación durante el tiempo del pulso láser, y que los fragmentos producidos absorbieran más fotones a continuación ([Di82], [Ge82], [Bo82]). A estos dos tipos de procesos se les da el nombre de *ladder climbing* y *ladder switching*^{*}, respectivamente, y se considera que tras cada uno de los pasos de absorción existe una competición entre ambos. Cuando el mecanismo activo es el de *ladder switching*, el proceso multifotónico es equivalente a un esquema de bombeo y prueba (*pump and probe*), en el que la primera parte del pulso genera una especie y la última parte analiza los fragmentos formados.

Las condiciones en las que se produce la competición entre la absorción de radiación (*ladder climbing*) y la disociación (*ladder switching*) dependen del sistema molecular en estudio y de las condiciones de irradiación. Cuando las constantes de disociación son suficientemente grandes, la excitación óptica no puede competir con la reacción, y se produce un cambio a la “escalera” de los fragmentos.

Como la probabilidad de absorción de radiación es proporcional al producto de la intensidad del láser por la sección eficaz de absorción ($I \cdot \sigma$), la competición de los procesos disociativos frente a la absorción es menos favorable para altas intensidades láser. En general, los pulsos cortos se caracterizan por poseer elevadas intensidades instantáneas, y por tanto tienden a favorecer los procesos de *ladder climbing*, o vía molecular, frente a los de *ladder switching*. Este fenómeno ha sido observado en diferentes ocasiones ([Ya85], [Sz88], [Le95]), y es equivalente al hecho de que para que tengan lugar procesos de *ladder switching* es necesario que los fragmentos se formen durante el pulso láser, lo cual sólo es posible para pulsos relativamente largos.

En este capítulo se va a describir el estudio de procesos multifotónicos inducidos por pulsos láser de 20 ps y 4 ns en varios sistemas moleculares. Los resultados obtenidos se discutirán en relación con los procesos recién mencionados de *ladder*

^{*} Podrían traducirse como “ascenso de la escalera” y “cambio de escalera”, respectivamente, pero hemos preferido en este caso mantener los términos en inglés, debido a su amplia difusión.

climbing (favorecido con pulsos cortos) y *ladder switching* (favorecido con pulsos largos).

Parte de la dificultad en la comparación de los efectos producidos por pulsos con distinta duración deriva de la necesidad de mantener constante el mayor número posible de parámetros experimentales, ya que el análisis de los resultados puede complicarse enormemente si la longitud de onda, la anchura de banda o las características espaciales del haz láser son distintas. Pero incluso en el caso de trabajar en condiciones similares, surge inevitablemente una cuestión de mayor calado: ¿qué parámetro deberemos mantener constante en los experimentos? ¿La energía del pulso? ¿La intensidad del láser? ¿Alguna de las señales detectadas? La cuestión se examina en detalle en [We94] para la ionización multifotónica de moléculas con pulsos de femto- y nano-segundos. Concluyen los autores que la mejor forma de cotejar los resultados es mantener igual la fluencia de los pulsos*. Éstas son las condiciones elegidas en este trabajo. Debido a que usamos pulsos de 20 ps y 4 ns, se producen unas diferencias en las intensidades, y por tanto, en las probabilidades de transición, de más de dos órdenes de magnitud. Típicamente, las intensidades que se alcanzan en la región focal son de $6 \cdot 10^8 \text{ Wcm}^{-1}$ para pulsos láser de 4 ns de duración, y de 10^{11} Wcm^{-2} para pulsos de 20 ps. Se trata, por tanto, de campos intensos, para los que los procesos multifotónicos poseen gran importancia (ver la **Tabla I - 2**, pág. 11).

En el análisis de la competición entre los mecanismos de absorción y disociación suele resultar de ayuda utilizar modelos de ecuaciones cinéticas ([Si89], [Le95]). La principal fuente de imprecisión de tales modelos suele ser la falta de información sobre las probabilidades de transición entre estados excitados moleculares. Aun así, es posible hacer estimaciones sobre los parámetros desconocidos y obtener información cualitativa sobre los procesos. En este capítulo se ha recurrido a la simulación de los procesos con modelos cinéticos en los casos en los que se ha considerado relevante. Más adelante (pág. 128 y ss.) se describen las condiciones generales de aplicabilidad de los modelos cinéticos, así como las características de los modelos aplicados en este trabajo.

Hemos utilizado un amplio conjunto de sistemas moleculares con los que se han realizado experimentos de fluorescencia de fotofragmentos y de ionización tras la irradiación con pulsos láser de 4 ns o 20 ps de duración. Se ha trabajado habitualmente en el ultravioleta cercano, en torno a 290 nm, con el segundo armónico de la radiación fundamental procedente de un láser de colorante a 580 nm. En varias ocasiones se ha

* Pensemos en un proceso de absorción multifotónica con resonancias intermedias y en ausencia de mecanismos de relajación o disociación. Al plantear un modelo cinético para el cálculo de las poblaciones de los estados, obtenemos un sistema de ecuaciones diferenciales lineales, cuya solución, para un pulso láser cuadrado en el tiempo, es una función exponencial. Lo interesante es que, en esta solución, los exponentes únicamente contienen productos de la intensidad del láser I con la duración del pulso Δt . Por tanto, de acuerdo con este modelo, la población del estado superior será la misma siempre que el producto $I \cdot \Delta t$, es decir, la fluencia del láser, sea constante. Mantener igual la fluencia, por tanto, es la mejor condición para la comparación de los resultados.

recurrido a la irradiación doble (es decir, experimentos de dos colores) en los que el haz fundamental y su segundo armónico se copropagan simultáneamente a través de la célula. La doble irradiación abre nuevas vías de absorción y proporciona información adicional sobre los mecanismos multifotónicos.

El capítulo está organizado como sigue: en primer lugar, en la sección III.2 se presentará una descripción de los sistemas experimentales utilizados en el estudio de los distintos sistemas moleculares; a continuación describiremos separadamente los resultados obtenidos con cada una de las moléculas. La primera de ellas es el cloroetenilsilano (sección III.3). Seleccionamos esta molécula para ampliar los estudios de fotodisociación a una nueva región de longitudes de onda, tras los estudios en torno a 200 nm presentados en el capítulo anterior. Ya entonces resultó de interés realizar estudios comparativos con moléculas que presentan alguna similitud con el cloroetenilsilano, como el fenilsilano y el cloruro de vinilo, y por ello en este trabajo hemos decidido estudiar las tres moléculas conjuntamente. A continuación, en la sección III.4 se presentará el trabajo realizado sobre la molécula de cetena (CH_2CO). Se estudiarán los procesos multifotónicos resultantes de excitar la primera banda de absorción de la molécula al estado $^1A''$. La disociación de la cetena en esta banda ha sido ampliamente estudiada en el pasado, por lo que existen en la literatura abundantes datos espectroscópicos y cinéticos que permiten la elaboración de un modelo de ecuaciones cinéticas que se aplicará al análisis de los resultados. Por último, en la sección III.5 se presentarán los resultados obtenidos en un experimento de ionización de ciclohexano. Esta molécula nos interesó por la presencia en su espectro de absorción de una característica inusual conocida como “resonancia gigante”, es decir, una transición de valencia con una fuerza de oscilador anormalmente grande. Nos preguntamos si podríamos observar los efectos de esta resonancia en procesos multifotónicos. Asimismo, nos interesaba estudiar los procesos de ionización del ciclohexano por la capacidad de esta molécula para generar armónicos elevados en condiciones de irradiación ultraintensa, unos estudios que llevábamos a cabo simultáneamente y que se presentarán en el capítulo IV. Los mecanismos de ionización son también descritos con la ayuda de un modelo cinético.

III.2. Sistemas experimentales

En esta sección se presentará una descripción de los sistemas experimentales con los que se estudió la fotodisociación de una serie de moléculas orgánicas con pulsos láser de 4 ns y 20 ps. En estos experimentos se realizaron dos tipos de medidas: en primer lugar, registro de espectros de fluorescencia de fotofragmentos; en segundo lugar, medida de la señal de ionización total inducida por el láser. Comenzaremos por la descripción de las fuentes láser, seguida de las características de las muestras gaseosas utilizadas en los experimentos. A continuación se describirá el sistema utilizado para la detección de fluorescencia de fotofragmentos, y por último, las características de la célula de ionización con la que se registra la ionización total producida en la muestra gaseosa.

La **Figura III - 1** muestra un esquema del dispositivo experimental completo que se detalla a continuación.

III.2.1. SISTEMAS LÁSER

Como fuente de radiación láser se utilizó un sistema instalado en los laboratorios del departamento de Procesos Ópticos en Medios Confinados del Instituto de Óptica del C.S.I.C. Contiene dos dispositivos: por un lado, un láser de colorante bombeado por un láser de ion de Ar anclado en modos, y por otro, un amplificador de colorante bombeado con un láser de Nd:YAG. La descripción de esta fuente láser aparece en detalle en la referencia [Si99], y aquí únicamente señalaremos sus principales características.

El láser de ion de Ar (Spectra Physics, modelo 2040E) es un sistema con anclado activo de modos a través de un modulador acustoóptico, que funciona en la línea de 514.5 nm, y produce un tren de pulsos de unos 180 ps de duración a 84 MHz con 1.25 W de potencia. Con él se bombea un láser de colorante (Spectra Physics, modelo 375B) cuya cavidad se ha extendido para hacerla coincidir con la del láser de ion de Ar. Esta técnica se conoce como bombeo sincrónico, y permite que cada pulso que se construye en la cavidad sea bombeado por un pulso del láser de ion de Ar cuando pasa por la zona de bombeo. En el láser de colorante se produce el acortamiento de la duración del pulso, ya que, al presentar la emisión estimulada secciones eficaces grandes, la inversión de población es desexcitada rápidamente por el comienzo del pulso, y durante el tiempo restante no se consigue superar el umbral de emisión láser. El haz de salida del láser de colorante presenta una duración de alrededor de 7 ps. Se midió con un dispositivo autocorrelador (Inrad, modelo 5 - 14BX) basado en la generación del segundo armónico.

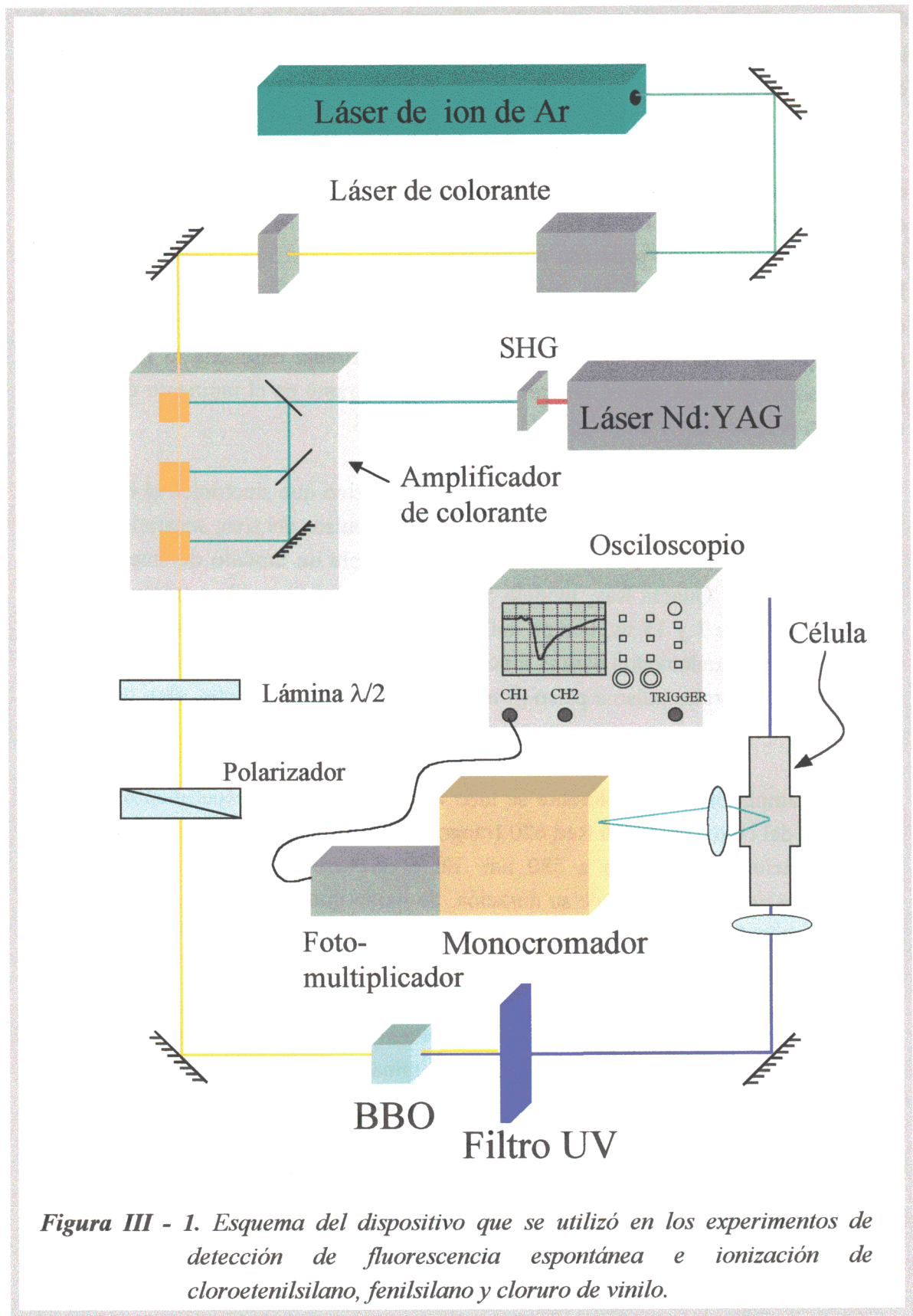


Figura III - 1. Esquema del dispositivo que se utilizó en los experimentos de detección de fluorescencia espontánea e ionización de cloroetenilsilano, fenilsilano y cloruro de vinilo.

En estos experimentos el láser de colorante se hizo funcionar con una disolución del colorante Rodamina 6G (rango 568 – 660 nm) en metanol, y la longitud de onda de trabajo se fijó en 580 nm. En estas condiciones, se obtiene un tren de pulsos a 84 MHz de 200 mW de potencia.

En la segunda etapa, se seleccionan para su amplificación algunos de los pulsos del tren generado en el láser de colorante. Ésta tiene lugar en un amplificador de tres cubetas de colorante (PDA-1). El bombeo de este sistema se realiza con el segundo armónico de la radiación generada por un láser de Nd:YAG (Spectra Physics / Quanta Ray, modelo GCR-11) a 532 nm, con 2.5 ns de duración de pulso y 10 Hz de frecuencia de repetición. Los caminos ópticos de los haces de bombeo están optimizados de manera que un único pulso del tren del láser de colorante desexcite la inversión de población simultáneamente en las tres cubetas de colorante en el momento de máxima excitación producida por un pulso del láser de Nd:YAG.

Es necesario, por tanto, disponer de un dispositivo que sincronice el disparo del Nd:YAG –típicamente a 10 Hz– con la llegada de los pulsos del tren, separados unos de otros por unos 12 ns (84 MHz). Esta función la cumple un módulo de sincronización (Spectra Physics / Quanta Ray, modelo SM-1) con el que se puede retrasar el disparo del Nd:YAG entre 1 y 15 ns, tiempo suficiente para seleccionar uno de los pulsos del tren. Es también fundamental para el funcionamiento correcto de todo el sistema que las variaciones temporales pulso a pulso (*jitter*) de todos los componentes sean lo menores posible.

El amplificador de colorante se hizo funcionar en estos experimentos con una disolución del colorante Kiton Red 620 (rango 576 – 592 nm), que operó en su zona de máxima eficiencia, en torno a 580 nm. En el proceso de amplificación el pulso experimenta un alargamiento de su duración, de modo que el haz de salida consiste en pulsos de unos 20 – 30 ps con una energía máxima de aproximadamente 0.3 mJ y una frecuencia de repetición de 10 Hz.

El sistema se puede hacer funcionar también de manera que produzca pulsos de 4 ns de duración. Para ello se procede a eliminar la señal de radiofrecuencia del modulador que produce el anclado en modos del láser de ion de Ar, lo cual produce una salida CW (de onda continua) en el oscilador láser. De este modo el pulso amplificado posee una duración similar al de bombeo procedente del láser de Nd:YAG. En este caso se obtiene una radiación de alrededor de 1 mJ por pulso y se conservan las mismas características espaciales que cuando se opera en régimen de picosegundos.

III.2.2. CONTROL DE LA ENERGÍA Y DOBLADO EN FRECUENCIAS

Tal como se indica en la **Figura III - 1** (pág. 95), a la salida del haz láser se sitúa una lámina $\lambda/2$ seguida de un polarizador. El conjunto de estos dos elementos funciona como dispositivo de control de la energía del láser. El haz de salida producido por el sistema láser descrito en la sección anterior presenta un alto grado de polarización. El eje del polarizador se fija en una determinada dirección, que se escogió como la paralela a la dirección de polarización del haz original. En estas condiciones, la rotación del eje de la lámina $\lambda/2$ produce variaciones de energía entre el valor máximo y un valor próximo a cero. Este sistema garantiza además que la polarización del haz utilizado en el experimento sea siempre la misma.

A continuación, el haz de 580 nm, con la energía deseada, se propaga a través de un cristal de BBO, análogo al descrito en el capítulo anterior (sección II.2.1.1.c, pág. 21), pero cortado en este caso a 51° respecto al eje óptico. En él se genera el segundo armónico de la radiación incidente. La eficiencia en el proceso de doblado es del 10% o superior, de modo que habitualmente disponemos de pulsos de 290 nm con una energía por pulso de unos 50 μJ . Durante los experimentos se observó que la eficiencia en el doblado de frecuencias era considerablemente más alta para pulsos cortos, y para éstos no fue necesario focalizar el haz primario sobre el cristal para obtener las energías requeridas. En ocasiones, sin embargo, la menor eficiencia de doblado para pulsos de nanosegundos nos obligó a focalizar suavemente estos haces sobre el cristal de BBO. Utilizamos para ello una lente de 25 cm de focal.

Una buena parte de los experimentos fueron realizados permitiendo exclusivamente la propagación del haz ultravioleta en el interior de la célula de fluorescencia. Esta es la situación que refleja la **Figura III - 1**, donde, como se puede observar, se coloca tras el cristal doblador un filtro ultravioleta de tipo *cut-off* de paso bajo (Schott UG5) que impide la propagación del haz fundamental a 580 nm. En ciertos experimentos, sin embargo, se trabajó con el haz fundamental y el segundo armónico simultáneamente, eliminando para ello este filtro del camino de los haces.

Por último, el haz láser se focaliza en el centro de la célula de trabajo con lentes de cuarzo de diversas focales.

III.2.3. MUESTRAS GASEOSAS

Los compuestos seleccionados para estos estudios son los siguientes: cloroetenilsilano ($\text{H}_3\text{SiCH}=\text{CHCl}$), fenilsilano ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$), cloruro de vinilo

(CHCl=CH₂), cetena (CH₂CO) y ciclohexano (C₆H₁₂). Tres de ellas (fenilsilano, cloruro de vinilo y ciclohexano) se pueden obtener comercialmente. Su procedencia y su pureza se especifican en la **Tabla III - 1**. El cloroetenilsilano procede de la síntesis realizada según el método descrito en la sección II.2.1.3 (pág. 23). En cuanto a la cetena, fue sintetizada en nuestro laboratorio por pirólisis de anhídrido acético a 500 °C. El proceso ha sido ampliamente descrito en trabajos anteriores [Ru95b]. A la síntesis le sigue un proceso de purificación y desgasificación. La pureza de la cetena obtenida se mide por espectrometría de masas, y proporciona valores típicos de un 96%. En la **Tabla III - 1** se indica la procedencia del anhídrido acético utilizado. La cetena se conserva en la oscuridad y a 77 K, en un baño de N₂ líquido, para evitar el proceso de dimerización que tiene lugar a temperatura ambiente. Los experimentos se realizaron en régimen estático e introduciendo presiones de las muestras gaseosas entre 0.1 y 1 Torr.

Tabla III - 1. *Sustancias utilizadas en los experimentos de fotodisociación molecular con láseres de distinta duración de pulso.*

Compuesto	Fórmula	Procedencia	Pureza
<i>Fenilsilano</i>	C ₆ H ₅ SiH ₃	ABCR	99.4%
<i>Cloruro de vinilo</i>	H ₂ C=CHCl	—————	95%
<i>Ciclohexano</i>	C ₆ H ₁₂	Carlo Erba	> 99%
<i>Anhídrido acético</i>	(CH ₃ CO) ₂ O	Panreac	97%
<i>Cetena</i>	CH ₂ CO	<i>Ver texto</i>	96%
<i>Cloroetenilsilano</i>	HCIC=CHSiH ₃	<i>Ver texto</i>	95%

III.2.4. FLUORESCENCIA DE FOTOFRAGMENTOS

III.2.4.1. CÉLULA DE FLUORESCENCIA

La célula de fluorescencia es una célula de vidrio equipada con ventanas de cuarzo que permite la observación de la fluorescencia en dirección perpendicular a la excitación. Se ha descrito en detalle en la sección II.2.1.2 del capítulo anterior (**Figura II - 4**, pág. 23).

III.2.4.2. SISTEMAS DE DETECCIÓN

La detección de la fluorescencia se realiza de forma similar a la descrita en el anterior capítulo (ver sección II.2.1.4), aunque en este caso se utiliza un monocromador Bausch & Lomb, de 0.25 m. También aquí focalizamos la fluorescencia producida tras la fotólisis sobre la rendija de entrada del monocromador, y la detección se realiza con un fotomultiplicador EMI 9816 QB, alimentado a -1.9 kV con una fuente estabilizada de alta tensión (Brandenburg Alpha Serie II, modelo 2507). La señal eléctrica generada en el fotomultiplicador se transfiere a un osciloscopio, sobre el que se realizan las medidas. Las señales producidas no son suficientemente intensas para ser detectadas en tiempo real, de modo que se ha trabajado en todos los casos desarrollándolas sobre una resistencia de $1\text{ M}\Omega$. De esta manera se visualiza en el osciloscopio la integral de la señal en el tiempo. Los espectros se recogen manualmente, promediando para cada valor de longitud de onda un número de disparos adecuado con el fin de eliminar el efecto de las fluctuaciones en la energía del láser, que son la principal fuente de ruido en la toma de datos, especialmente con los pulsos de corta duración.

III.2.5. IONIZACIÓN

En este tipo de experimentos, el observable es una señal eléctrica proporcional a la ionización total producida en la muestra. Para realizar estas medidas, se utilizó una célula de ionización similar a la descrita en la referencia [Co83]. Esta célula consiste en un cuerpo de vidrio con ventanas de cuarzo a ambos extremos, y está provista de una entrada y salida de gases. En el interior de la célula se encuentran dos placas paralelas de acero inoxidable de 6 cm de largo y separadas por 2 cm. Una de estas placas se mantiene durante la toma de datos a -60V , de manera que la otra placa, que se encuentra a tierra, salvo por el pequeño voltaje generado por la señal, actúa como un ánodo en el que se recogen los electrones. El valor de -60V es conveniente para asegurar una colección completa de electrones, así como para evitar que se produzcan fenómenos de cascada. La carga recogida en el ánodo se trata con un circuito de amplificación. Éste genera una corriente que se desarrolla en 10 ms, y a la que se aplica un factor de amplificación que en nuestro caso fue de 3×10^3 .

Esta célula fue diseñada originalmente [Co83] para detectar la intensidad de la radiación generada en la región espectral del ultravioleta de vacío (UVV) por medio de procesos no lineales de mezcla de frecuencias. La célula se rellenaba con un gas cuya sección eficaz de absorción a la longitud de onda del UVV era conocida, de modo que era posible relacionar la señal eléctrica detectada con el número de fotones de UVV que se había logrado generar con técnicas de mezcla de frecuencias en un medio no lineal.

En los experimentos aquí descritos irradiamos la muestra gaseosa con haces láser en el ultravioleta, y detectamos los electrones que aparecen como resultado de la ionización por absorción multifotónica de moléculas orgánicas. A pesar de que los fenómenos son distintos, el número de electrones producidos por pulso láser en un experimento típico no es muy diferente: en la situación original, las secciones eficaces de absorción son grandes, pero la intensidad luminosa en el UVV toma típicamente valores bajos; en la situación actual, disponemos de intensidades luminosas varios órdenes de magnitud superiores, pero la ionización ocurre en procesos multifotónicos, de muy baja probabilidad. De este modo, hemos comprobado que el tipo de voltajes y la geometría referidos en [Co83] resultan también adecuados en estos experimentos para garantizar una detección completa sin abandonar el régimen lineal.

En estas condiciones, podemos relacionar las señales eléctricas que registramos con la cantidad de electrones que se generan en cada pulso láser, y por tanto, con la cantidad de iones generados en el conjunto de la muestra. Para ello basta utilizar la relación

$$V = F \times I \times R = F \times \frac{Q}{\tau} \times R = F \times \frac{N \cdot q_{e^-}}{\tau} \times R, \quad [22]$$

donde V , I , R y Q se asignan a sus valores habituales de voltaje, intensidad, resistencia y carga, respectivamente. F es el factor de amplificación del circuito; τ , el tiempo en el que se desarrolla la corriente eléctrica, y q_{e^-} , la carga del electrón. Por último, N es el dato que deseamos conocer, es decir, la cantidad total de especies iónicas producidas durante el pulso láser en la muestra.

En los experimentos que se describirán en la sección siguiente se trabajó, tal como se ha descrito anteriormente, con factores de amplificación de 3×10^3 , desarrollando la corriente a lo largo de 10 ms y con una resistencia de carga de $1 \text{ M}\Omega$. La introducción de estos datos en la expresión [22] conduce a la relación

$$V(mV) \cong 5 \cdot 10^{-5} \times N, \quad [23]$$

que relaciona la señal observada con el número de iones recogidos tras la irradiación.

III.3. Cloroetenilsilano, fenilsilano y cloruro de vinilo

III.3.1. INTRODUCCIÓN

En el capítulo anterior se han descrito los estudios de fotodisociación de cloroetenilsilano realizados a las longitudes de onda de 193 y 212 nm, en los que se excitaba la banda de absorción de la molécula que puede verse en la **Figura II - 1** (pág. 16), análoga a la correspondiente a la transición $X^1A' \rightarrow {}^1(\pi^*, \pi)$ del cloruro de vinilo. En este capítulo se describirán los resultados que se obtuvieron al realizar experimentos de fotodisociación de cloroetenilsilano a 290 nm con el láser descrito en la sección III.2.1, que puede operar en dos regímenes temporales, proporcionando pulsos de 4 ns o de 20 ps. A esta longitud de onda cualquier transición electrónica debe involucrar al menos dos fotones del láser, ya que no existen estados resonantes en la molécula a la energía correspondiente a un fotón. La absorción de dos fotones puede poblar estados moleculares en la región de 69000 cm^{-1} , donde, por analogía con el cloruro de vinilo, esperamos encontrar estructuras de Rydberg y de valencia. Los procesos multifotónicos sin resonancias intermedias poseen muy bajas probabilidades, y por ello se espera que tengan importancia únicamente para intensidades láser elevadas. Esto nos llevó a realizar los experimentos con los sistemas láser descritos anteriormente, capaces de producir pulsos de corta duración (20 ps), y, por tanto, de elevada intensidad, con los que se puede alcanzar este requisito.

El comportamiento de fotodisociación de la molécula de cloroetenilsilano no ha sido apenas investigado hasta ahora ([Po96], [Sa96], [Sa97]). En particular, no existen trabajos en la literatura que exploren la región de energías que vamos a analizar con los experimentos de este trabajo. La escasez de datos espectroscópicos para el cloroetenilsilano podría dificultar el análisis de nuestro estudio, y por ello se decidió extender el mismo tipo de experimentos a moléculas similares, pero de propiedades mejor conocidas, cuyo comportamiento disociativo en esta región de energías posee interés por sí mismo, y puede además ilustrar los resultados que se obtienen con cloroetenilsilano. Las moléculas elegidas son cloruro de vinilo y fenilsilano.

Dado que el cloruro de vinilo ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$) posee una similitud estructural y espectroscópica con el cloroetenilsilano, cabe suponer que sufra procesos de disociación análogos a los de esta molécula. Su espectro de absorción se muestra en la **Figura III - 2**. Posee su primera banda de absorción, asignada como $\tilde{X}^1A' \rightarrow {}^1(\pi^*, \pi)$, en torno a 190 nm, seguida de una región donde hay asignadas transiciones de Rydberg. Es además uno de los productos primarios de disociación descritos en la fotólisis –tanto ultravioleta como infrarroja– de cloroetenilsilano.

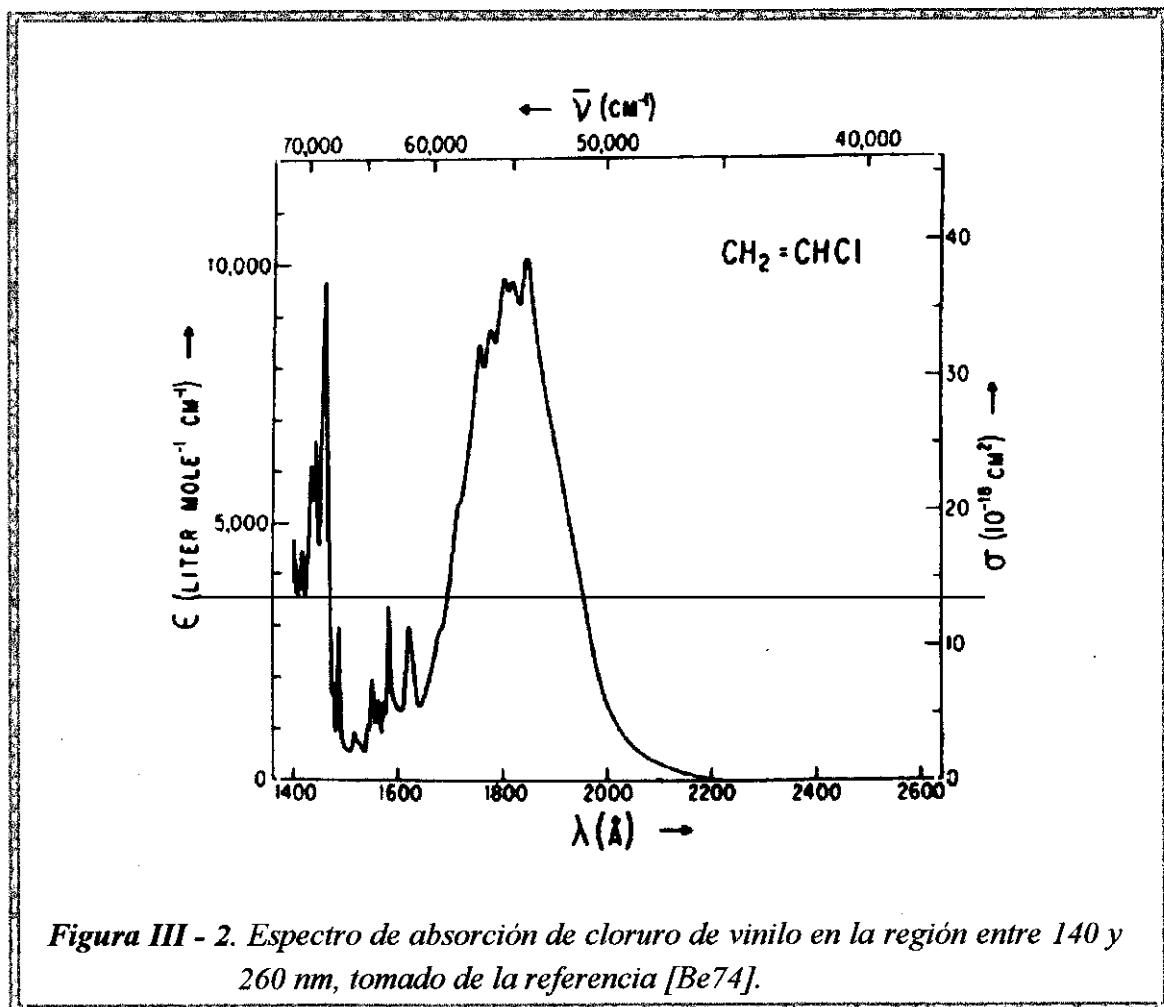


Figura III - 2. Espectro de absorción de cloruro de vinilo en la región entre 140 y 260 nm, tomado de la referencia [Be74].

La elección de la molécula de fenilsilano (C₆H₅SiH₃) responde principalmente a la presencia del grupo -SiH₃ en su estructura. La disociación de fenilsilano, paralelamente a la de cloroetenilsilano, da lugar, en uno de los procesos primarios descritos en la literatura ([Th86], [Ne95]), al grupo SiH₂, candidato a ser el precursor de algunas de las especies que observamos. Ya en los experimentos de disociación a 212 nm (capítulo II), la comparación entre los resultados obtenidos con cloroetenilsilano y fenilsilano se reveló de utilidad, principalmente en cuanto al análisis de los mecanismos de formación de especies que contienen silicio.

El espectro de absorción de fenilsilano se presenta en la **Figura III - 3**. Muestra tres bandas, atribuidas a tres estados singlete etiquetados como S₁, S₂ y S₃ -también denominados ¹B_{2u}, ¹B_{1u} y ¹E_{1u}, según la nomenclatura del benceno- centradas en 260, 210 y 185 nm respectivamente, a energías inferiores a la región de estados de Rydberg. Por tanto, también en este caso, al igual que para las dos moléculas anteriormente mencionadas, no existen bandas de absorción a 290 nm, y se precisan dos fotones del láser para alcanzar el primer estado electrónico excitado molecular.

La disociación de fenilsilano en esta región posee además por sí misma un interés considerable. Este compuesto es uno de los precursores más prometedores en los procesos de deposición química de vapores (CVD) [St90], y recientemente ha sido objeto de numerosos estudios ([Is94], [Ko98]) encaminados a obtener una descripción lo más completa posible de los mecanismos que dan lugar a la aparición de átomos de silicio y otros fragmentos moleculares.

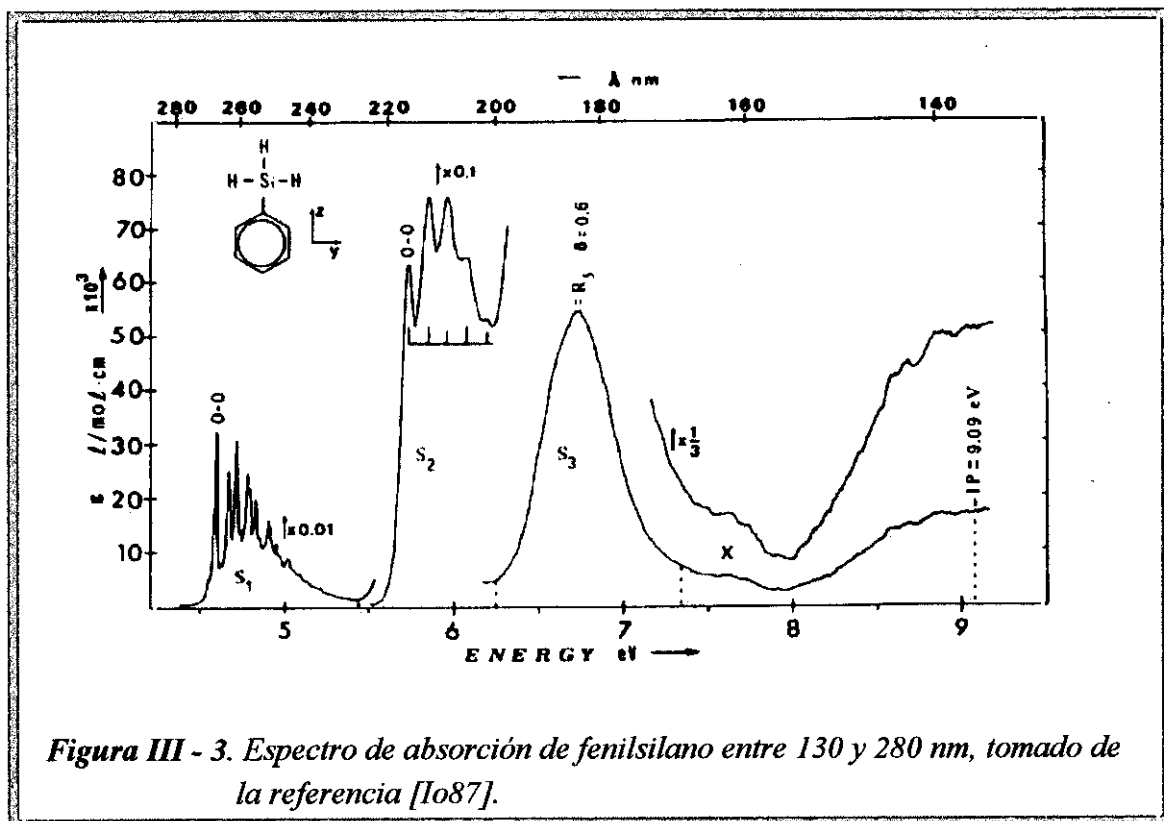


Figura III - 3. Espectro de absorción de fenilsilano entre 130 y 280 nm, tomado de la referencia [Io87].

III.3.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Referiremos en las páginas siguientes los resultados experimentales obtenidos con las moléculas de cloroetenilsilano, cloruro de vinilo y fenilsilano. Comenzaremos con la descripción de la fluorescencia espontánea de fotofragmentos. A la descripción de los espectros seguirá el estudio del comportamiento de las señales de fluorescencia en función de la energía del láser y de la presión de la muestra gaseosa. Por último referiremos la detección de una señal de fluorescencia inducida que asignamos al fragmento SiH_2 , en la disociación multifotónica de cloroetenilsilano.

III.3.2.1. ESPECTROS DE FLUORESCENCIA DE FOTOFRAGMENTOS

Se recogieron espectros de fluorescencia entre 200 y 600 nm, procedente de fotofragmentos excitados originados en la fotodisociación de cloroetenilsilano, cloruro de vinilo y fenilsilano. En la **Figura III - 4** se muestran estos espectros en el caso de realizar la irradiación con pulsos de 20 ps. Las emisiones observadas se asignan a las bandas de Swan de la molécula de carbono, C_2 ($d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$), $\Delta v = 2, 1, 0, -1$, centradas en las longitudes de onda de 430, 470, 515 y 550 nm respectivamente, y a la emisión atómica de Si ($4s^1P_1^0 \rightarrow 3p^1S_0$) a 390.5 nm, ésta última sólo en las moléculas de cloroetenilsilano y fenilsilano. El incremento de la señal para longitudes de onda de detección inferiores a 300 nm y superiores a 575 nm se debe a la luz del láser dispersada por las ventanas y paredes de la célula, que recogemos en primer y segundo orden de difracción de la red del monocromador.

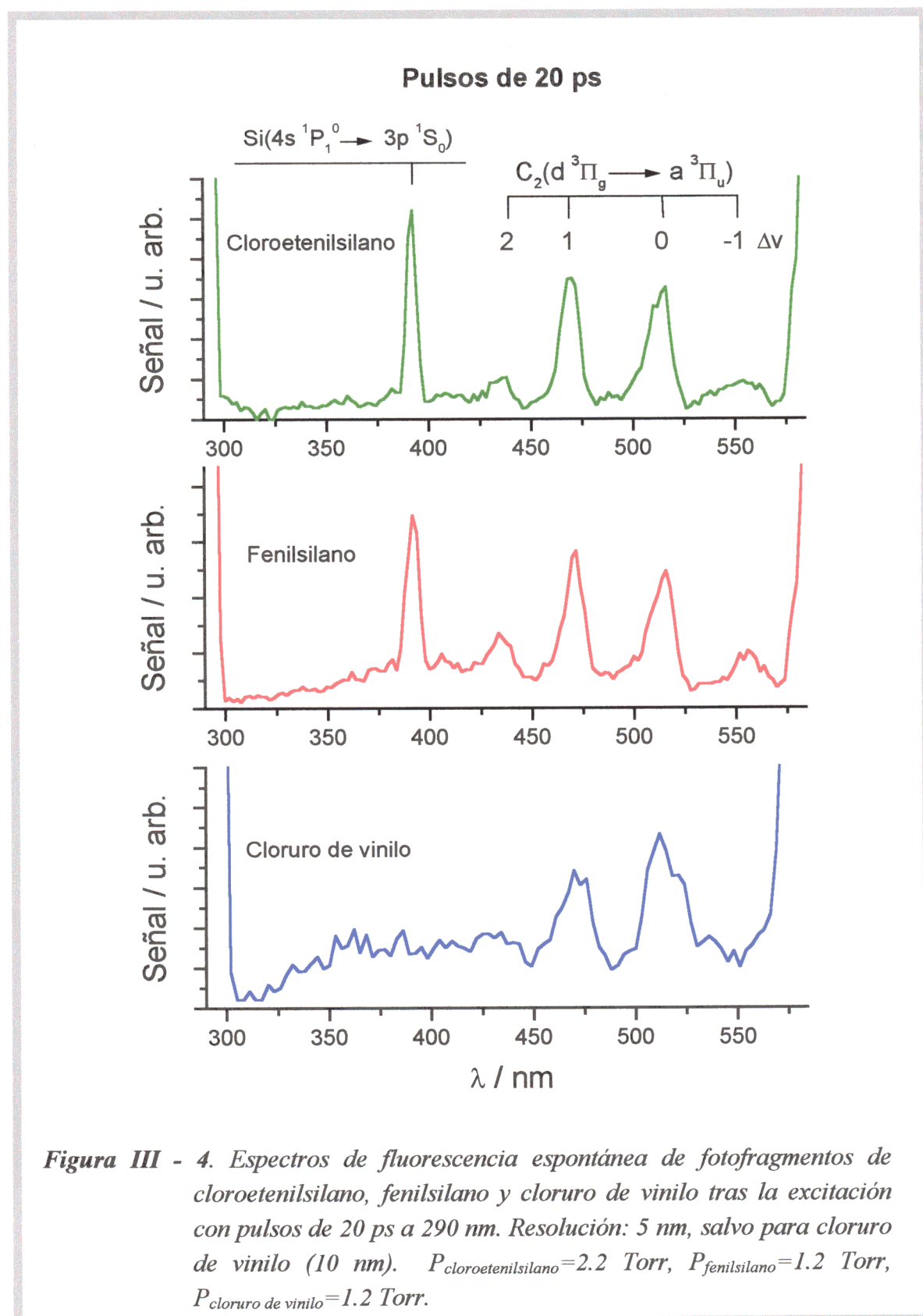
La fotodisociación de cloroetenilsilano y fenilsilano da lugar, además, a una emisión que solapa espectralmente con la luz dispersada a 290 nm y que posee una intensidad comparable a ésta. Sólo es posible registrarla por constatación de su disminución al evacuar la muestra gaseosa de la célula de fotólisis. Podemos asignar esta emisión a otra transición atómica: Si ($4s^1P_1^0 \rightarrow 3p^1D_2$), a 288.2 nm. De hecho se espera que esta emisión aparezca en el espectro. La detección de la transición $4s^1P_1^0 \rightarrow 3p^1S_0$ del silicio a 390.5 nm implica que el nivel Si($4s^1P_1^0$) aparece significativamente poblado en el proceso de fragmentación, y las transiciones a los niveles inferiores $3p^1S_0$ y $3p^1D_2$ tienen similares fuerzas de oscilador [Wi80].

En experimentos de fotodisociación de cloroetenilsilano (capítulo II) y de fenilsilano [Ou96a] a 212 nm se detectaron varias emisiones del átomo de Si entre 200 y 300 nm, que presentaban intensidades notables. Por ello, en estas nuevas condiciones hemos realizado una búsqueda sistemática, tanto con pulsos de 20 ps como de 4 ns, de estas emisiones. El resultado ha sido negativo, de modo que el único estado excitado del átomo de Si cuya emisión registramos es el $4s^1P_1^0$.

Hay que hacer notar, asimismo, que con esta nueva longitud de onda de irradiación no se detectan la presencia del fotofragmento SiH, que en su banda $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ producía las emisiones de fluorescencia más intensas, tanto para cloroetenilsilano como para fenilsilano, cuando la irradiación se realizaba a 212 nm.

La mayor parte de los experimentos recogidos en este capítulo de la Memoria, se realizaron irradiando las muestras de compuesto a 290 nm. Sin embargo, se realizaron también algunas pruebas en las que ambos haces, el fundamental (580 nm) y su segundo armónico (290 nm), se copropagaban simultáneamente en el interior de la célula. Durante los experimentos realizados sobre muestras de cloroetenilsilano con

pulsos de 20 ps en estas condiciones, el espectro de fluorescencia se recogió en la región comprendida entre 300 y 700 nm. En la **Figura III - 5** se muestra este espectro, junto con el que se obtuvo al irradiar la muestra de cloroetenilsilano únicamente a 290 nm.



Se puede observar en la **Figura III - 5** que al retirar el filtro que bloquea el haz a 580 nm se produce un aumento global de la intensidad de las emisiones. Esto es debido al aumento de la energía del haz a 290 nm en ausencia de filtro, ya que la transmitividad de éste es menor que la unidad. Sin embargo, observamos también que en la zona de larga longitud de onda (600-700 nm), y únicamente cuando permitimos la doble irradiación, aparecen unas estructuras adicionales. Hemos asignado estas estructuras a emisiones del fragmento SiH₂ en su transición $\tilde{A}^1B_1(0,2,0) \rightarrow \tilde{X}^1A_1(0, v_2'', 0)$, con $v_2''=2$ y 3. Existe también una indicación de la presencia de la emisión al nivel $v_2''=1$, aunque solapada con la luz dispersada del láser a 580 nm.

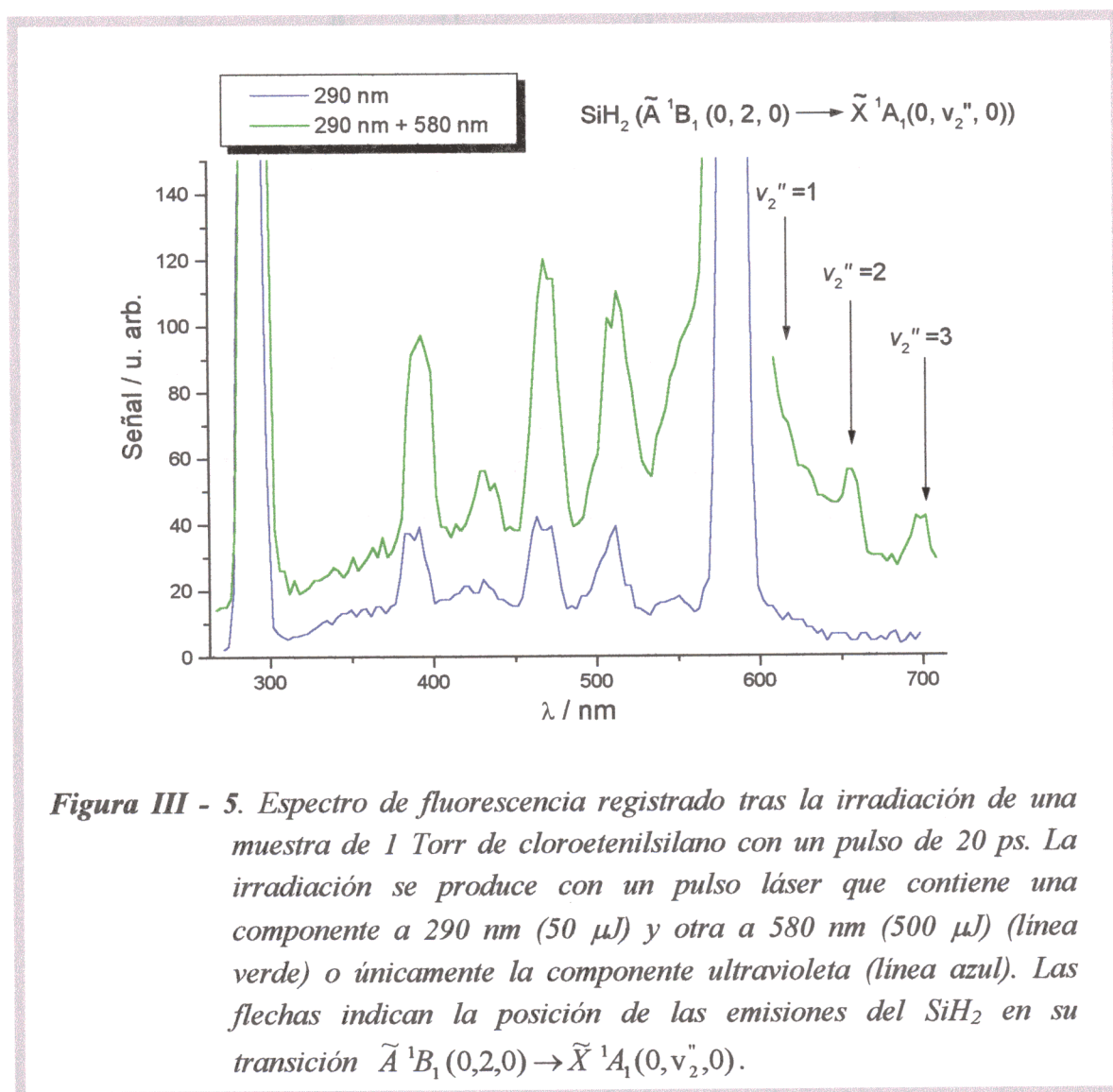


Figura III - 5. Espectro de fluorescencia registrado tras la irradiación de una muestra de 1 Torr de cloroetenilsilano con un pulso de 20 ps. La irradiación se produce con un pulso láser que contiene una componente a 290 nm (50 μJ) y otra a 580 nm (500 μJ) (línea verde) o únicamente la componente ultravioleta (línea azul). Las flechas indican la posición de las emisiones del SiH₂ en su transición $\tilde{A}^1B_1(0,2,0) \rightarrow \tilde{X}^1A_1(0, v_2'', 0)$.

Dado que cuando utilizamos sólo irradiación en el ultravioleta no hay ninguna indicación de la presencia de estas emisiones (ver **Figura III - 5**), debemos asignarlas a

un proceso de fluorescencia inducida por láser, análogo al que se describe en la sección II.3.2 (pág. 53). El láser a 580 nm es capaz de excitar la transición $\tilde{A}^1B_1(0,2,0) \leftarrow \tilde{X}^1A_1(0,0,0)$ en SiH_2 , cuyo origen de banda se encuentra en 580.3 nm [Fu92]. El hecho de detectar fluorescencia inducida en SiH_2 en estas condiciones, con pulsos tan cortos como 20 ps, implica que el SiH_2 es un producto de aparición muy rápida, ya que el láser a 580 nm solapa temporalmente con su segundo armónico a 290 nm.

El cambio en la duración del pulso produce una importante disminución en la señal total observada, junto con algunas variaciones en el espectro de emisión. En la **Figura III - 6** se muestran los espectros de fotofragmentos obtenidos al irradiar las muestras gaseosas con pulsos de 4 ns.

Debido a la débil intensidad de las emisiones inducida por los pulsos láser de 4 ns, fue necesario para el cloruro de vinilo y el cloroetenilsilano reducir la resolución con la que se registran los espectros. Como se puede observar comparando la **Figura III - 6** con la **Figura III - 4**, el cambio más notable en el espectro es la práctica desaparición de la emisión atómica de silicio en los espectros correspondientes a cloroetenilsilano y fenilsilano. La emisión atómica $\text{Si}(4s^1P_1^0 \rightarrow 3p^1S_0)$ a 390.5 nm, que para pulsos de 20 ps poseía en las moléculas que contienen silicio una intensidad similar a las bandas más intensas del $\text{C}_2(d \rightarrow a)$, queda prácticamente suprimida para pulsos largos. Podemos estimar que, para la misma energía (y por tanto, igual fluencia), la señal del silicio excitado es unas 600 veces más intensa con pulsos de 20 ps que de 4 ns.

En cloruro de vinilo y cloroetenilsilano, cuyos espectros poseen menor resolución, se observa una emisión ancha entre 325 y 450 nm que se indica con línea de puntos en la **Figura III - 6**. Esta emisión no desaparece al evacuar la molécula de la célula, y la atribuimos a la fluorescencia que se produce en la lente de cuarzo con la que se focaliza la luz sobre la entrada del monocromador. En los espectros de fenilsilano esta emisión posee mucha menor importancia relativa, debido a la mayor resolución con la que se registra el espectro.

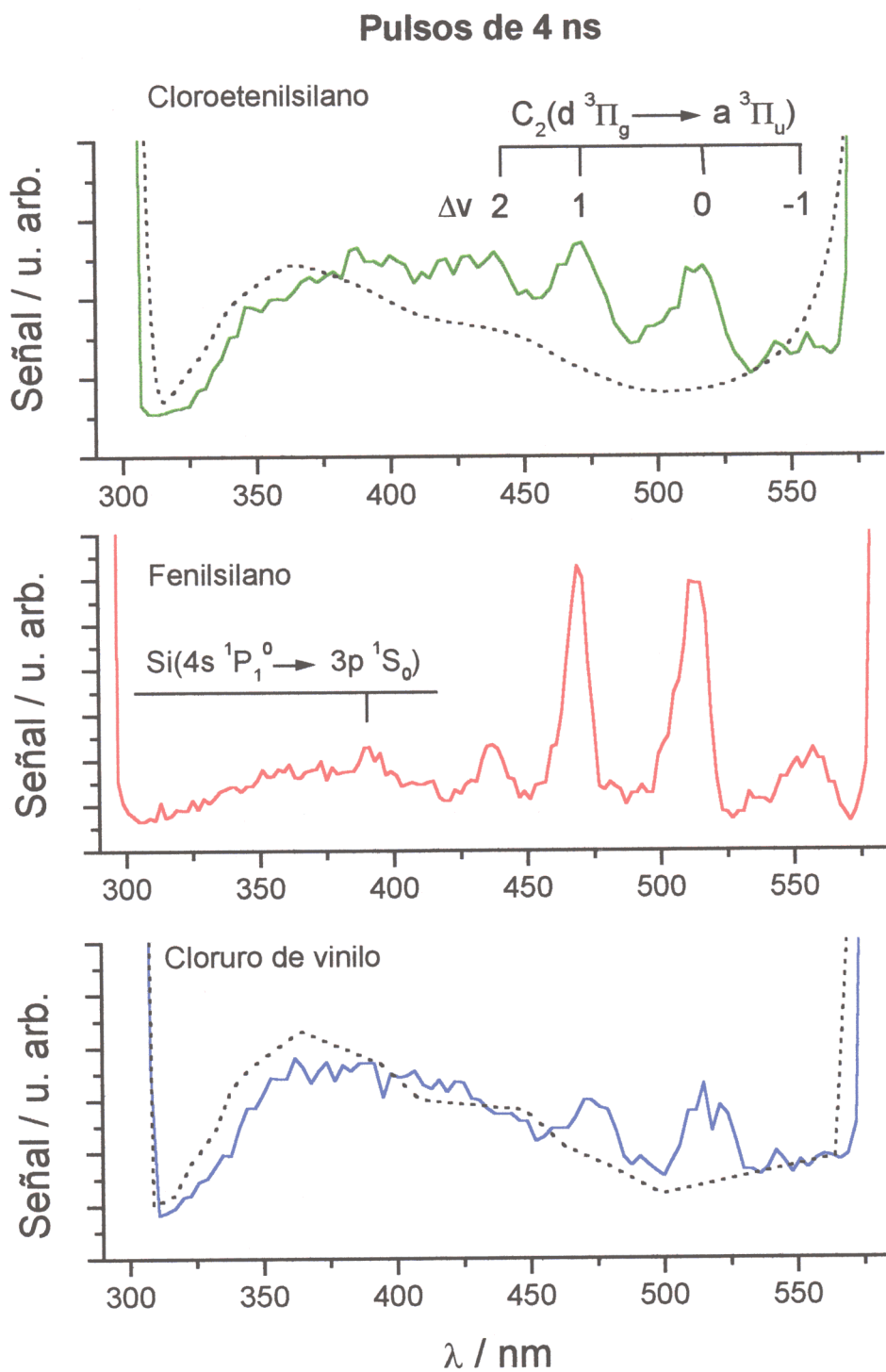


Figura III - 6. Espectros de fluorescencia de fotofragmentos. $\lambda_{\text{láser}}=290 \text{ nm}$, pulsos de 4 ns, resolución de 10 nm, salvo para fenilsilano (5 nm). $P_{\text{cloroetilsilano}}=1.5 \text{ Torr}$, $P_{\text{fenilsilano}}=1.7 \text{ Torr}$, $P_{\text{cloruro de vinilo}}=1.5 \text{ Torr}$. La línea de puntos en el espectro del cloruro de vinilo muestra la señal de fondo obtenida al vaciar la célula de fluorescencia (ver texto).

III.3.2.2. DEPENDENCIA DE LAS SEÑALES DE LA ENERGÍA DEL LÁSER

En la sección II.3.1.4 del capítulo anterior (pág. 38 y ss) se describió el interés que posee el registro de la dependencia de las señales frente a la energía del láser, ya que este tipo de medidas proporciona información sobre el orden del proceso y sobre el grado de saturación con que tiene lugar.

En los casos en que las emisiones eran suficientemente intensas, se realizaron medidas del comportamiento que presentan frente a la energía. Los resultados obtenidos muestran pendientes entre 2 y 3 para todas las emisiones registradas. En la **Figura III - 7** se presenta el resultado obtenido con una muestra de 1 Torr de fenilsilano irradiada con pulsos de 4 ns. La fluorescencia es la correspondiente a la emisión C_2 ($d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$), $\Delta v = 0$, a 515 nm. Se observa en la figura un comportamiento uniforme en la región de energías explorada, que indica que no observamos procesos de saturación cuyo umbral se encuentre en esta región. En este caso la dependencia de las señales detectadas frente a la energía es cuadrática.

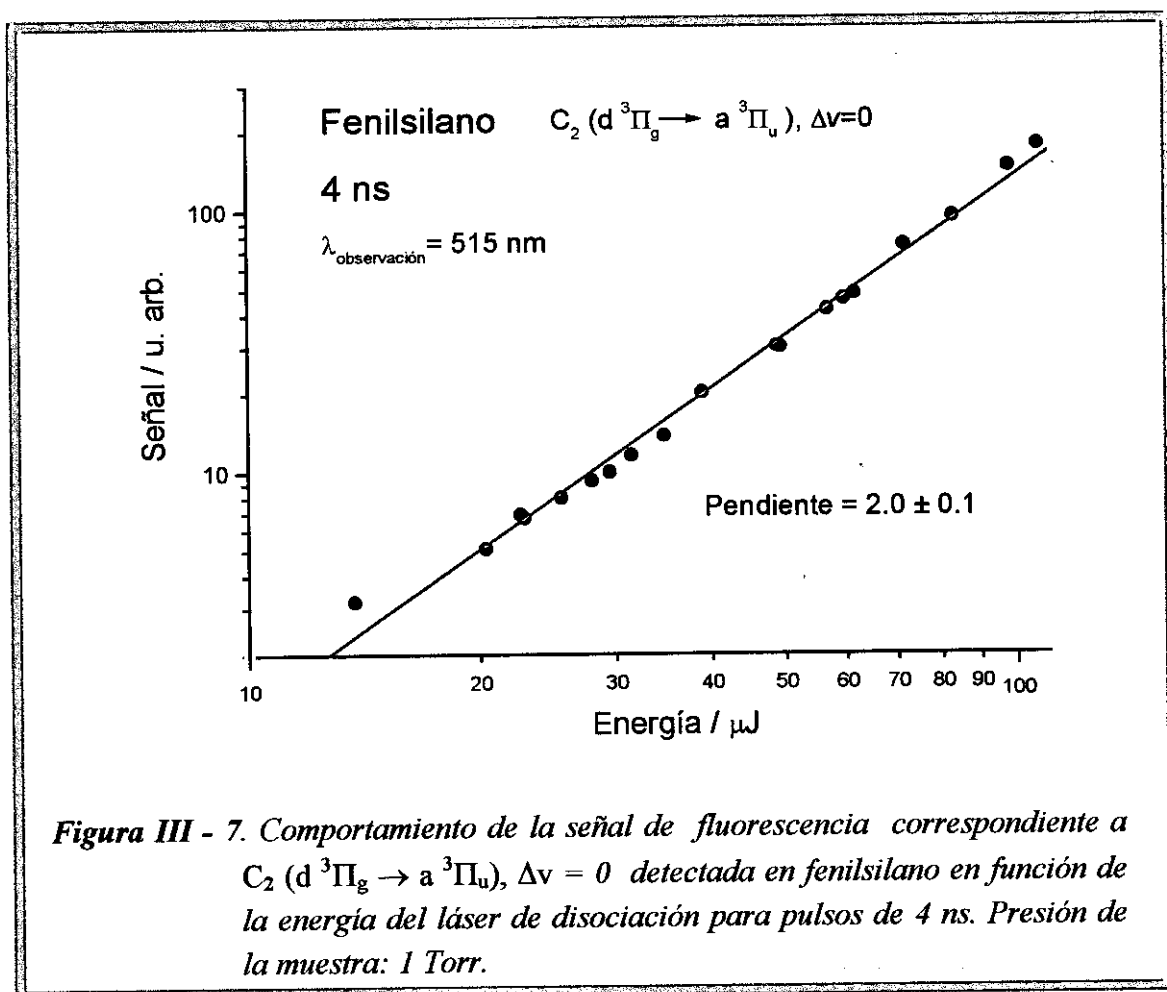


Figura III - 7. Comportamiento de la señal de fluorescencia correspondiente a C_2 ($d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$), $\Delta v = 0$ detectada en fenilsilano en función de la energía del láser de disociación para pulsos de 4 ns. Presión de la muestra: 1 Torr.

La **Figura III - 8** corresponde a la misma emisión, $C_2 (d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)$, $\Delta v = 0$, detectada tras la irradiación de fenilsilano con pulsos de 20 ps. El experimento se realiza en las mismas condiciones, pero el rango de fluencias accesible es diferente, ya que la energía máxima es cuatro veces inferior para pulsos de 20 ps. La dependencia observada en este caso es compatible con un proceso de tres fotones.

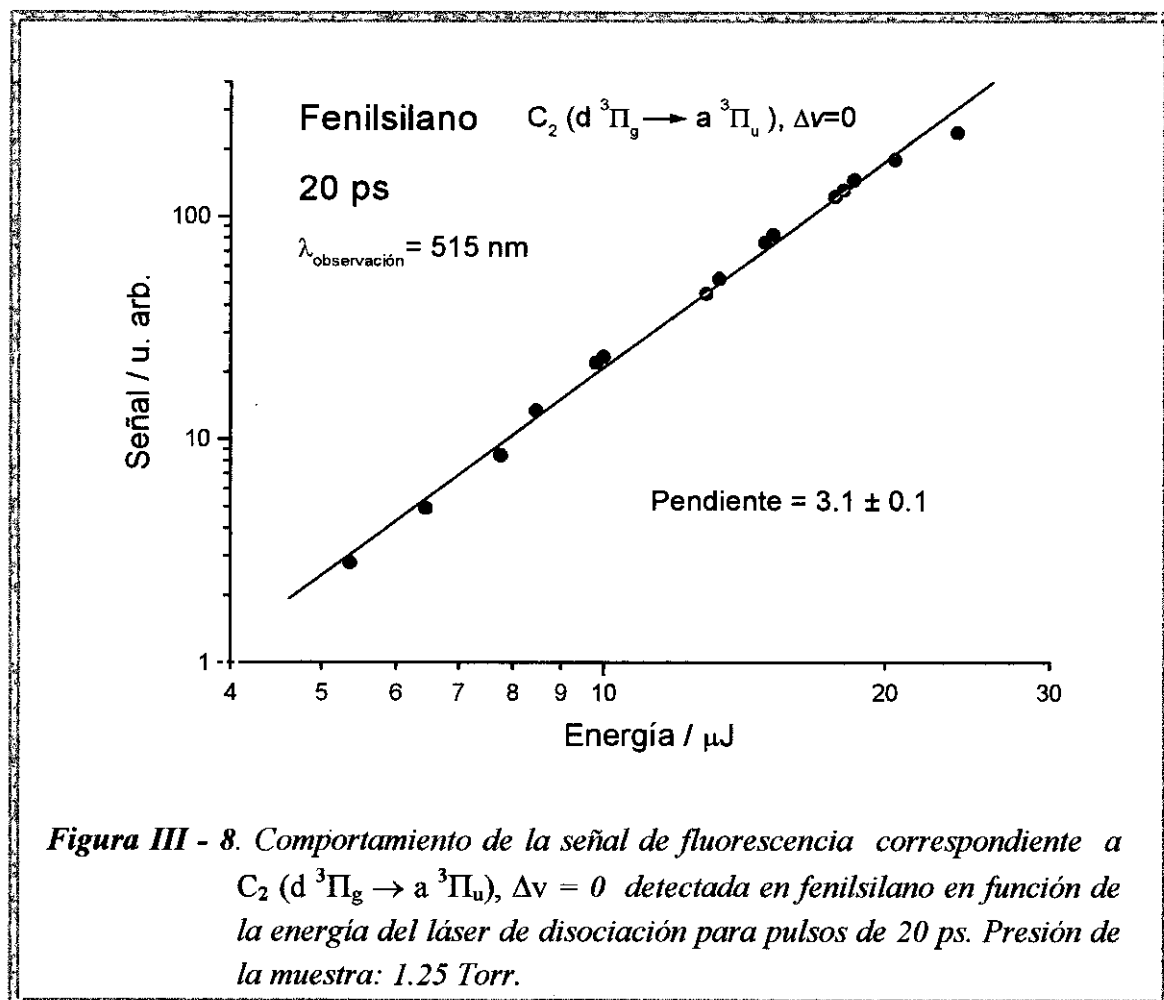
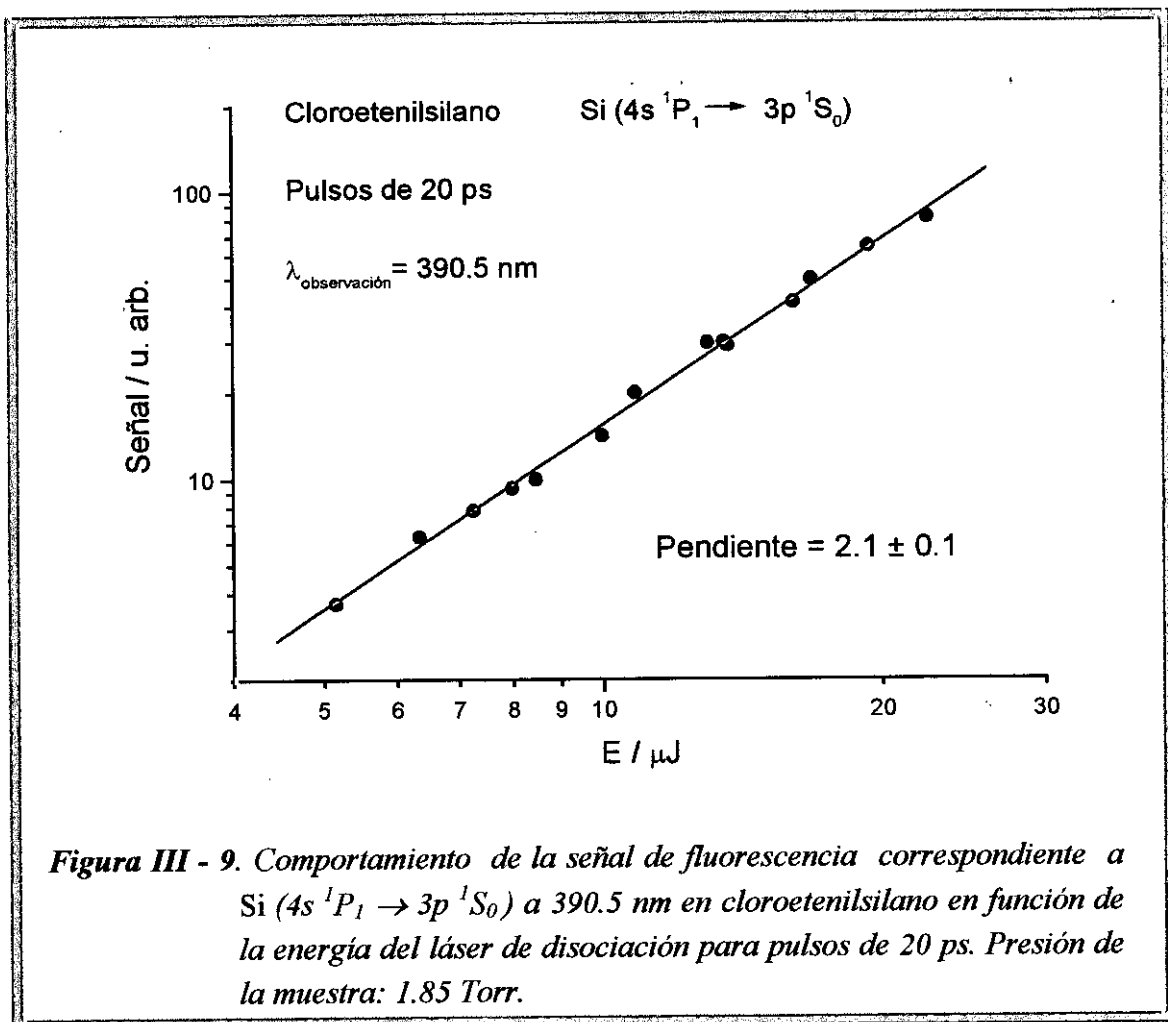


Figura III - 8. Comportamiento de la señal de fluorescencia correspondiente a $C_2 (d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)$, $\Delta v = 0$ detectada en fenilsilano en función de la energía del láser de disociación para pulsos de 20 ps. Presión de la muestra: 1.25 Torr.

Por último, representamos en la **Figura III - 9** el comportamiento de la señal de fluorescencia del fragmento Si ($4s^1P_1 \rightarrow 3p^1S_0$) detectada en la fotólisis de cloroetenilsilano. Sólo fue posible realizar medidas con pulsos de 20 ps, debido a la baja intensidad de las emisiones con irradiación con pulsos más largos. Se registró una pendiente compatible con un proceso de orden 2.



III.3.2.3. SEÑALES RELATIVAS. DEPENDENCIA DE LA PRESIÓN DE LA MUESTRA.

A continuación se presenta una serie de medidas en las que se estudia el comportamiento de las emisiones fluorescentes al variar la presión total de compuesto gaseoso utilizado. El resultado de estas medidas para las emisiones de las bandas de Swan de la molécula de carbono se muestra en la **Figura III - 10**. Independientemente del comportamiento a altas presiones, que difiere para irradiación con pulsos de 20 ps y 4 ns, observamos para presiones bajas, por debajo de 0.5 Torr, una región en la que la señal depende linealmente de la presión.

Este tipo de medidas permite obtener información respecto a la intensidad relativa de las señales observadas en las distintas moléculas, así como de las señales registradas para una misma molécula con láseres de diferente duración de pulso. En principio, la comparación entre las señales no es automática. No es suficiente mantener idénticas en lo posible las condiciones experimentales (presión de la muestra, rendijas

del monocromador y energía del láser), ya que los comportamientos de saturación pueden distorsionar el resultado. Sin embargo, podemos evitar este problema, ya que en la región de presión baja disponemos de una región lineal en la que la señal correspondiente es proporcional a la presión. Un ajuste por mínimos cuadrados en esta región nos proporcionará el valor de la constante de proporcionalidad k , donde $\text{Señal} = k \times \text{Presión}$, en las unidades adecuadas. Cuando en lo sucesivo hagamos alusión a la comparación entre señales nos referiremos a la comparación entre estas pendientes k calculadas para las diferentes condiciones.

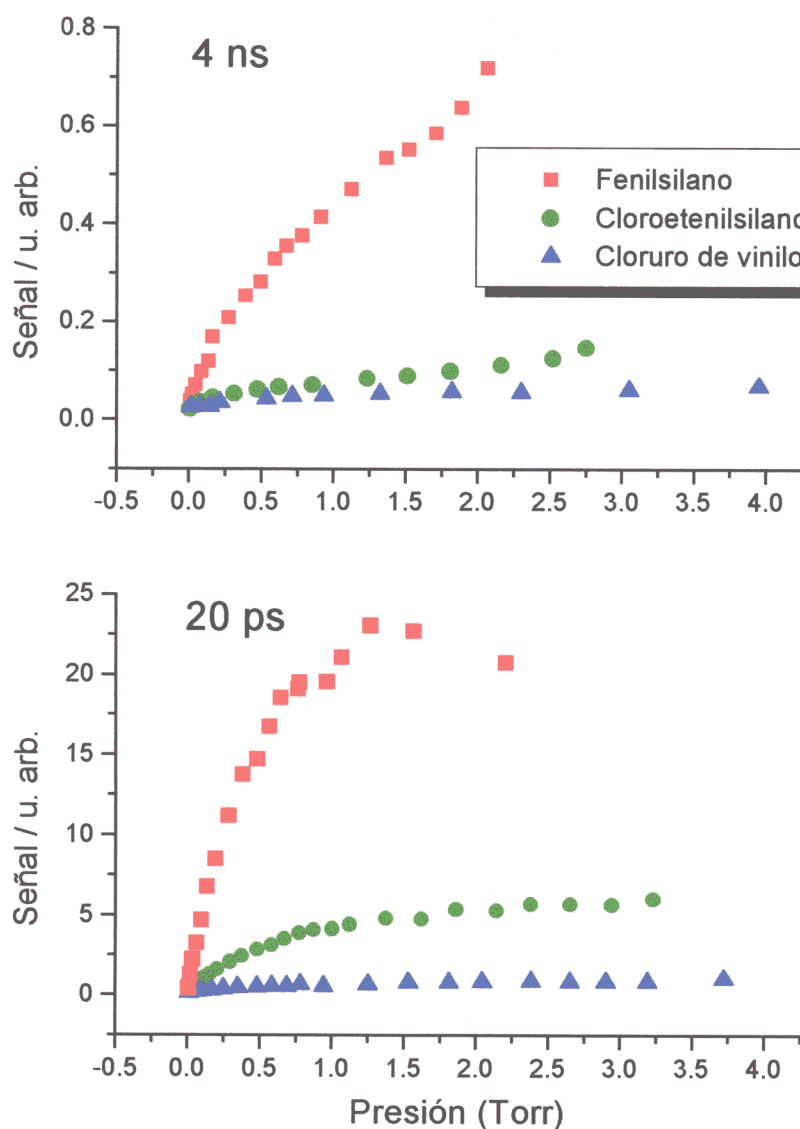


Figura III - 10. Comportamiento de la señal de fluorescencia espontánea correspondiente a la emisión C_2 ($d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$), $\Delta v = 0$ detectada a 515 nm en función de la presión de las muestras. La fotólisis se realiza a 290 nm con pulsos de 4 ns (gráfica superior) o 20 ps (gráfica inferior).

Para obtener una estimación de la intensidad relativa de la fluorescencia para las tres moléculas en las dos diferentes condiciones de pulso láser, hemos realizado un ajuste por mínimos cuadrados en las zonas de baja presión de los datos que se presentan en la **Figura III - 10**. El resultado de este cálculo aparece en la **Tabla III - 2**.

Tabla III - 2. Señales de fluorescencia espontánea, en unidades arbitrarias, correspondientes a $C_2(d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)$, $\Delta v=0$ ($\lambda=515$ nm) para las tres moléculas en estudio con la misma fluencia láser.

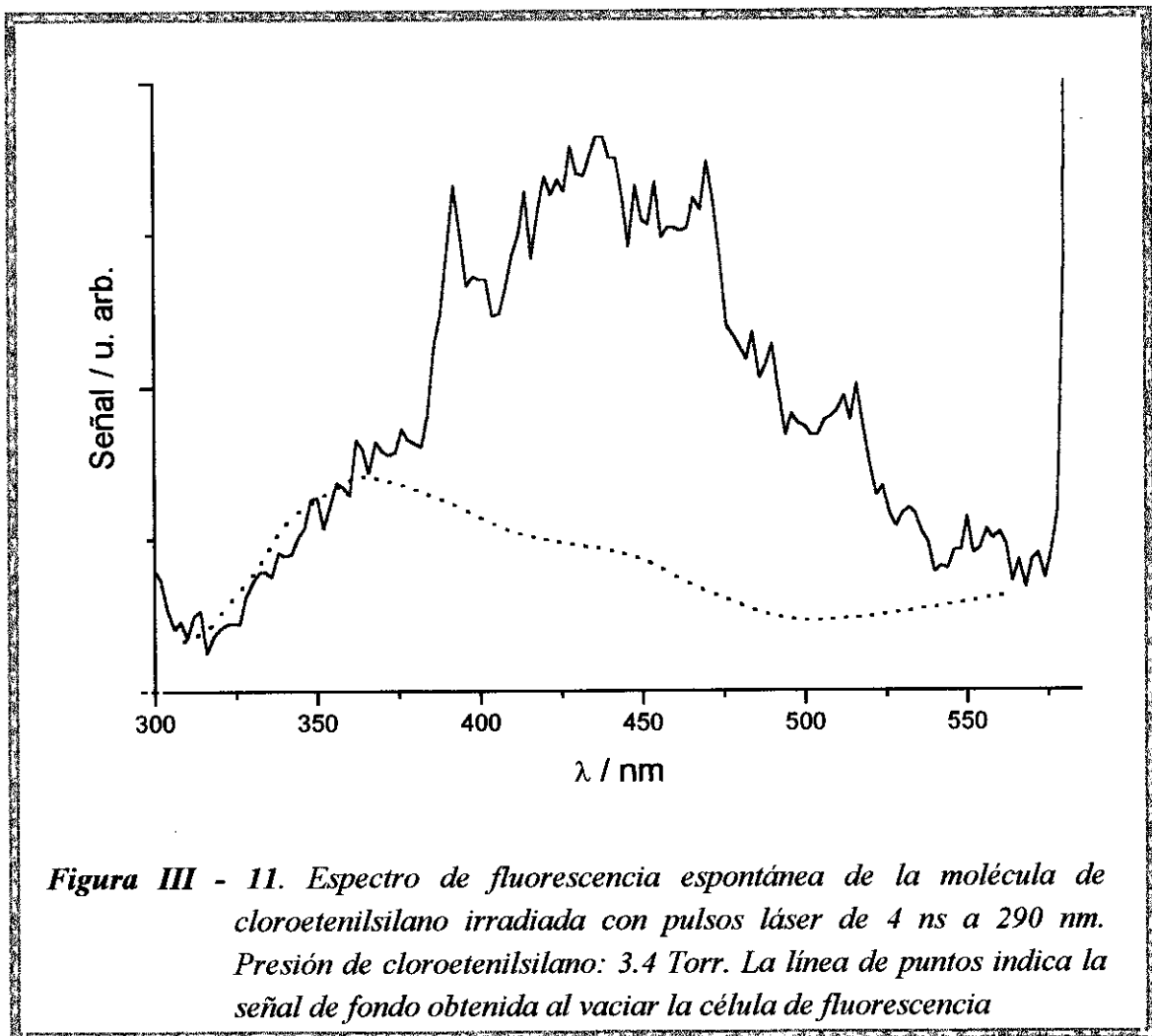
	Fenilsilano	Cloroetenilsilano	Cloruro de vinilo
Señal con 20 ps (u.a.)	35 ± 2	5.8 ± 0.2	0.73 ± 0.06
Señal con 4 ns (u.a.)	0.57 ± 0.04	0.09 ± 0.02	0.033 ± 0.004
$\frac{\text{Señal 20 ps}}{\text{Señal 4 ns}}$	62 ± 8	68 ± 17	22 ± 10

En estas medidas, las emisiones del C_2 presentan en fenilsilano y cloroetenilsilano un comportamiento muy similar, según el cual las relaciones entre la señal con 20 ps y 4 ns son compatibles dentro de los márgenes de error. El cloruro de vinilo manifiesta un comportamiento diferente a este respecto.

En la **Figura III - 10** se puede ver que las curvas registradas para pulsos de 20 ps responden a comportamientos típicos, en los que la región de dependencia lineal está seguida por una región de saturación. Sin embargo, para pulsos de 4 ns, tanto en fenilsilano como en cloroetenilsilano observamos una curva de diferentes características. En este caso, cuando parece comenzar el comportamiento de saturación, para unos 1.5 Torr, aparece un nuevo repunte de la señal. Esto parece indicar que, junto con el proceso primario, se detecta la aparición de algún fragmento formado en un proceso colisional, que da lugar a emisiones en esta región de longitudes de onda. La observación de este comportamiento nos llevó a registrar el espectro de fluorescencia de cloroetenilsilano para altas presiones de este compuesto e irradiación con pulsos de 4 ns. El espectro, registrado con una presión de cloroetenilsilano de 3.4 Torr, se muestra en la **Figura III - 11**.

Se observa en esta figura que para altas presiones la fluorescencia principal es una suerte de continuo de emisión entre 325 y 550 nm. La primera región, entre 325 y 375 nm, se atribuye a la fluorescencia en la lente, efecto ya discutido. Sin embargo, a

partir de 375 nm detectamos una nueva contribución genuina a la fluorescencia producida por la muestra molecular. En estas condiciones, aunque se pueden distinguir las bandas del C_2 e incluso la emisión del silicio atómico, todas estas emisiones quedan prácticamente enmascaradas por la presencia de este fondo. Esto parece indicar que la emisión principal para presiones altas es la debida a procesos colisionales, a diferencia del espectro que se muestra en la **Figura III - 6**, donde las emisiones unimoleculares del C_2 presentan mayor importancia relativa. No hemos podido determinar de manera inequívoca la especie responsable de esta banda ancha de fluorescencia, que debe aparecer en procesos colisionales. Un posible candidato es el fragmento C_2H en su transición $3^2A' \rightarrow \tilde{X}^2\Sigma^+$, que ha sido detectado en numerosas ocasiones ([Ok75], [Sa88], [Hs92]) en la fotodisociación de moléculas como el acetileno (C_2H_2) y el bromoacetileno (BrC_2H).

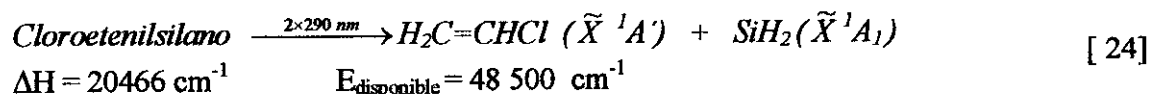


III.3.3. DISCUSIÓN

En las secciones precedentes se han descrito los resultados experimentales obtenidos tras la irradiación de muestras gaseosas de cloroetenilsilano, cloruro de vinilo y fenilsilano con un sistema láser capaz de producir pulsos de 4 ns o 20 ps de duración a la longitud de onda de 290 nm. A través de la técnica de detección de fluorescencia espontánea de fotofragmentos, hemos detectado emisiones que indican la presencia de los fragmentos C_2 ($d^3\Pi_g$) y Si ($4s^1P_1^0$), éste último en la fotólisis de cloroetenilsilano y fenilsilano. La técnica de fluorescencia inducida por láser ha indicado asimismo la aparición del radical $SiH_2(\tilde{X}^1A_1)$. En esta sección se discutirán los mecanismos de disociación que pueden ser responsables de la formación de los productos observados.

III.3.3.1. FRAGMENTOS QUE CONTIENEN SILICIO

Hemos visto en la sección III.3.2.1 (pág. 106) que la irradiación simultánea de cloroetenilsilano a 290 nm y 580 nm con pulsos de 20 ps produce, junto con las emisiones espontáneas de Si y C_2 que se detectan con irradiación simple a 290 nm, unas señales de fluorescencia adicionales asignadas a la fluorescencia inducida a 580 nm del SiH_2 en su transición $\tilde{X}^1A_1 \leftrightarrow \tilde{A}^1B_1$. La aparición de este fragmento en las condiciones experimentales mencionadas implica la existencia de un mecanismo disociativo del cloroetenilsilano que da lugar a $SiH_2(\tilde{X}^1A_1)$ y que debe transcurrir con un tiempo de disociación pequeño (≤ 20 ps), de manera que sea posible la excitación del SiH_2 al estado \tilde{A}^1B_1 durante el pulso láser. A 290 nm, como ya hemos comentado en la introducción de esta sección (pág. 101 y ss.) el cloroetenilsilano no posee bandas de absorción, y por tanto hemos de atribuir el proceso a una absorción bifotónica seguida de un mecanismo de disociación:



Este proceso es altamente exotérmico, de modo que los productos pueden aparecer con un alto contenido en energía.

Se refirieron en el capítulo anterior (sección II.4.1, pág. 79 y ss.) las dos vías primarias postuladas en la literatura para la disociación de cloroetenilsilano con láseres tanto en el infrarrojo como en el ultravioleta lejano (193 nm). En ambas regiones de longitud de onda aparece como uno de los procesos primarios principales la disociación del cloroetenilsilano en los productos señalados en [24]. La observación de $SiH_2(\tilde{X})$ tras la fotólisis a 290 nm confirma esta vía de disociación, ampliando su validez a regiones en

torno a 69000 cm^{-1} . De hecho, mientras en los experimentos de fotólisis de cloroetenilsilano en la banda de 193 nm no se detectó señal *LIF* procedente del SiH_2 (ver la sección II.3.2.2.f, pág. 68 y ss.), a 290 nm este fragmento se observa fácilmente. No podemos asegurar, sin embargo, que la vía que conduce a la formación de SiH_2 posea mayor importancia a esta longitud de onda, ya que las condiciones de detección son aquí más favorables, al registrar señales integradas en el tiempo en lugar de trazas temporales.

La aparición rápida del radical SiH_2 en el proceso de fragmentación de cloroetenilsilano lo convierte además en un posible precursor del fragmento atómico silicio cuya emisión espontánea ha sido descrita en la sección III.3.2.1.

En la **Figura III - 12** se indican, en un diagrama energético a escala, los niveles de menor energía del átomo de silicio. Se representan en la figura todos los estados excitados desde los que se observó emisión del átomo de silicio tras la fotólisis a 212 nm de cloroetenilsilano (capítulo II) y fenilsilano [Ou96b]. En la disociación a 290 nm sólo se observa emisión desde el estado $4s \ ^1P_1^0$. Hemos comprobado, por consiguiente, que la población de los diferentes estados excitados del silicio es un fenómeno considerablemente selectivo cuando la irradiación se produce a 290 nm. Mientras a 212 nm, con pulsos de 10 ns, observamos emisiones del Si desde un conjunto de estados excitados, y en particular intensas emisiones de los estados triplete (ver **Figura II - 8**, pág. 33), a 290 nm tan solo registramos la aparición del primer estado excitado singlete. Las mismas consideraciones son aplicables al caso del fenilsilano, aunque las emisiones de los estados triplete en la fotólisis a 212 nm poseen una menor intensidad relativa que en cloroetenilsilano, como ya se comentó en el capítulo anterior.

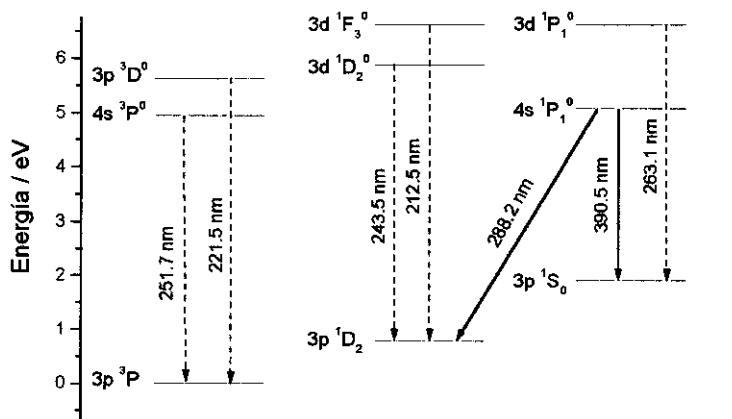
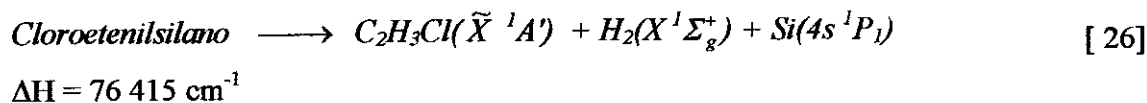
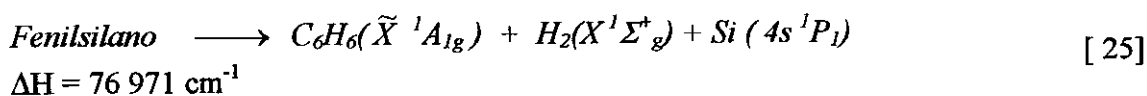


Figura III - 12. Diagrama de niveles del átomo de Si. Se indican con flechas de puntos las transiciones detectadas en la fotólisis de cloroetenilsilano y fenilsilano a 212 nm; con flechas sólidas, las dos transiciones detectadas en la fotólisis de estas dos moléculas a 290 nm.

La selectividad en el mecanismo de producción de átomos de silicio a esta longitud de onda sugiere la posibilidad de que se trate de un proceso de absorción resonante en la transición $3p\ ^1D_2 \rightarrow 4s\ ^1P_1^0$, ya que un fenómeno de este tipo explicaría el hecho de que el estado excitado $4s\ ^1P_1^0$ sea el único detectado por emisión espontánea. Sin embargo, no parece plausible que sea éste el caso, ya que los experimentos realizados a las longitudes de onda de 290 y 291.5 nm, ninguna de las cuales es exactamente resonante con la transición (288.2 nm), produjeron resultados similares. Esto permite descartar la absorción resonante del átomo de Si.

La comparación de los espectros obtenidos con fenilsilano y cloroetenilsilano puede aportar indicaciones sobre el proceso de formación del átomo de silicio. En la disociación de fenilsilano se observan, al igual que en la de cloroetenilsilano, las emisiones del átomo de Si únicamente desde su estado $4s\ ^1P_1$. Estas emisiones presentan comportamientos similares ante los cambios en la duración del pulso, y las dependencias con la energía del pulso son compatibles dentro de los márgenes de error. La analogía en el comportamiento es un indicio de la existencia de procesos similares en las dos moléculas. Analizaremos en primer lugar la posibilidad de que el átomo de Si se forme en un proceso de absorción molecular, en que la molécula madre absorbe al menos tres fotones y se disocia a continuación, dando lugar al átomo de silicio excitado. Más tarde examinaremos la posible mediación de un intermediario, que si es común a ambas moléculas, debe ser SiH_2 .

La formación de Si presenta exigencias energéticas muy similares para las moléculas de cloroetenilsilano y fenilsilano. Los procesos de menor energía darían lugar a los productos que se indican en [25] y [26].



La energía requerida por estos procesos implica que es necesaria la absorción de al menos tres fotones de 290 nm. Esto proporcionaría una energía de $103\ 500\ \text{cm}^{-1}$, con la que sería posible en principio la formación de átomos de silicio en todos los estados excitados indicados en la **Figura III - 12** (pág. 116). La vía molecular, por tanto, no proporcionaría una descripción satisfactoria de la selectividad del proceso.

Resulta más probable la intervención de un intermediario, que si es común a cloroetenilsilano y fenilsilano, debería ser SiH_2 . En el experimento de fluorescencia

inducida por láser, descrito en la sección III.3.2.1, detectamos la formación del fragmento $\text{SiH}_2(\tilde{X}^1\text{A}_1)$. Si el mecanismo de disociación de cloroetenilsilano tras la absorción de dos fotones del láser a 290 nm sólo transcurre por vías singlete, resulta razonable suponer que la aparición de estados triplete del átomo esté prohibida por espín. Por otra parte, la disociación del SiH_2 en $\text{Si} + \text{H}_2$ desde sus distintos estados electrónicos es selectiva respecto al estado del átomo de silicio generado. En particular, según los cálculos *ab initio* de Winter y Millie [Wi93], el estado 2^1B_2 del SiH_2 se correlaciona con la vía disociativa que conduce a $\text{Si}(4s^1\text{P}_1) + \text{H}_2(^1\Sigma_g^+)$. Resulta plausible, por tanto, que el precursor del Si excitado sea, tanto para cloroetenilsilano como para fenilsilano, el radical $\text{SiH}_2(2^1\text{B}_2)$. El SiH_2 se excitaría a ese estado por absorción resonante de uno o dos fotones, tras su aparición en la disociación de la molécula madre. Esta selectividad en los estados accesibles del SiH_2 puede también ser la responsable de la ausencia de la emisión $\text{SiH}(\text{A}^2\Delta \rightarrow \text{X}^2\Pi)$, la más intensa cuando la disociación se realiza a 212 nm. Energéticamente, la producción de $\text{SiH}(\text{A}^2\Delta)$ resulta, tanto para cloroetenilsilano como para fenilsilano, más favorable que la de Si, de modo que debemos una vez más recurrir a un mecanismo selectivo para explicar su ausencia. En este sentido, considerar que el intermediario de la formación de $\text{Si}(4s^1\text{P}_1)$ es un cierto estado singlete del radical SiH_2 es compatible con los resultados experimentales, ya que los estados del SiH_2 que correlacionan con una disociación en $\text{Si}(4s^1\text{P}_1) + \text{H}_2$ no lo hacen con $\text{SiH}(\text{A}^2\Delta) + \text{H}$ (ver [Wi93]). Se representa en la **Figura III - 13** un diagrama energético ilustrativo sobre los procesos que podrían conducir a la aparición del $\text{Si}(4s^1\text{P}_1^0)$ a través de la formación de SiH_2 en un paso intermedio. En la figura se representa también la posibilidad de absorción resonante por parte del átomo de silicio, aunque este fenómeno es prácticamente descartable, debido a los argumentos mencionados anteriormente (pág. 117).

Hemos visto que, independientemente del proceso que conduzca a la aparición del átomo de silicio, el mecanismo debe implicar la absorción de al menos tres fotones. Sin embargo, las medidas del comportamiento de la señal correspondiente a la emisión $\text{Si}(4s^1\text{P}_1 \rightarrow 3p^1\text{S}_0)$ en función de la energía del láser (**Figura III - 9**, pág. 111), muestran una dependencia cuadrática, lo cual implica que uno o varios de los pasos de absorción deben estar saturados en nuestras condiciones experimentales. Los procesos de absorción multifotónicos sin resonancias intermedias, como el que debe sufrir la molécula, tanto de fenilsilano como de cloroetenilsilano, raramente muestran saturación, ya que presentan bajas secciones eficaces. Parece, por lo tanto, que la dependencia medida experimentalmente indica el orden del proceso bifotónico inicial, mientras que los subsiguientes pasos de absorción se producen en condiciones de saturación.

Cuando la irradiación se produce con pulsos más largos, de 4 ns, aun con energías unas tres veces superiores, la emisión se suprime prácticamente por completo. En procesos multifotónicos sin resonancias intermedias, la eficiencia de los procesos

depende muy críticamente de la intensidad láser utilizada. Para los pulsos que se emplean en estos experimentos, a iguales fluencias láser la intensidad alcanzada por los pulsos de 20 ps es más de dos órdenes de magnitud superior a la alcanzada en pulsos de 4 ns. Sólo la intervención de procesos de *ladder switching* caracterizados por pasos de disociación lentos podría invertir el efecto y lograr que un determinado proceso alcance eficiencias mayores con pulsos más largos, es decir, intensidades más bajas. Por tanto, en ausencia de este tipo de procesos, el efecto que se observa, de fuerte disminución de la señal con pulsos largos, es el esperado.

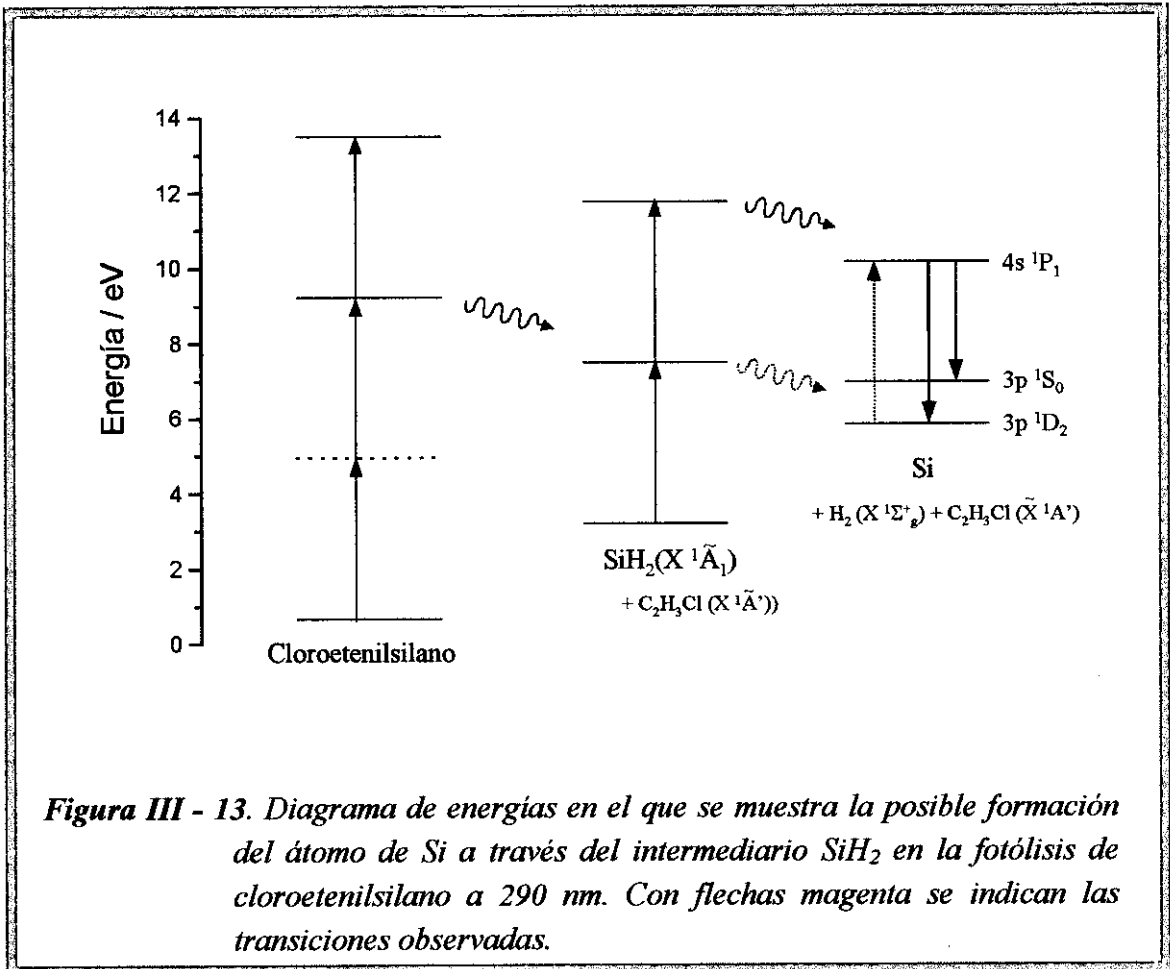


Figura III - 13. Diagrama de energías en el que se muestra la posible formación del átomo de Si a través del intermediario SiH₂ en la fotólisis de cloroetenilsilano a 290 nm. Con flechas magenta se indican las transiciones observadas.

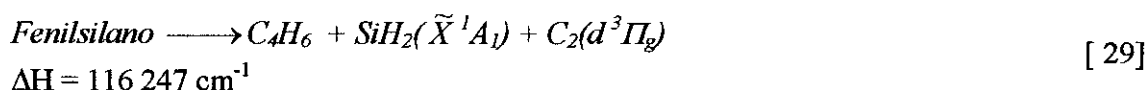
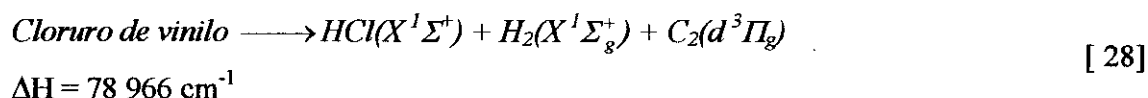
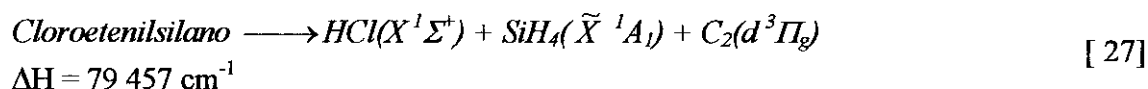
Por último, debemos atribuir la mayor intensidad de emisión del silicio en fenilsilano que en cloroetenilsilano (aproximadamente un factor 6) a sus diferencias en la sección eficaz de absorción de dos fotones en la región de 69000 cm⁻¹.

III.3.3.2. FORMACIÓN DE C₂(d³Π_g)

La disociación de cloroetenilsilano, fenilsilano y cloruro de vinilo a 290 nm da lugar a la emisión en las bandas de Swan de la molécula de carbono. La formación de

$C_2(d^3\Pi_g)$ presenta unos requerimientos energéticos similares para cloruro de vinilo y cloroetenilsilano, moléculas para las que serían suficientes tres fotones de 290 nm para producir el fragmento. En la disociación de fenilsilano, por el contrario, se requeriría la absorción de al menos cuatro fotones a esta longitud de onda.

Los procesos termoquímicamente más favorables para la aparición de esta especie son los que se muestran a continuación:



Las importantes diferencias que existen en el proceso de formación del $C_2(d)$ en cloroetenilsilano y fenilsilano, tanto por el número de fotones que se requieren como por los productos adicionales resultantes de la disociación, sugieren mecanismos completamente distintos para una y otra molécula. Sin embargo, no podemos pasar por alto la gran similitud que presentan los resultados concernientes a esta especie para todas las moléculas en estudio. Por una parte, el comportamiento de las emisiones del C_2 frente al alargamiento del pulso de 20 ps a 4 ns produce el mismo efecto en cloroetenilsilano que en fenilsilano, que consiste en una disminución de la intensidad en un factor de aproximadamente 65 (según los resultados que se muestran en la **Tabla III - 2**, pág. 113). Además, en los espectros registrados tras la irradiación con pulsos cortos, en los que también detectamos emisiones del átomo de Si (ver **Figura III - 4**, pág. 105), se puede comprobar que la intensidad relativa de las emisiones del Si y del C_2 es prácticamente la misma en cloroetenilsilano que en fenilsilano.

Resultaría complicado explicar estos resultados tan similares si los procesos que dan lugar a la aparición de $C_2(d^3\Pi_g)$ requieren tres fotones en cloroetenilsilano y cuatro en fenilsilano. La coincidencia de comportamientos es, pues, una indicación de que el mecanismo que da lugar al C_2 en cloroetenilsilano, y posiblemente también en cloruro de vinilo, no es el de mínima energía, sino que es, para todas las moléculas estudiadas, un proceso de cuatro fotones. Las dependencias de las señales de emisión del C_2 con la energía del láser indican, por tanto, que existe un fenómeno de saturación en uno o varios de los pasos de absorción en todas las moléculas.

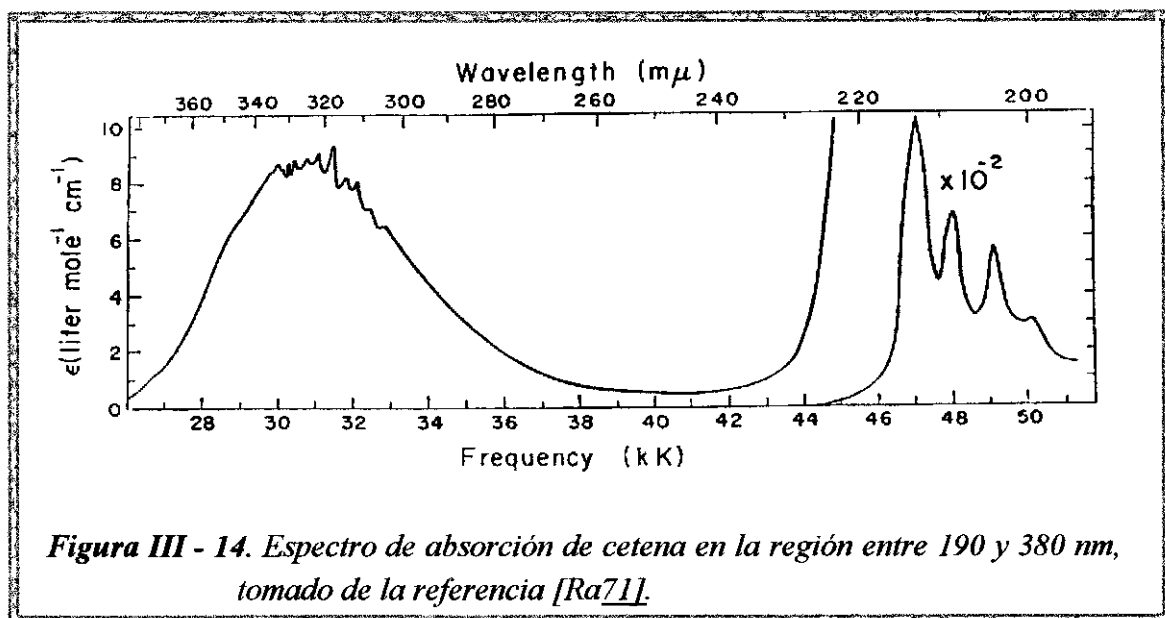
Los posibles mecanismos responsables de la formación del C_2 en la fotólisis de estas moléculas, tras la absorción de cuatro fotones, son múltiples. Respecto a lo que ocurre en la molécula de cloroetenilsilano, podemos descartar que el C_2 proceda del cloruro de vinilo formado en una disociación previa del cloroetenilsilano (la formación de cloruro de vinilo es uno de los procesos primarios descritos en la literatura, ver [Po96]). El argumento, del mismo tipo que el que se utilizó para la disociación a 212 nm (pág. 88), consiste en la constatación de que las emisiones $C_2(d\ ^3\Pi_g \rightarrow a\ ^3\Pi_u)$ presentan para el cloruro de vinilo intensidades muy inferiores (un factor de aproximadamente 8, ver Tabla III - 2) a las que presentan en cloroetenilsilano.

En suma, los estudios de fotodisociación de cloroetenilsilano tras la absorción multifotónica en el ultravioleta cercano, descritos en esta sección, han mostrado mecanismos comunes, aunque también diferencias importantes, respecto a la fotólisis realizada en su banda de absorción en torno a 200 nm (capítulo anterior). El radical SiH_2 está siempre presente como producto primario, y tras la absorción multifotónica detectamos en los dos casos Si atómico y la molécula de C_2 en estados electrónicos excitados. Sin embargo, el radical SiH , originado a partir del SiH_2 , sólo es detectable cuando la fotólisis se produce en el ultravioleta lejano; además, mientras la distribución de poblaciones en los estados electrónicos del Si es a 290 nm muy selectiva, a 212 nm se detecta el Si en un gran número de estados tras la irradiación. En el fenilsilano hemos obtenido resultados muy similares, tanto en las dos regiones de longitud de onda como al cambiar la duración de los pulsos láser. Esta similitud indica la existencia de procesos análogos, en los que el radical SiH_2 juega un papel fundamental.

III.4. Cetena

III.4.1. INTRODUCCIÓN

La dinámica de fotofragmentación de la molécula de cetena (CH_2CO) ha sido estudiada extensivamente en el pasado. Los primeros trabajos se concentraron en la determinación de los productos de la disociación y la eficiencia con la que éstos se producen cuando se realiza la irradiación en la región del ultravioleta cercano [La24], donde la molécula posee su primera banda de absorción, como puede verse en la **Figura III - 14**. La excitación en la zona 285 – 360 nm permite estudiar los mecanismos de disociación a partir de los estados $^1\text{A}''$ y $^3\text{A}''$ de la molécula de cetena. Con la introducción del láser, los estudios iniciales, realizados con lámparas convencionales, dieron paso a experimentos más detallados e informativos sobre los estados cuánticos en los que aparecen los productos de la fotólisis. En particular, los estudios de Moore y colaboradores ([Ki91] y sus referencias) determinaron las distribuciones de población de los productos de disociación, CH_2 y CO , en función de la longitud de onda de excitación, y en particular la relación entre la producción de metileno en su estado fundamental triplete $\text{CH}_2(\tilde{\text{X}}^3\text{B}_1)$ y singlete $\text{CH}_2(\tilde{\text{a}}^1\text{A}_1)$.



Los estudios de Zewail y colaboradores [Po89], con láseres de picosegundos, examinaron las constantes de disociación estado a estado a partir de la superficie $^1\text{A}''$ de la molécula de cetena. Como conclusión de los múltiples trabajos realizados, la descripción aceptada de los mecanismos de disociación es la siguiente: tras la excitación del estado $^1\text{A}''$ de la cetena, la molécula sufre, bien un cruce de sistemas al estado $^3\text{A}''$, o

bien una conversión interna al estado fundamental, desde el que se produce la disociación en CO y metileno singlete. En competición con la descomposición unimolecular, se han descrito en [Lo91] procesos de isomerización a través del intercambio intramolecular de los átomos de carbono.

Como productos de la disociación multifotónica de cetena en el ultravioleta cercano, se han identificado átomos de carbono en los estados $2p\ ^1D_2$ y $2p\ ^3P_1$, así como el radical CH ([Ch86], [Pa86], [Hu87], [Ba94]). En este último trabajo, Ball y colaboradores estudiaron en detalle el mecanismo de producción de $CH(X\ ^2\Pi)$, que requiere la absorción de al menos dos fotones por parte de la molécula de cetena. Los mismos autores refieren la observación de emisiones fluorescentes procedentes de $CH(A\ ^2\Delta)$ y $CH(B\ ^2\Sigma^-)$, formados en procesos de tres fotones, aunque en este caso el mecanismo no está totalmente explicado.

En esta sección se describirá una serie de experimentos destinados a recabar información adicional sobre los mecanismos dominantes en la disociación multifotónica de cetena. Para ello utilizaremos la técnica aplicada en la sección anterior (III.3), en la que se comparan las emisiones de fotofragmentos inducidas por láser de pulsos de 4 ns o 20 ps de duración. También se realizaron experimentos de disociación a 308 nm con pulsos de 10 ns procedentes de un láser de excímero de XeCl. La excitación en el ultravioleta cercano (290 ó 308 nm) prepara la molécula en su primer estado excitado singlete, y la comparación de los resultados nos permitirá establecer los mecanismos de disociación en términos de procesos de *ladder climbing* o de *ladder switching*. El análisis de los datos se realizará con la ayuda de un sencillo modelo de ecuaciones cinéticas particularizado al caso de esta molécula. Los datos más relevantes de esta sección están publicados en [Ca97b].

La organización de la sección es la siguiente: en primer lugar, se presentarán los resultados de los experimentos de fluorescencia de fotofragmentos. A continuación, se describirá el modelo cinético utilizado para analizar el comportamiento de las emisiones al variar la duración temporal de los pulsos láser. Por último, se presentará una discusión de los mecanismos que dan lugar a la aparición de los fotofragmentos que se observan.

III.4.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los experimentos de fluorescencia de fotofragmentos resultantes de la disociación multifotónica de cetena tuvieron dos escenarios experimentales distintos. Por una parte, se realizó un estudio de la emisión espontánea producida con pulsos de 10 ns a 308 nm, que tuvo lugar en los laboratorios del Instituto Rocasolano. Los dispositivos experimentales que se utilizaron para la detección y manejo de muestras

han sido descritos en la sección II.2.1 del capítulo anterior (**Figura II - 2**), y como fuente luminosa se empleó el láser de excímero de XeCl que se describe en el apartado II.2.1.1.a (pág. 19). Más adelante se realizaron experimentos con el sistema láser descrito en la sección III.2.1, capaz de producir pulsos de 4 ns o 20 ps de duración a 290 nm.

En la primera parte de esta sección mostraremos los espectros de fluorescencia de fotofragmentos obtenidos con ambos tipos de fuentes láser. La segunda parte se dedicará a la presentación de los comportamientos de las señales de los diferentes fragmentos en función de la intensidad luminosa.

III.4.2.1. ESPECTROS DE FLUORESCENCIA DE FOTOFRAGMENTOS

En la región 380 – 720 nm se recogieron espectros de fluorescencia de fotofragmentos tras la irradiación en varias condiciones experimentales. La excitación con pulsos de 308 nm y 10 ns de duración o con pulsos de 290 nm y 4 ns de duración da lugar a un patrón de emisiones fluorescentes prácticamente coincidente. Se muestra en la **Figura III - 15** el espectro recogido con el láser a 308 nm. El que se registró con irradiación a 290 nm, aunque mostrando las mismas características, posee una relación señal / ruido más desfavorable, ya que la intensidad luminosa en el foco es en torno a un orden de magnitud inferior, produciendo señales de mucha menor magnitud. Tal como se puede ver en la **Figura III - 15**, detectamos la presencia de dos fragmentos, C₂ y CH, en estados electrónicos excitados, a través de sus transiciones C₂ (d ³Π_g → a ³Π_u), y CH (A ²Δ, B ²Σ → X ²Π). El análisis de las emisiones conduce a la asignación de las distintas bandas como progresiones vibracionales de las transiciones mencionadas. Estas asignaciones aparecen detalladas en la **Tabla III - 3**.

El acortamiento del pulso conduce, para similares fluencias, a unos espectros de fluorescencia de fotofragmentos de distintas características. El espectro registrado tras la irradiación de cetena con pulsos de 20 ps se muestra en la **Figura III - 16**. Se observa que también en estas condiciones se detectan las emisiones debidas al fotofragmento CH en sus estados excitados A ²Δ y B ²Σ⁻. Dichas emisiones son, de hecho, más intensas que las que se registran con pulsos de 4 ns a 290 nm para las mismas fluencias. Por otra parte, las emisiones asignadas al fotofragmento C₂ son en este caso indetectables. Ambos espectros fueron registrados con una presión de la muestra gaseosa de cetena de 700 mTorr.

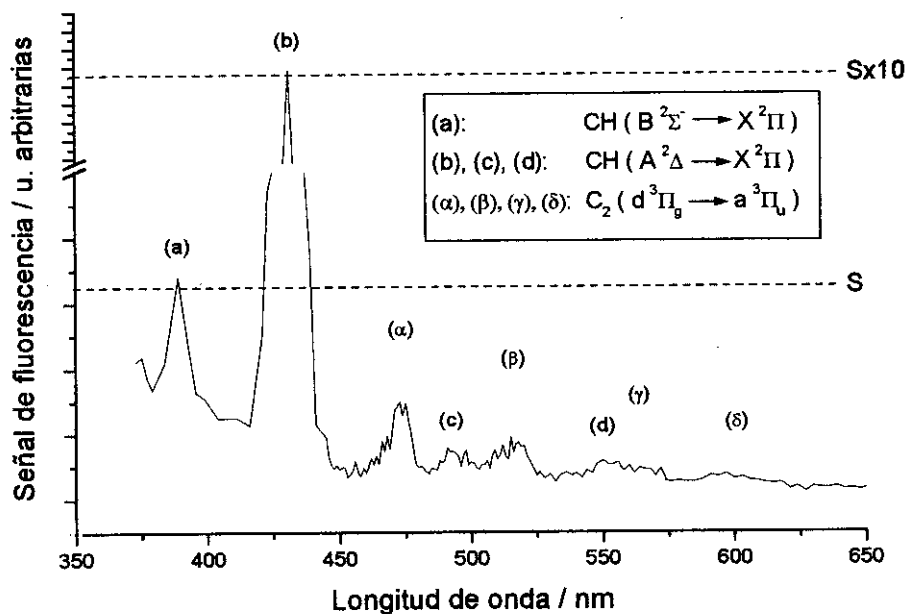


Figura III - 15. Espectro de fluorescencia de fotofragmentos obtenido en la fotólisis de cetena con pulsos de 308 nm y 10 ns. $P_{\text{cetena}}=700$ mTorr.

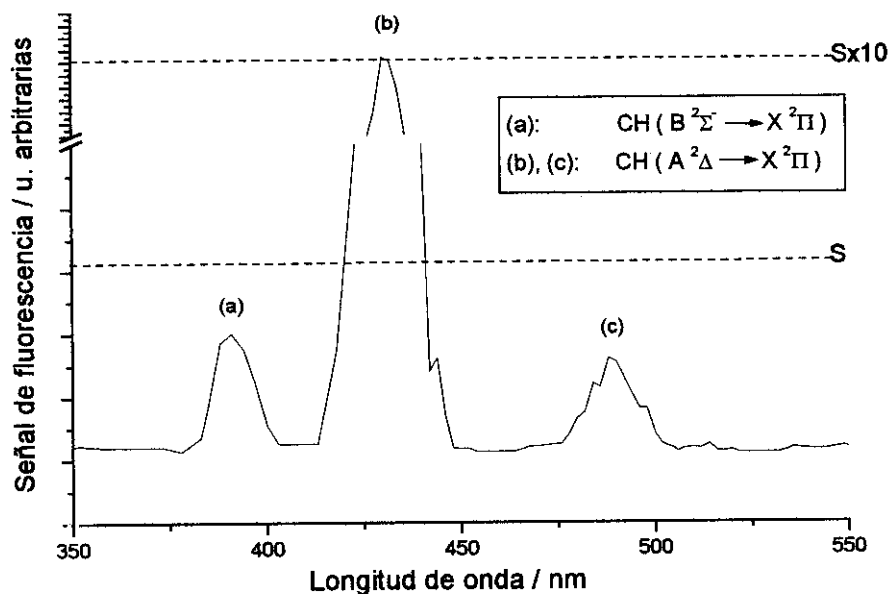


Figura III - 16. Espectro de fluorescencia de fotofragmentos obtenido en la fotólisis de cetena con pulsos de 290 nm y 20 ps. $P_{\text{cetena}}=700$ mTorr.

Tabla III - 3. Asignación de las emisiones de fotofragmentos detectadas en la fotólisis de cetena a 308 o 290 nm con láseres de 10 y 4 ns de duración, respectivamente. Las etiquetas se refieren al espectro de las **Figura III - 15** y **III - 16**.

<i>Etiqueta</i>	<i>Transición</i>	<i>Progresión vibracional</i>	<i>Longitud de onda / nm</i>
(a)	CH ($B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi$)	$\Delta v = 0$	389
(b)	CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$)	$\Delta v = 0$	431
(c)	CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$)	$\Delta v = -1$	489
(d)	CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$)	$\Delta v = -2$	560
(α)	$C_2 (d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)$	$\Delta v = +1$	470
(β)	$C_2 (d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)$	$\Delta v = 0$	515
(γ)	$C_2 (d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)$	$\Delta v = -1$	560
(δ)	$C_2 (d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)$	$\Delta v = -2$	600

Para pulsos de 290 nm, las características espaciales del haz láser no varían al cambiar la duración del pulso. Por tanto, ajustando las energías por pulso de manera que coincidan, podemos registrar emisiones de los fotofragmentos CH(A), CH(B) y C₂(d) en las mismas condiciones de fluencia, lo cual nos permite comparar de manera directa la intensidad de las emisiones. El resultado de esta comparación se muestra en la **Tabla III - 4**. Por una parte, vemos en la tabla que la señal más intensa, la debida a la transición CH($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$), posee para pulsos de 20 ps una magnitud de aproximadamente cinco veces la señal registrada con pulsos de 4 ns. Por otra parte, vemos que utilizar pulsos de diferente duración no provoca cambios en la señal relativa procedente de los dos estados excitados del radical CH ($A^2\Delta$ y $B^2\Sigma^-$). Sin embargo, tal como ya se mencionó anteriormente, la señal procedente del C₂($d^3\Pi_g$) posee con irradiación de pulsos de 20 ps un valor inferior al umbral de detección del sistema utilizado en estos experimentos.

Tabla III - 4. Intensidad de las emisiones detectadas en la fotólisis de cetena a 290 nm con pulsos de diferente duración. La fluencia es en todos los casos de $4 \cdot 10^{18}$ fotones \cdot cm⁻².

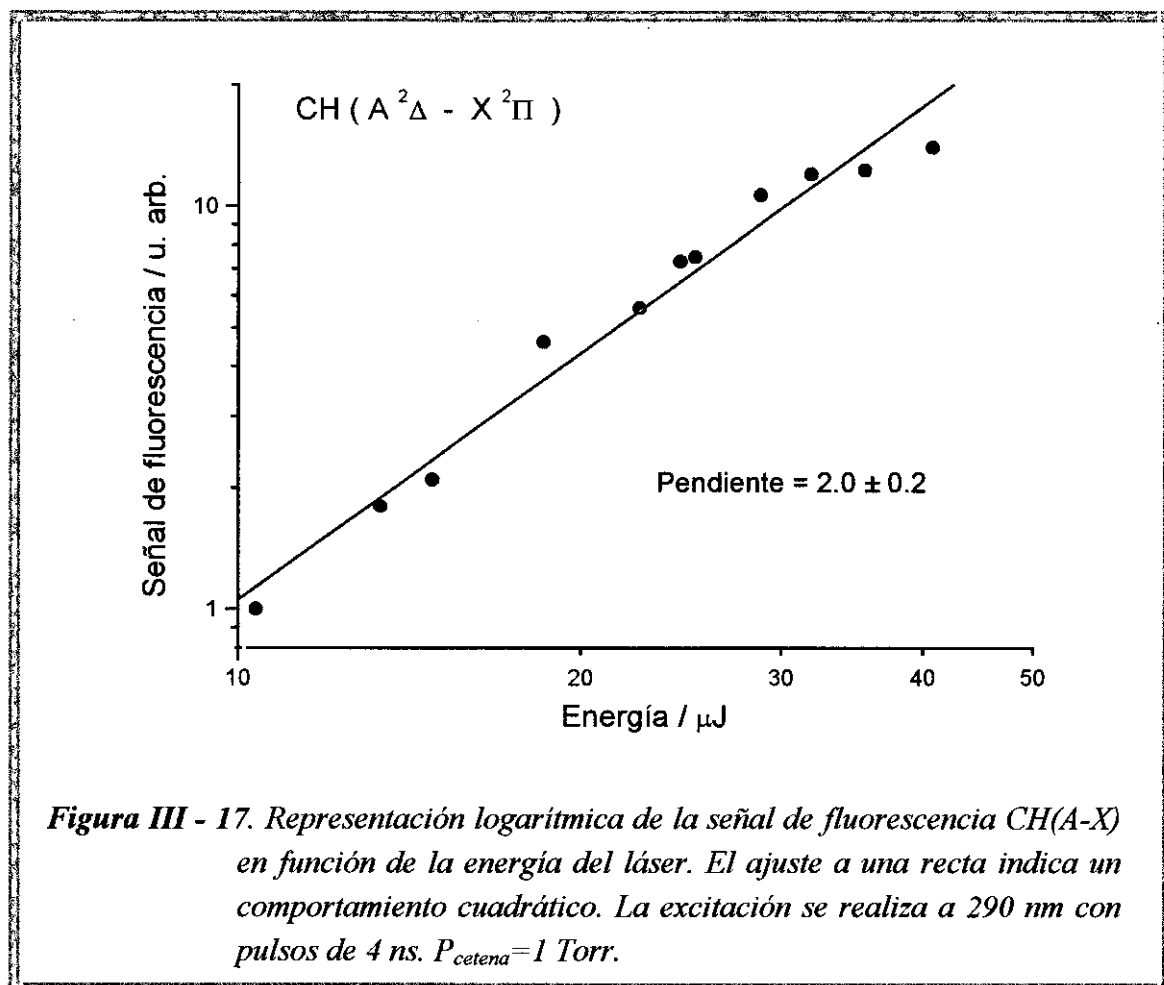
Intensidad de la señal o señales relativas	Pulso de 4 ns	Pulso de 20 ps
$CH(A - X), \Delta v = 0$ (u. arbitrarias)	0.20±0.05	1
$CH(A - X), \Delta v = 0 / CH(B - X), \Delta v = 0$	12±5	15±5
$CH(A - X), \Delta v = 0 / C_2(d - a), \Delta v = 1$	60±20	>300

III.4.2.2. DEPENDENCIAS DE LA ENERGÍA DEL LÁSER

Se describió ya en el capítulo anterior (sección II.3.1.4, pág. 38 y ss.) el interés que posee el estudio de la dependencia de las señales frente a la energía del láser como guía para averiguar el orden del proceso multifotónico involucrado. En estos experimentos hemos observado el comportamiento de las señales detectadas en función de la energía del pulso láser para pulsos de 4 ns y 20 ps.

La **Figura III - 17** muestra el resultado para la señal de fluorescencia emitida por el fotofragmento CH en su transición $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ tras la irradiación de 1 Torr de cetena con pulsos láser de 4 ns a 290 nm. Los puntos representados en la figura corresponden al máximo de la emisión, observado a 431 nm. El ajuste de los puntos experimentales a una recta, en representación bilogarítmica, conduce a una pendiente de 2.0 ± 0.2 , correspondiente a una dependencia cuadrática. El mismo tipo de análisis se ha realizado sobre la emisión del CH en la irradiación a 308 nm con pulsos de 10 ns, y a 290 nm con pulsos de 20 ps. En todos los casos, la pendiente observada fue compatible con el valor 2.

La dependencia de las señales correspondientes al fotofragmento $C_2 (d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)$ sólo se pudo registrar a 308 nm, con pulsos de 10 ns, ya que en las otras condiciones las señales eran demasiado débiles (290 nm, 4 ns), o indetectables (290 nm, 20 ps). La dependencia observada, en un rango más elevado de energías (2 - 7 mJ) fue algo mayor que para el CH, en torno a 2.4.



III.4.3. MODELO CINÉTICO

Los procesos de excitación y disociación de la molécula de cetena se han tratado con un modelo de ecuaciones cinéticas. A continuación se realizará una presentación general de este tipo de tratamientos, y a continuación, en la sección III.4.3.2, se referirán los detalles de su aplicación concreta a los mecanismos de fotodisociación de cetena en el ultravioleta cercano.

III.4.3.1. DESCRIPCIÓN GENERAL Y APLICABILIDAD DE LOS MODELOS CINÉTICOS

La dinámica de las excitaciones atómicas y moleculares producidas por interacción con la radiación se ha descrito tradicionalmente con ecuaciones cinéticas de balance de poblaciones, a través de los coeficientes de Einstein para la absorción, emisión espontánea y emisión inducida. La aparición de los láseres, fuentes luminosas

de alta monocromaticidad y coherencia, ha dado lugar a nuevos fenómenos, y a menudo es necesario recurrir a la ecuación de Schrödinger para describir de manera detallada el comportamiento dependiente del tiempo, en el que los efectos de coherencia de la radiación dominan la interacción de ésta con la materia.

Ambos enfoques, el de las ecuaciones cinéticas de balance y la ecuación de Schrödinger, se consideran casos particulares de una formulación más general, que se realiza a través de las ecuaciones de Bloch o de Liouville para la matriz densidad ρ ([Ac77], [Ag78]).

En el caso de procesos de ionización, el estudio a través de la matriz densidad es directamente aplicable para situaciones en las que sólo haya un estado intermedio previo a la ionización [Wi60]. Sin embargo, para sistemas más complicados, en los que exista más de un estado intermedio, o donde sea necesario considerar procesos de desexcitación irreversibles –como la disociación o la desactivación colisional– resulta complicado utilizar el método de la matriz densidad. En estos casos es útil acudir a modelos cinéticos, cuya aplicación es sencilla, y que proporcionan una imagen muy clara de los sucesivos pasos de excitación. Weinkauff y sus colaboradores [We94] han discutido las condiciones en las que es válido el uso de ecuaciones cinéticas. Concluyen los autores que este tipo de modelos son aplicables cuando los efectos de coherencia son despreciables, es decir, siempre que las constantes cinéticas de los procesos estimulados, que preservan la coherencia, sean mucho más lentas que las de los procesos incoherentes, como la emisión espontánea, la ionización o la desactivación colisional. Se ha demostrado la importancia de los efectos de coherencia para la excitación con pulsos de duración inferior a 1 ps, mientras que no se espera que los efectos sean relevantes para pulsos más largos e intensidades bajas.

Por otra parte, la simulación con ecuaciones cinéticas, incluso en casos límite de aplicabilidad, proporciona una primera aproximación al proceso, así como una base cualitativa sobre la que fundar estudios más rigurosos. El buen acuerdo que se ha observado entre las predicciones de este tipo de modelos y los datos experimentales en ciertas condiciones ([Si89], [Le95]) permite además sacar partido de las características más flexibles de aquéllos. Por ejemplo, resulta sencillo estudiar los efectos de las características espacio-temporales del haz láser o de la inclusión de canales disociativos de estados excitados. También se pueden estudiar procesos multifotónicos de absorción o emisión de m fotones ($m \geq 2$), para los que habrá que considerar la potencia m de la intensidad luminosa, y una sección eficaz de unidades $\text{cm}^{2m} \text{s}^{m-1}$.

De forma general, los procesos en los que interviene un cierto nivel n de una molécula o fragmento molecular son los que se indican en la **Figura III - 18**. Los fotones del láser inducen procesos de absorción y emisión con probabilidades dadas por los coeficientes de Einstein. En el caso de realizar experimentos con más de un haz

láser, cada color puede inducir diferentes procesos, lo cual se indica en la figura señalando dos posibles haces, de intensidades I_1 y I_2 . Además, los estados excitados emitirán espontáneamente radiación con constantes dadas por $1/\tau$, donde τ es el tiempo de vida del nivel. Pero la población de los estados excitados también puede sufrir cambios por otras razones, como colisiones, relajación o disociación. Las constantes de esos procesos no radiativos vienen indicados por k_i en la figura.

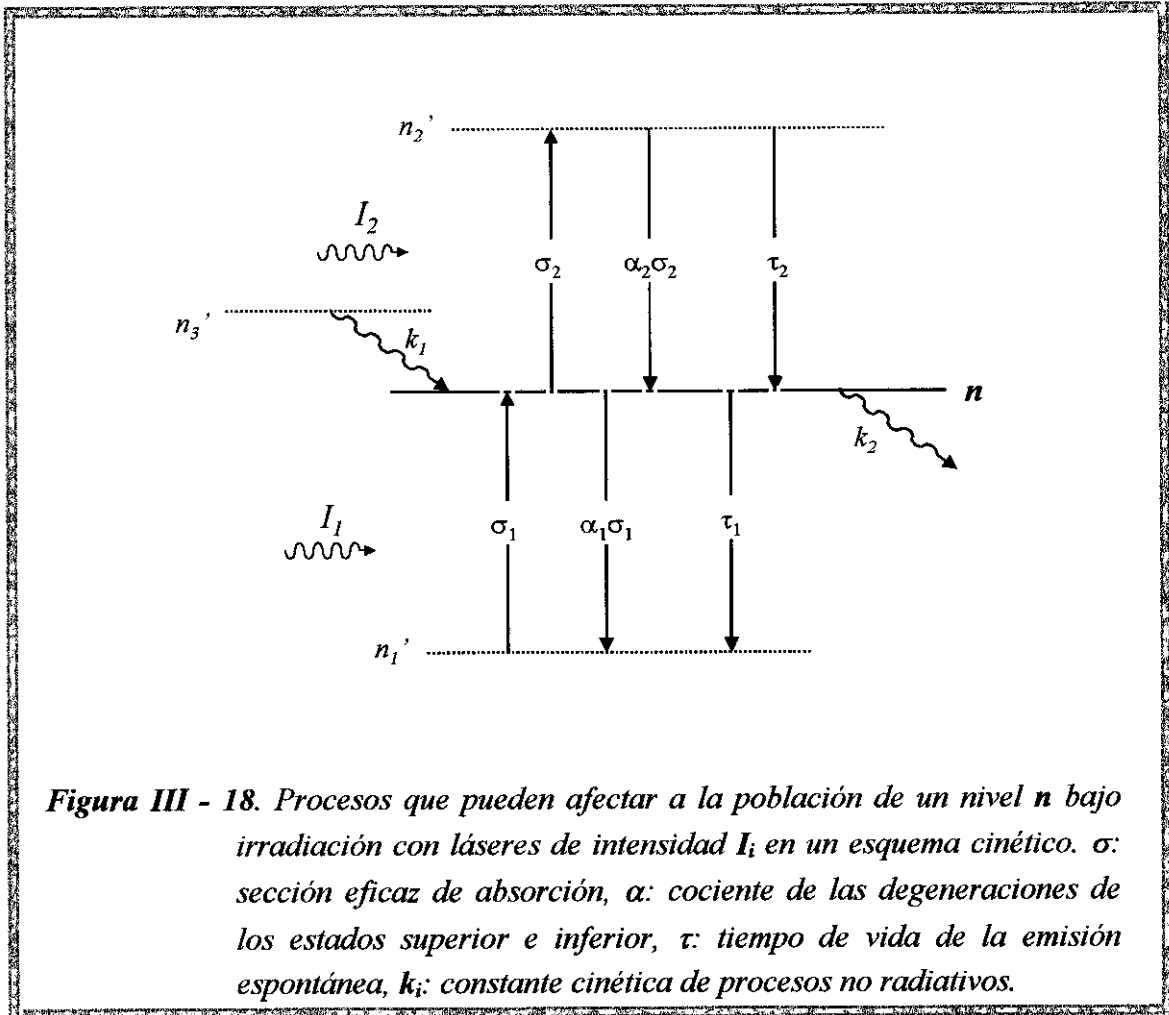


Figura III - 18. Procesos que pueden afectar a la población de un nivel n bajo irradiación con láseres de intensidad I_i en un esquema cinético. σ : sección eficaz de absorción, α : cociente de las degeneraciones de los estados superior e inferior, τ : tiempo de vida de la emisión espontánea, k_i : constante cinética de procesos no radiativos.

La simulación del proceso total se realiza mediante un conjunto de ecuaciones cinéticas de la forma

$$\frac{dn}{dt} = -\left(\alpha_1\sigma_1 I_1 + \frac{1}{\tau_1} + k_2 + \sigma_2 I_2\right)n + \sigma_1 I_1 n_1' + \left(\alpha_2\sigma_2 I_2 + \frac{1}{\tau_2}\right)n_2' + k_1 n_3' \quad [30]$$

Si el valor de la intensidad se considera constante a lo largo de la duración del pulso, el sistema de ecuaciones posee solución analítica y proporciona los valores de las poblaciones de los distintos estados involucrados en función de los parámetros del

sistema. Este formalismo puede utilizarse tanto para calcular poblaciones de niveles por encima del umbral de ionización como rendimientos de fluorescencia, que se consideran proporcionales a las poblaciones del nivel emisor [Si89].

En numerosas ocasiones se han utilizado en la literatura modelos de este tipo para simular la competición entre mecanismos de ionización, fragmentación y desactivación colisional ([Mi85], [Be88], [Be91]). Como posibilidad adicional, en los casos en que uno o varios parámetros del sistema sean desconocidos, el modelo puede proporcionar, por comparación con los datos experimentales, estimaciones de sus valores [Si89].

En esta Memoria recurriremos a la simulación con modelos cinéticos de los procesos multifotónicos que tienen lugar en la fotodisociación de cetena, así como para describir los mecanismos de ionización multifotónica en la molécula de ciclohexano, que será descrita en la sección III.5. En ambos casos se ha recurrido a la utilización de modelos de relativa simplicidad, en los que se han utilizado los parámetros disponibles en la literatura para las secciones eficaces de absorción y las constantes cinéticas de disociación. En algunos de los casos en que no se dispone de datos bibliográficos, la simulación de los resultados experimentales obtenidos con el modelo proporcionó magnitudes estimativas para los mismos.

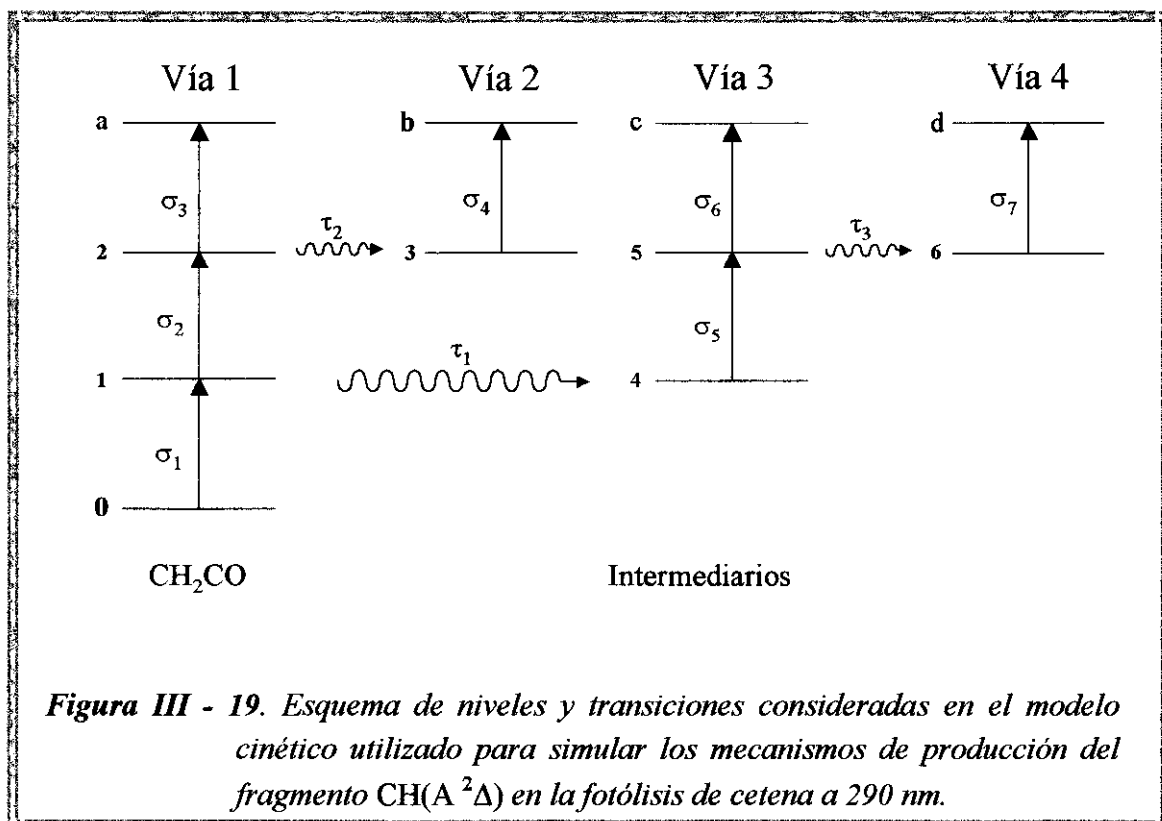
Es importante hacer notar que la aplicación de modelos cinéticos de estas características sólo puede proporcionar información cualitativa sobre los procesos, especialmente cuando existe uno o varios parámetros desconocidos, así como en situaciones, como las presentes, en las que la complejidad de las vías abiertas sólo puede ser tratada con rigor con herramientas teóricas más sofisticadas.

III.4.3.2. APLICACIÓN DE UN MODELO CINÉTICO A LA FOTODISOCIACIÓN DE CETENA A 290 nm

Se ha desarrollado un modelo de ecuaciones cinéticas con el objetivo principal de clarificar los mecanismos de producción del fotofragmento CH en su estado $A^2\Delta$ que resulta de la fotólisis de cetena a 290 nm con pulsos de diferentes características temporales (4 ns o 20 ps de duración). La **Figura III - 17**, que muestra la dependencia de la señal del CH(A) en función de la energía del láser, indica un proceso aparentemente cuadrático. Sin embargo, la producción del fotofragmento CH(A) en la fotólisis de cetena requiere, como mínimo, la absorción tres fotones de 290 nm. Esto indica que al menos un paso de absorción debe estar totalmente saturado en nuestras condiciones de irradiación.

III.4.3.2.a. Planteamiento de las ecuaciones cinéticas

En la **Figura III - 19** mostramos el esquema de niveles que se ha considerado, con el que se tienen en cuenta los posibles mecanismos de tres fotones que pueden ser responsables de la aparición del fragmento CH(A).



La denominada como *Vía 1* es la vía molecular, en la que la cetena absorbe tres fotones de la radiación del láser. A través de las vías 1 y 2, la cetena absorbería dos fotones, excitándose de este modo uno de sus estados de Rydberg identificado a 68760 cm^{-1} [As88]. En este punto se establece la competición entre la absorción de un tercer fotón (*vía 1*) y la disociación (*vía 2*). Las vías 3 y 4, por el contrario, implican que tras la absorción del primer fotón, la molécula de cetena, a través de un proceso de conversión interna al estado fundamental [Po89], procedería hacia la disociación, que mayoritariamente da lugar a los productos $\text{CH}_2(\tilde{X}^3\text{B}_1, \tilde{a}^1\text{A}_1) + \text{CO}(\text{X}^1\Sigma^+)$ [Ki91]. El metileno (CH_2) formado en este proceso podría, durante el pulso láser, sufrir subsiguientes procesos de absorción que finalmente conduzcan a la formación del radical CH(A $^2\Delta$).

A continuación se escribe el sistema de ecuaciones cinéticas correspondiente al esquema de niveles de la **Figura III - 19**:

$$\begin{aligned}
 \frac{dN_0}{dt} &= -I\sigma_1 N_0 \\
 \frac{dN_1}{dt} &= I\sigma_1 N_0 - [I\sigma_2 + \Gamma_1] N_1 \\
 \frac{dN_2}{dt} &= I\sigma_2 N_1 - [I\sigma_3 + \Gamma_2] N_2 \\
 \frac{dN_a}{dt} &= I\sigma_3 N_2 \\
 \frac{dN_3}{dt} &= \Gamma_2 N_2 - I\sigma_4 N_3 \\
 \frac{dN_b}{dt} &= I\sigma_4 N_3 \\
 \frac{dN_4}{dt} &= \Gamma_1 N_1 - I\sigma_5 N_4 \\
 \frac{dN_5}{dt} &= I\sigma_5 N_4 - [I\sigma_6 + \Gamma_3] N_5 \\
 \frac{dN_c}{dt} &= I\sigma_6 N_5 \\
 \frac{dN_6}{dt} &= \Gamma_3 N_5 - I\sigma_7 N_6 \\
 \frac{dN_d}{dt} &= I\sigma_7 N_6
 \end{aligned}
 \tag{31}$$

donde N_i es la población del estado i ; I , la intensidad del láser; σ_i , las secciones eficaces de absorción, y $\Gamma_i = 1/\tau_i$, las constantes cinéticas de disociación,

Al estudiar los posibles mecanismos de formación del radical $\text{CH}(\text{A}^2\Delta)$ consideraremos que la población total de este fragmento es proporcional a la población de los niveles a , b , c ó d , según la vía que se considere. Estos niveles pueden ser los de un intermediario de la disociación que deba a su vez disociarse para dar lugar a $\text{CH}(\text{A}^2\Delta)$. Sin embargo, en este proceso no juega ya ningún papel el haz láser, y por tanto, será independiente del tipo de pulso utilizado. Por este motivo, en lo que sigue supondremos que la relación entre las poblaciones de los niveles a , b , c ó d para pulsos de 4 ns y 20 ps indica la relación entre la producción del fragmento $\text{CH}(\text{A}^2\Delta)$ para esos mismos pulsos, si es que éste se ha formado a través de la vía considerada.

III.4.3.2.b. Características espacio-temporales del pulso láser

En una primera aproximación al problema se consideró el pulso láser como un pulso cuadrado en el tiempo –esto es, una función ventana (*top-hat*) con la anchura temporal adecuada (20 ps ó 4 ns)– en el que la intensidad se distribuye uniformemente a lo largo de la duración del pulso. Esta aproximación permite resolver analíticamente el sistema de ecuaciones cinéticas. Proporcionando unas condiciones iniciales en $t=0$ en las que las poblaciones de los estados son nulas, salvo N_0 , obtenemos expresiones analíticas para las poblaciones de todos los niveles al término del pulso. Se realizaron también pruebas en las que la forma temporal del haz era modelada con una gaussiana de anchura 20 ps o 4 ns. En este caso, se recurrió a la resolución de las ecuaciones por un método numérico (Runge-Kutta de orden 4). Respecto a los datos de interés, se observaron sólo pequeñas discrepancias respecto a lo que se obtiene con pulsos cuadrados, de lo cual se colige que la forma particular del pulso en el tiempo no posee gran relevancia en cuanto al resultado de la simulación. Por tanto, la mayor parte del estudio se realizó con las expresiones analíticas correspondientes a los pulsos cuadrados.

La descripción espacial del haz es necesaria por cuanto atañe a la determinación de la intensidad del haz, cuyo valor debemos introducir en las ecuaciones. Para ello hemos considerado que la producción de CH(A) ocurre fundamentalmente en la región focal. Según las ecuaciones de propagación de un haz gaussiano colimado con una lente de focal f , el radio del haz en el foco viene dado por

$$W_0 = \frac{2\lambda f}{\pi D} \quad [32]$$

donde λ es la longitud de onda, y D , el diámetro del haz colimado, es decir, el diámetro de la región iluminada sobre la lente. La profundidad de foco (P_f) en esta situación viene dada por la expresión

$$P_f = \frac{8\pi}{\lambda} \left(\frac{f}{D} \right)^2 \quad [33]$$

Si introducimos los valores propios de nuestro caso, en el que utilizamos lentes de unos 10 cm de focal, y para un diámetro iluminado sobre la lente de aproximadamente 0.8 mm, obtenemos $W_0 \cong 25 \mu\text{m}$, y $P_f \cong 1 \text{ cm}$.

Esta profundidad de foco de 1 cm justifica la aproximación que hemos realizado, consistente en suponer que las emisiones luminosas proceden fundamentalmente de la

región focal. Dada la geometría del sistema de detección utilizado, la región espacial de la que podemos observar emisiones de fluorescencia no supera el valor de 1 cm en la dirección de propagación del haz, y por tanto, podemos considerar que toda emisión que detectemos se ha producido en la región focal.

Por último, hemos considerado que la intensidad es uniforme a lo largo de la sección del haz en su región focal.

Con el conjunto de aproximaciones mencionado en los párrafos anteriores, podemos obtener el vector solución del sistema [31] en forma de expresión analítica para cada una de las poblaciones en función de los parámetros del pulso (duración e intensidad) y de los propios de la molécula (secciones eficaces y tiempos de disociación).

III.4.3.2.c. Resultados del modelo cinético

Algunos de los parámetros necesarios para evaluar la solución del sistema de ecuaciones [31] han sido determinados experimentalmente y por tanto se pueden extraer de la literatura. Es el caso de $\sigma_1 = 1.4 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ [Ra71] y $\tau_1 = 30 \text{ ps}$ [Po89]. Para otros poseemos estimaciones de su valor, como $\tau_2 \approx 1 \text{ ps}$ [As88]. En cuanto a los demás parámetros, realizaremos un estudio en el que se barrerán una serie de posibles valores, determinando así cómo afecta cada uno al resultado final.

Como ejemplo de aplicación del modelo, presentamos en la **Figura III - 20** los valores de las poblaciones alcanzadas por los niveles *a*, *b* y *c*, a través, respectivamente, de las vías 1, 2 y 3 que se indican en la **Figura III - 19**, en función de la sección eficaz σ_2 de absorción del segundo fotón por la molécula de cetena. Las vías 1 y 2 incluyen un paso de absorción con coeficiente σ_2 , mientras que la vía 3 es un mecanismo que compite con esta absorción. Por lo tanto, se puede comprobar en la **Figura III - 20** que a medida que consideramos mayores secciones eficaces σ_2 , la población de los estados correspondientes a las vías 1 y 2 aumentan monótonamente. Esto es cierto hasta que σ_2 alcanza el valor de saturación, fenómeno que ocurre para $\sigma_2 \approx 10^{-17} \text{ cm}^2$. La vía 3, tal como esperamos, presenta un comportamiento completamente distinto: para pequeños valores de σ_2 , la eficiencia de esta vía es independiente del valor del parámetro, lo cual indica que, hasta entonces, la vía de la disociación domina la competición y apenas se ve afectada por la improbable absorción de un segundo fotón. Sólo a partir de $\sigma_2 \approx 10^{-19} \text{ cm}^2$ (para pulsos de 20 ps) o de $\sigma_2 \approx 10^{-17} \text{ cm}^2$ (para pulsos de 4 ns) puede una absorción subsiguiente competir eficazmente con el proceso de disociación de la cetena. A partir de estos valores de la sección eficaz, la vía 3 decrece en importancia para σ_2 creciente, ya que el proceso de absorción es cada vez más dominante sobre el de disociación.

Experimentalmente se ha observado que para pulsos de fluencia $F = 4 \cdot 10^{18}$ fotones $\cdot\text{cm}^{-2}$, la relación entre la señal del metileno excitado $\text{CH}(A^2\Delta, B^2\Sigma^-)$ con pulsos de 20 ps y de 4 ns es aproximadamente 5 (ver **Tabla III - 4**, pág. 127). En la **Figura III - 21** representamos los cocientes de las eficiencias de las diferentes vías en función de σ_2 , a partir de los valores que se muestran en la **Figura III - 20**.

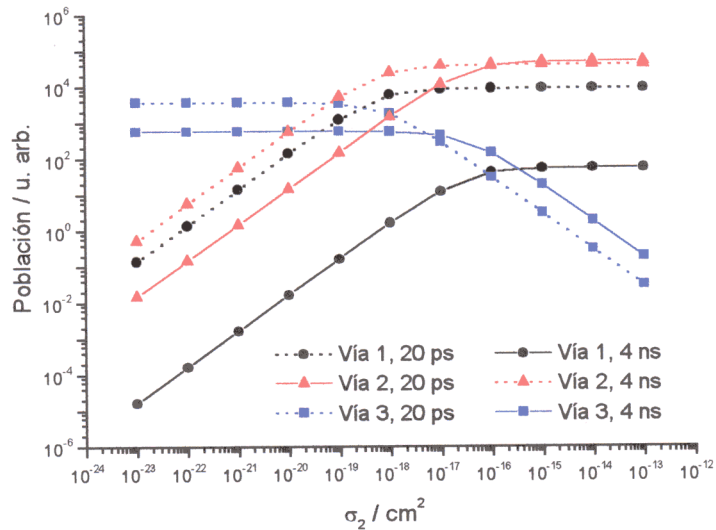


Figura III - 20. Aplicación del modelo cinético a la disociación multifotónica de cetena. Representación logarítmica de las poblaciones relativas alcanzadas por los estados finales de las vías 1, 2 y 3 (ver **Figura III - 19**), en función de σ_2 . Parámetros: $\sigma_3 = 10^{-18} \text{ cm}^2$, $\sigma_4 = 2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$, $\sigma_5 = 3 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$, $\sigma_6 = 5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$, $\tau_3 = 5 \text{ ps}$.

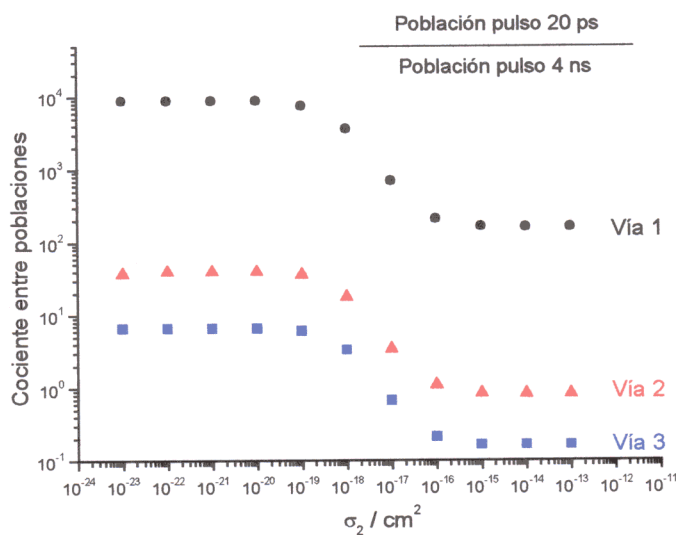


Figura III - 21. Representación logarítmica del cociente entre la eficiencia de las diferentes vías con pulsos de 20 ps y de 4 ns.

Se puede ver en la **Figura III - 21** que únicamente para las vías 2 y 3 los cocientes entre la eficiencia de los caminos de disociación con pulsos de 20 ps y de 4 ns toman valores que son compatibles con el valor 5, obtenido experimentalmente. Sin embargo, la vía molecular (vía 1) suministra valores demasiado elevados para este cociente independientemente del valor de σ_2 . No se han representado los valores correspondientes a la vía 4 para simplificar los gráficos. Esta vía tampoco proporciona valores cercanos a los experimentales, ya que el cociente toma valores muy por debajo de la unidad en todos los casos, en contradicción con el valor experimental.

La variación de los parámetros de magnitud desconocida dentro de límites razonables (secciones eficaces entre 10^{-17} cm² y 10^{-23} cm² y tiempos de disociación entre 10 fs y 10 ns) aporta unos resultados que presentan ciertas variaciones respecto a lo que se ha mostrado hasta ahora, pero coincidentes en la conclusión: sería difícil explicar la relación observada entre la señal del fotofragmento CH(A) con pulsos de 20 ps y 4 ns si la vía molecular es la responsable de su aparición. Por el contrario, debemos invocar la intervención de un precursor que dé lugar al fotofragmento estudiado.

III.4.4. Discusión

Los dos fotofragmentos excitados, CH(A ²Δ) y C₂(d ³Π_g), observados en la disociación multifotónica de cetena a 290 nm, muestran comportamientos opuestos ante el acortamiento del pulso, es decir, el paso de 4 ns a 20 ps. Así, mientras la emisión del CH se hace más intensa en un factor de aproximadamente 5, la emisión del C₂ disminuye en intensidad hasta el punto de que no sobrepasa el umbral de detección de nuestro sistema. Esto indica que los mecanismos que dan lugar a los dos fragmentos estudiados deben tener características cinéticas muy diferentes.

Por consideraciones termoquímicas, la formación del fotofragmento CH(A) requiere la absorción de al menos tres fotones de 290 nm, mientras que la de C₂(d) precisa tres (en un proceso prohibido por espín) o cuatro fotones. El hecho de que hayamos observado una dependencia cuadrática de la señal del CH(A) frente a la energía muestra que uno de los pasos de absorción debe estar saturado, mientras que uno o dos pasos pueden estarlo en el caso del C₂. A continuación se discutirán las condiciones en las que se puede producir saturación en el proceso, en un análisis que proporciona información sobre los mecanismos de producción de estos fotofragmentos.

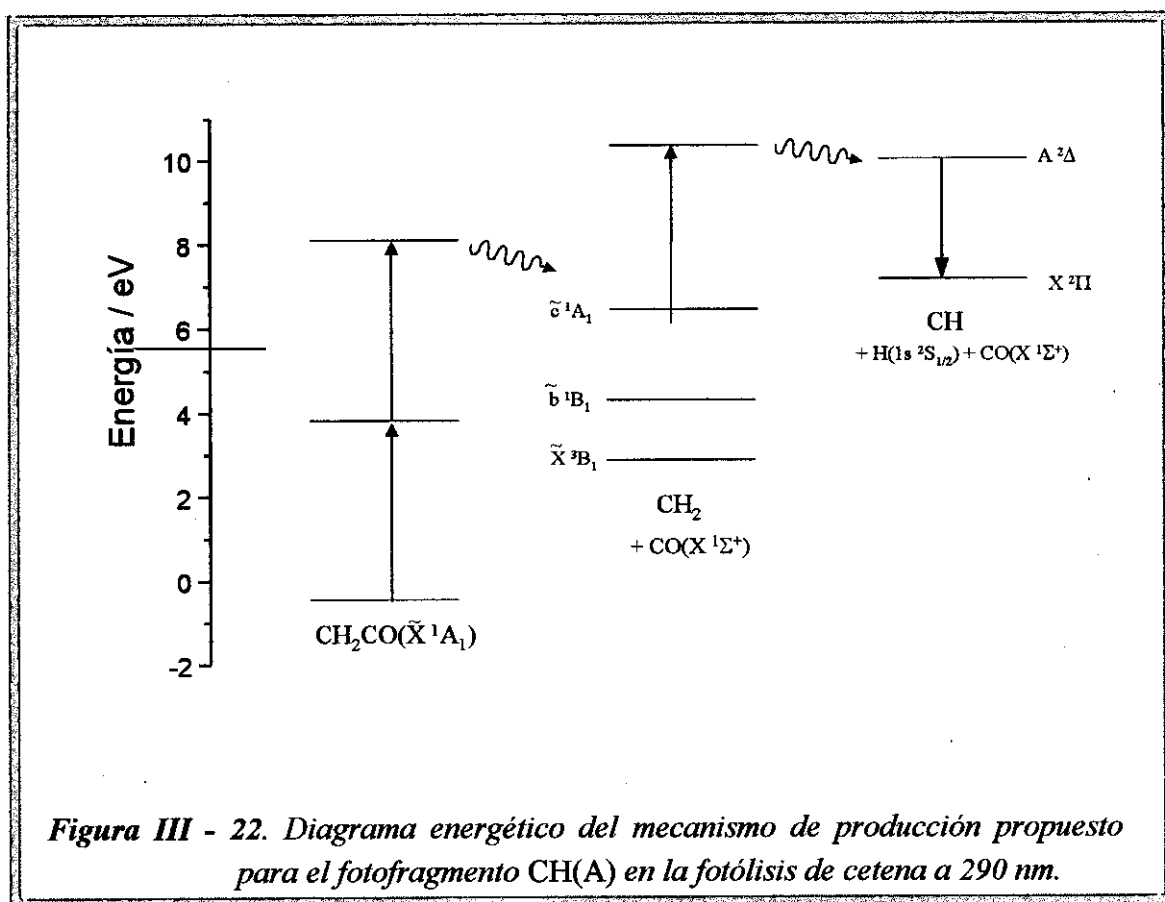
La absorción de un fotón en la región de longitudes de onda entre 285 y 330 nm por la molécula de cetena excita su primer singlete excitado, A ¹A". La sección eficaz de absorción para las dos longitudes de onda que hemos utilizado en este trabajo –290 y 308 nm– es similar ($\sigma_{290\text{ nm}}=1.4\cdot 10^{-20}$ cm², $\sigma_{308\text{ nm}}=3.8\cdot 10^{-20}$ cm², ver **Figura III - 14**).

En las condiciones en que se realizaron los experimentos a 290 nm, podemos descartar que exista saturación en la absorción del primer fotón por la molécula de cetena. Tanto con pulsos de 4 ns como de 20 ps, las máximas fluencias utilizadas fueron de $4 \cdot 10^{-18}$ fotones \cdot cm⁻², de modo que aun para la máxima energía nos encontramos en unas condiciones en las que $\sigma \cdot F \ll 1$, es decir, lejos de la saturación. La absorción de un segundo fotón por parte de la molécula de cetena la situaría en una región de unos 69000 cm⁻¹. Ashfold y colaboradores [As88] identificaron un conjunto de estados de Rydberg en la región 54000 – 72000 cm⁻¹. Tanto para 290 nm como para 308 nm existen estados de Rydberg, identificados a 68759 y 64782 cm⁻¹, que podrían ser poblados en un proceso de absorción de dos fotones. El valor de la sección eficaz correspondiente a un proceso de este tipo no es conocido, aunque no es esperable que sea mayor que el de la primera absorción. Es, por tanto, improbable que la saturación se deba a cualquiera de los dos primeros pasos de absorción de la cetena, lo cual implica que ésta será debida, o bien al último paso de absorción, o a alguno de los procesos de absorción por parte de intermediarios del fragmento.

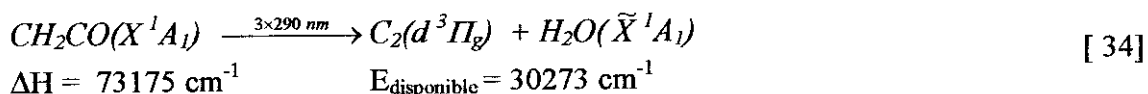
Existen tres mecanismos que *a priori* podrían desembocar en la producción del fragmento CH(A). En primer lugar, la vía molecular, en la que la cetena absorbe tres fotones y se disocia a continuación, dando lugar a CH(A). En la sección anterior (III.4.3.2.c) se dieron argumentos basados en el modelo de ecuaciones cinéticas que descartan este mecanismo. En segundo lugar, el fragmento podría provenir de un intermediario, formado en la disociación de cetena tras la absorción de un fotón. El precursor debería ser en ese caso CH₂(¹A₁). Sin embargo, tal como argumentan Ball y colaboradores [Ba94], este mecanismo es improbable, ya que en estas condiciones, en las que no se produce saturación en el primer paso de absorción, no se podría observar una dependencia cuadrática de la señal de emisión frente la energía si el segundo proceso es de absorción de dos fotones sin resonancias intermedias en metileno singlete. Por último, debemos considerar el mecanismo en el que la cetena, excitada en uno de sus estados de Rydberg tras la absorción de dos fotones, se disocie, dando lugar al precursor del fragmento CH(A). Un mecanismo de estas características es compatible con la dependencia cuadrática observada experimentalmente, ya que el proceso de absorción de un fotón por el intermediario del CH(A) puede fácilmente aparecer saturado. También es compatible con los resultados del modelo cinético en cuanto al factor de aumento de la señal cuando la irradiación pasa de realizarse con pulsos de 4 ns a pulsos de 20 ps. Consideramos, por tanto, que es este tercer mecanismo el responsable de la formación del fragmento CH(A). Sin embargo, para confirmar esta hipótesis sería deseable extender estos experimentos sintonizando la longitud de onda del haz en torno a 290 nm. Si el mecanismo propuesto es correcto, debería ser posible reproducir la estructura de Rydberg observada en cetena [As88] a través de la detección de la emisión espontánea del fragmento CH(A→X).

En cuanto al precursor del radical CH(A), formado en la disociación de cetena, debemos considerar la posibilidad de que se trate del metileno. La absorción de un tercer fotón por parte del metileno podría poblar estados vibracionales excitados de su estado c^1A_1 , que, de acuerdo con estudios *ab initio* [Be92], se correlaciona con el canal de disociación que conduce a CH(A) + H. En ese caso, este paso de absorción al estado c^1A_1 debe presentar una sección eficaz elevada para explicar el orden cuadrático aparente que se observa en el proceso.

La Figura III - 22 muestra en un diagrama energético a escala el mecanismo propuesto para la formación del radical CH(A $^2\Delta$).



Pasamos a continuación a discutir los posibles mecanismos que darían lugar a la aparición del fotofragmento $C_2(d^3\Pi_g)$. Cualquiera de ellos es un proceso costoso desde el punto de vista energético, ya que esta especie posee una elevada entalpía de formación. Las vías que pueden dar lugar a su formación implican la absorción de al menos cuatro fotones, salvo una vía prohibida por espín que sólo requeriría la absorción de tres fotones, y que se indica a continuación:



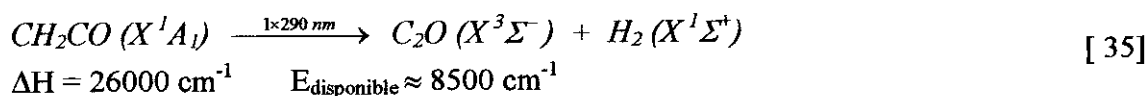
Este proceso transcurre por vía molecular, de modo que la cetena, excitada por encima de su umbral de ionización, se descompone en los productos indicados. Sin embargo, disponemos de dos argumentos de distinto tipo en contra de este mecanismo trifotónico.

Por una parte, existen trabajos en la literatura que refieren experimentos de fluorescencia de fotofragmentos tras irradiación de cetena con un láser de 193 nm ([Ru94], [Ru95b]). En estos trabajos, los autores observan la emisión del fotofragmento CH, formado en un proceso bifotónico, pero no se registra señal alguna de la molécula de C₂. Dos fotones de 193 nm (103 600 cm⁻¹) exploran la misma región de energías que tres fotones de 290 nm (103 450 cm⁻¹). Aunque las reglas de selección pueden ser distintas, el hecho de que no se observe C₂ con irradiación a 193 nm y sí a 290 nm sugiere que a esta última longitud de onda el proceso no tiene lugar por la vía molecular, sino a través de intermediarios.

En este mismo sentido, a favor de la presencia de intermediarios, juega el argumento basado en la relación entre la señal producida con pulsos de 20 ps y de 4 ns. Si atribuyéramos a la vía molecular la aparición del fragmento C₂, no sería posible explicar la desaparición de las emisiones con pulsos de 20 ps, frente a su presencia con pulsos de 4 ns. La vía molecular debería verse favorecida, y no suprimida, por el acortamiento del pulso, pues a iguales fluencias, la mayor intensidad de los pulsos cortos permite una competencia más favorable con los mecanismos disociativos.

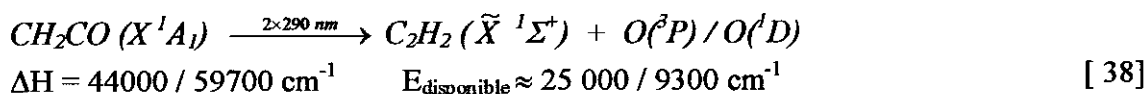
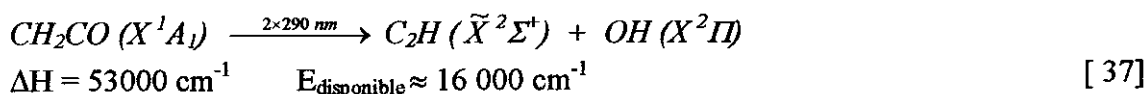
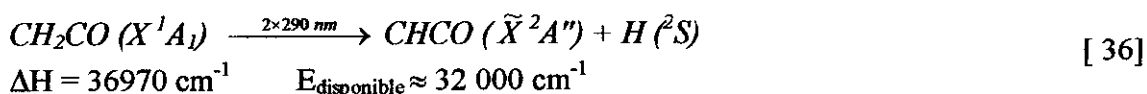
En definitiva, todos los indicios apuntan a que la formación del fragmento C₂ se produce a través de algún intermediario, de modo que el proceso requiere la absorción de al menos cuatro fotones del láser. El argumento expuesto en el párrafo anterior es válido sea cual sea el número de fotones del proceso. La supresión de la emisión C₂ (d³Π_g → a³Π_u) cuando la irradiación se realiza con pulsos cortos apunta a la existencia de un intermediario formado durante el proceso de disociación que finalmente da lugar al fotofragmento que observamos. Son cuatro los posibles intermediarios de la molécula de C₂: CHCO (cetenilo), C₂H (etinil), C₂O y C₂H₂ (acetileno).

De todos estos posibles intermediarios, el único que podría formarse en la disociación de cetena tras la absorción de un fotón es C₂O, que aparecería en el proceso prohibido por espín



Sin embargo, no parece probable que éste sea el mecanismo, ya que los estudios acerca de la aparición de hidrógeno molecular en la fotólisis de cetena [La69] indican que este proceso da cuenta de un porcentaje muy pequeño en las vías primarias de disociación.

La aparición de cualquier otro intermediario implicaría la previa absorción de dos fotones del haz láser por parte de la molécula de cetena, a través de alguno de los siguientes procesos:



El hecho de que la emisión del C₂(d) quede suprimida con pulsos cortos, en los que la intensidad es considerablemente mayor, sólo puede explicarse si el mecanismo de su formación transcurre a través de algún paso de disociación lenta. Se ilustra un esquema del proceso en la **Figura III - 23**.

Según la descripción de esta figura, una vez formado el precursor del C₂ en el nivel etiquetado con 1, en presencia del haz luminoso compiten dos vías: por un lado, la disociación, con una constante cinética de 1/τ; por otro, la absorción de otro fotón del haz láser, con una sección eficaz de σ. Los datos experimentales indican que debe existir un proceso de estas características, con tiempos de disociación τ lo suficientemente largos como para que en la competición de la disociación –regida por 1/τ– con la absorción –regida por Iσ– predomine la segunda con pulsos de 20 ps, y la primera con pulsos de 4 ns. Esta descripción es equivalente a la idea intuitiva de que con pulsos cortos no hay tiempo de que el proceso de disociación regido por τ tenga lugar en el tiempo de la duración del pulso láser.

Ya que el tiempo de disociación de la molécula de cetena en el nivel de energía correspondiente a la absorción de 2 fotones se estima inferior a 1 ps [As88], es necesario que sea el intermediario el que sufra un proceso lento de disociación. Craig y colaboradores [Cr82] encontraron un mecanismo de estas características, también relativo a la formación del C₂(d), en la disociación multifotónica de acetileno (C₂H₂)

con pulsos cortos. Si ocurre un proceso análogo en nuestras condiciones, la observación de $C_2(d)$ podría estar relacionada con un mecanismo en el que el intermediario fuera el acetileno o una de sus especies isoméricas. Castillejo y colaboradores [Ca84] propusieron un mecanismo similar para explicar la formación de $C_2(d)$ en la disociación multifotónica de cloruro de vinilo, para el que la mediación de un radical isómero del acetileno se sugiere como explicación de la violación de la regla de conservación del espín.

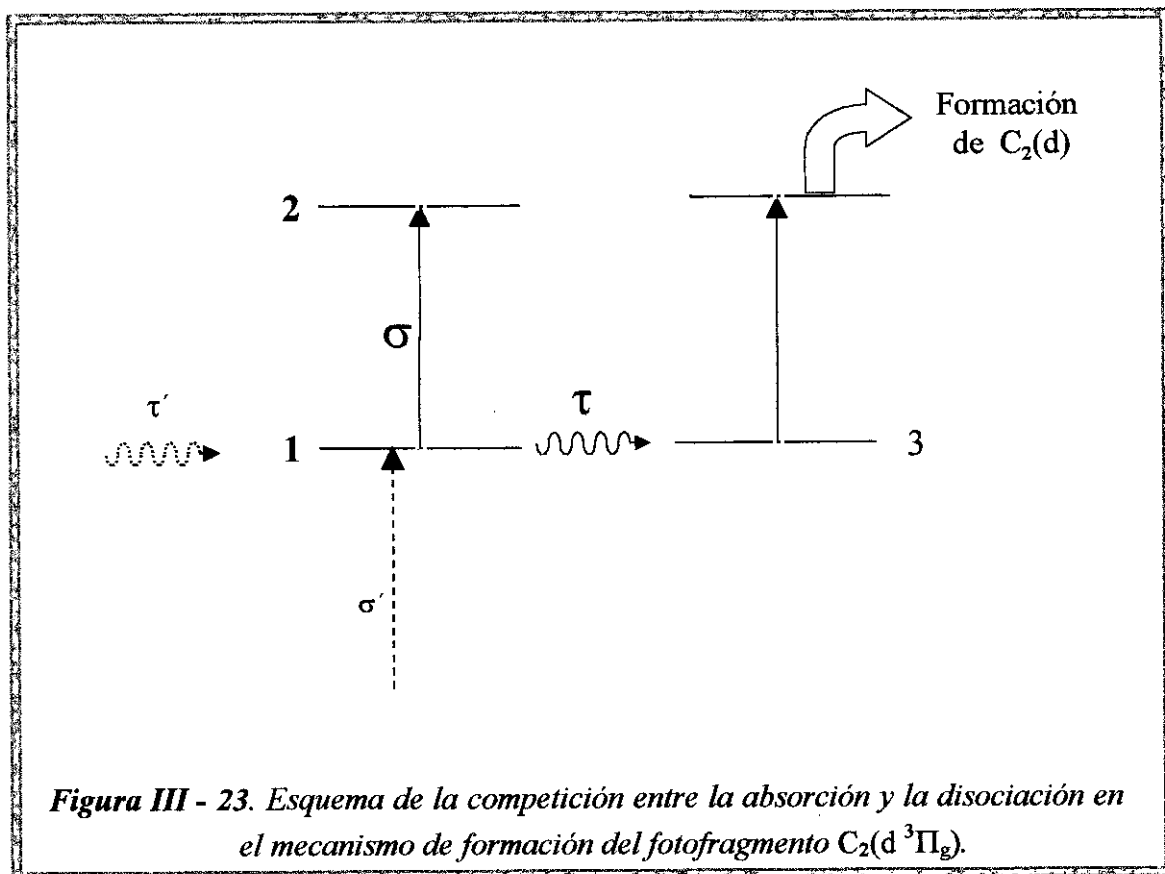


Figura III - 23. Esquema de la competición entre la absorción y la disociación en el mecanismo de formación del fotofragmento $C_2(d \ ^3\Pi_2)$.

III.5. Ciclohexano

III.5.1. INTRODUCCIÓN

En las secciones anteriores de este capítulo se han descrito estudios de fotofragmentación molecular multifotónica en varias especies orgánicas. La técnica empleada ha sido la detección de fluorescencia espontánea de fotofragmentos en condiciones de irradiación de las muestras gaseosas con pulsos láser de 4 ns y 20 ps. Hemos comprobado que la utilización de pulsos de distinta duración es una herramienta de gran ayuda para la comprensión de los mecanismos que dan lugar a las especies excitadas. Empleando esta misma técnica se procedió al estudio de los mecanismos de ionización de la molécula de ciclohexano.

El espectro de absorción de este compuesto en la región $55000 - 95000 \text{ cm}^{-1}$ se presenta en la **Figura III - 24**. Los hidrocarburos saturados como el ciclohexano no presentan estados excitados singlete por debajo de 50000 cm^{-1} [Ro85a]. En particular, el ciclohexano no comienza a absorber hasta aproximadamente 55000 cm^{-1} [Ki83], y en fase gaseosa presenta bandas anchas absorción en torno a 69000 y 84000 cm^{-1} . También se observa una serie de estructuras bien resueltas entre 72000 y 79000 cm^{-1} . La naturaleza de los estados excitados de los alcanos es poco conocida, aunque los datos experimentales muestran la coexistencia de estados de Rydberg y de valencia [Sc81]. Las estructuras resueltas se asignan a transiciones de Rydberg superpuestas sobre bandas anchas de valencia. Trabajos anteriores ([Ra72], [He79]) atribuyen el ensanchamiento de las transiciones de valencia, junto con la ausencia de estructura vibracional en alcanos, a fenómenos de predisociación. La naturaleza de los procesos de descomposición no está aún claramente desentrañada, aunque se ha sugerido que el mecanismo es de conversión interna a niveles altamente excitados del estado fundamental [Li81].

Lipsky y sus colaboradores [Ro73] estudiaron la fluorescencia de hidrocarburos saturados y observaron grandes desplazamientos de Stokes, fenómeno que fue interpretado como indicación de una distorsión considerable de los estados excitados. Además, los rendimientos cuánticos de fluorescencia de los alcanos son muy bajos, lo cual indica que los procesos de desexcitación son predominantemente no radiativos [F182]. En este tipo de moléculas, el canal no radiativo principal es la fragmentación [Sc81], que conduce a la eliminación de H o de H_2 . En ciclohexano, el rendimiento cuántico de este tipo de reacciones es muy elevado, cercano a la unidad, y la eliminación de H_2 domina sobre la de H ([F182], [Li94a], [Sc81]).

Robin y colaboradores [He78] estudiaron los espectros de ionización multifotónicos de varios alcanos cíclicos en la región 358 – 500 nm. Los experimentos con ciclohexano permitieron la identificación de estados de Rydberg en la región del umbral de absorción en ciclohexano, en un experimento de tipo *REMPI* (*Resonance Enhanced Multiphoton Ionization*) 2+1, es decir, ionización trifotónica intensificada por la presencia de una resonancia en el nivel de energía correspondiente a la absorción de dos fotones. Los experimentos de ionización que se van a describir en esta sección se enmarcan asimismo en un esquema *REMPI* 2+1, aunque en este caso en una región de energías superiores, correspondientes a una longitud de onda de 290 nm.

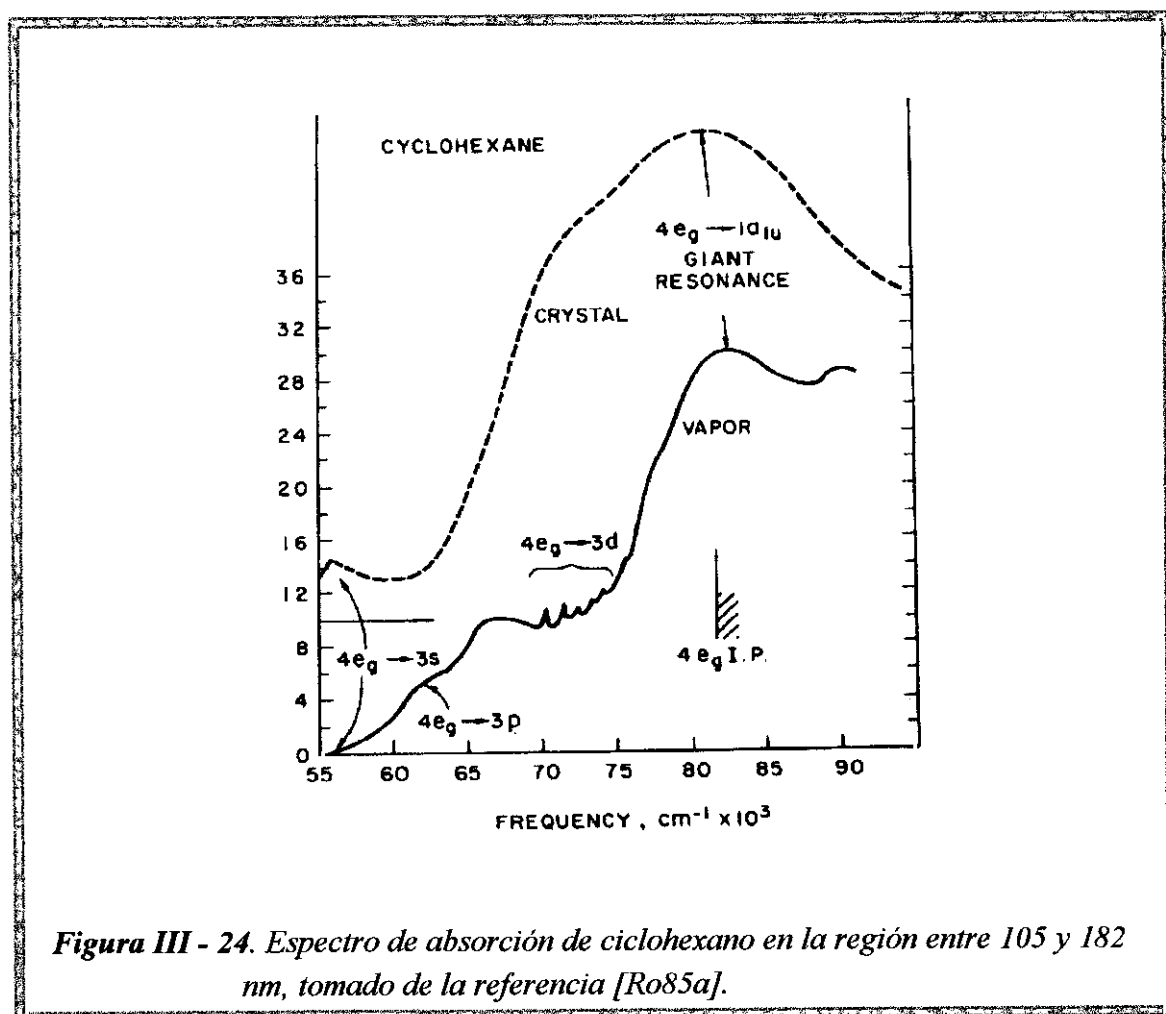


Figura III - 24. Espectro de absorción de ciclohexano en la región entre 105 y 182 nm, tomado de la referencia [Ro85a].

Bajo irradiación con un haz láser como se describe en la sección III.2.1, el segundo armónico de la radiación fundamental, que constituye un haz de 290 nm (34480 cm^{-1}), sólo podría ser absorbido por el ciclohexano en un proceso bifotónico, debido a la ausencia de resonancias intermedias. Sin embargo, a dos fotones nos encontramos en una región de intensa absorción correspondiente a una banda de valencia. La absorción de un fotón más llevaría a la molécula por encima de su primer

potencial de ionización, a niveles de energía de 103500 cm^{-1} desde el estado fundamental. A este respecto nos encontramos en una situación en cierto modo similar a la descrita en la sección anterior para las moléculas de cloroetenilsilano, fenilsilano y cloruro de vinilo. Además, en esta molécula, por lo que se argumentará a continuación, resulta en principio interesante llevar a cabo experimentos de dos colores (o de doble irradiación, término que aparecerá repetidamente en la sección). Una vez excitado el ciclohexano en el estado de valencia a 69000 cm^{-1} , puede disociarse, a través de los procesos antes mencionados, o bien seguir absorbiendo radiación hacia estados de mayor energía. Si producimos una irradiación doble del ciclohexano a 580 nm y a 290 nm , podría darse la absorción de fotones de una u otra longitud de onda. El proceso de absorción de dos colores del tipo $2\omega_{UV} + \omega_{vis}$ llevaría a la molécula a la región de 86200 cm^{-1} , correspondiente, en el espectro de absorción, a una “resonancia gigante”, es decir, una transición con una fuerza de oscilador inusualmente grande (ver **Figura III - 24**).

Las resonancias gigantes (*giant resonances*) constituyen en física molecular una rareza espectroscópica que se ha observado únicamente en unas pocas moléculas de alta simetría. El calificativo de “gigantes” se refiere al hecho de que dominan la sección eficaz a lo largo de una amplia región de energía y agotan la fuerza de oscilador accesible a una capa completa de partículas [Br94]. El término se acuñó inicialmente en física nuclear, donde el fenómeno se atribuyó al movimiento colectivo de una capa de nucleones, aunque más tarde se comprobó que también admitía una descripción en términos de potenciales efectivos para una sola “partícula” (*dressed single particle*).

Para que se produzca una resonancia colectiva es necesario que exista un potencial de confinamiento de corto alcance, de modo que pueda darse un movimiento coherente de los fermiones. Para los electrones de un átomo o molécula, esta situación es inusual, ya que las fuerzas coulombianas son de largo alcance. Sin embargo, en ciertas circunstancias puede ocurrir que el potencial adquiera características de corto alcance, produciendo fenómenos que, por su similitud con los detectados en física nuclear, se han llamado también *resonancias gigantes*.

En moléculas poliatómicas (para un tratamiento más completo ver por ejemplo [Ro85b]) la presencia de este tipo de potenciales que da lugar a resonancias gigantes se relaciona con ciertos tipos de orbitales σ^* en los que las componentes de Rydberg son inmiscibles con los de valencia, una característica que sólo se presenta en moléculas de alta simetría. Esto da lugar a pozos de potencial en regiones cercanas al *core* de la molécula, que actúan como potenciales efectivos de corto alcance. La fuerza de oscilador correspondiente a las transiciones a esos estados se puede hacer en estos casos, por razones de solapamiento espacial, muy intensa. Se han detectado resonancias gigantes en las moléculas de ciclopropano, ciclohexano y hexafluoruro de uranio, así como en *clusters* con estructuras esféricas rígidas, como los fullerenos (C_{60} , C_{70}) [He92].

A continuación se describen los experimentos de fotoionización realizados en la molécula de ciclohexano con láseres de diferente duración de pulso (4 ns y 20 ps). Los resultados, analizados con la ayuda de un modelo cinético equivalente al que se presentó en la sección III.4.3.2, ilustrarán sobre las vías de ionización de la molécula, y sobre el posible papel de la resonancia gigante de ciclohexano en los procesos de ionización. Las conclusiones más relevantes se pueden ver también en la publicación [Ca98b].

III.5.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En las páginas siguientes se presentarán los resultados que se obtuvieron tras la irradiación de la molécula de ciclohexano a 290 nm y 580 nm con pulsos láser de 20 ps y 4 ns. En condiciones de irradiación similares a las utilizadas para los sistemas señalados se realizó una búsqueda de posibles emisiones de fluorescencia entre 400 y 700 nm. No se detectó, en ninguna de las condiciones experimentales, emisión espontánea alguna por encima de los umbrales de detección de nuestro sistema. Este resultado negativo se atribuye a los bajos rendimientos cuánticos de fluorescencia ($\Phi < 10^{-2}$) propios de los alcanos en general [F182].

Los experimentos de ionización de la molécula de ciclohexano se realizaron con el sistema descrito en la sección III.2.5 (pág. 99), que consiste fundamentalmente en una célula de ionización de electrodos planos que recoge en su ánodo la corriente electrónica generada por la ionización de la muestra gaseosa tras la irradiación láser. Se realizaron experimentos de ionización con el haz fundamental a 580, su segundo armónico a 290 nm, o ambos simultáneamente. Se emplearon también lentes de diferente focal (9, 15 y 25 cm) para focalizar el haz láser en el centro de la célula de ionización, con el objetivo de explorar un amplio rango de intensidades en la región focal.

La señal de ionización inducida por pulsos de 580 nm es prácticamente indetectable, incluso cuando se focaliza la luz láser lo más fuertemente posible, con la lente de 9 cm de focal. Sin embargo, los pulsos ultravioleta a 290 nm dan lugar a intensas señales de ionización. La **Figura III - 25** muestra la dependencia de la señal de ionización con la presión de ciclohexano para pulsos de 4 ns y 20 ps. Se observa en todos los casos una primera zona de comportamiento lineal con la presión, seguida de una región de saturación. A pesar de que en estos experimentos la energía para los pulsos de 4 ns es unas seis veces mayor que para los de 20 ps, se puede ver en la figura que la máxima eficiencia de ionización se alcanza con estos últimos.

Las curvas de la **Figura III - 25** permiten obtener de manera cuantitativa la relación entre las señales generadas en distintas condiciones. Se ha realizado para ello

un ajuste por mínimos cuadrados de la señal de ionización frente a la presión de la muestra gaseosa en la región lineal, es decir, para presiones inferiores a la de saturación. El resultado de estos ajustes se muestra en la **Tabla III - 5**, cuya cuarta columna contiene las pendientes de los ajustes. En las mismas condiciones de focalización, el paso a pulsos de 4 ns, con el incremento correspondiente de la energía en un factor 6, produce una reducción de más de un orden de magnitud (un factor de aproximadamente 20) en la señal de ionización total. Por otro lado, la utilización de lentes de focal corta, con el consiguiente incremento de la intensidad luminosa en la región focal, produce mayores señales de ionización, tal como se espera en este tipo de procesos.

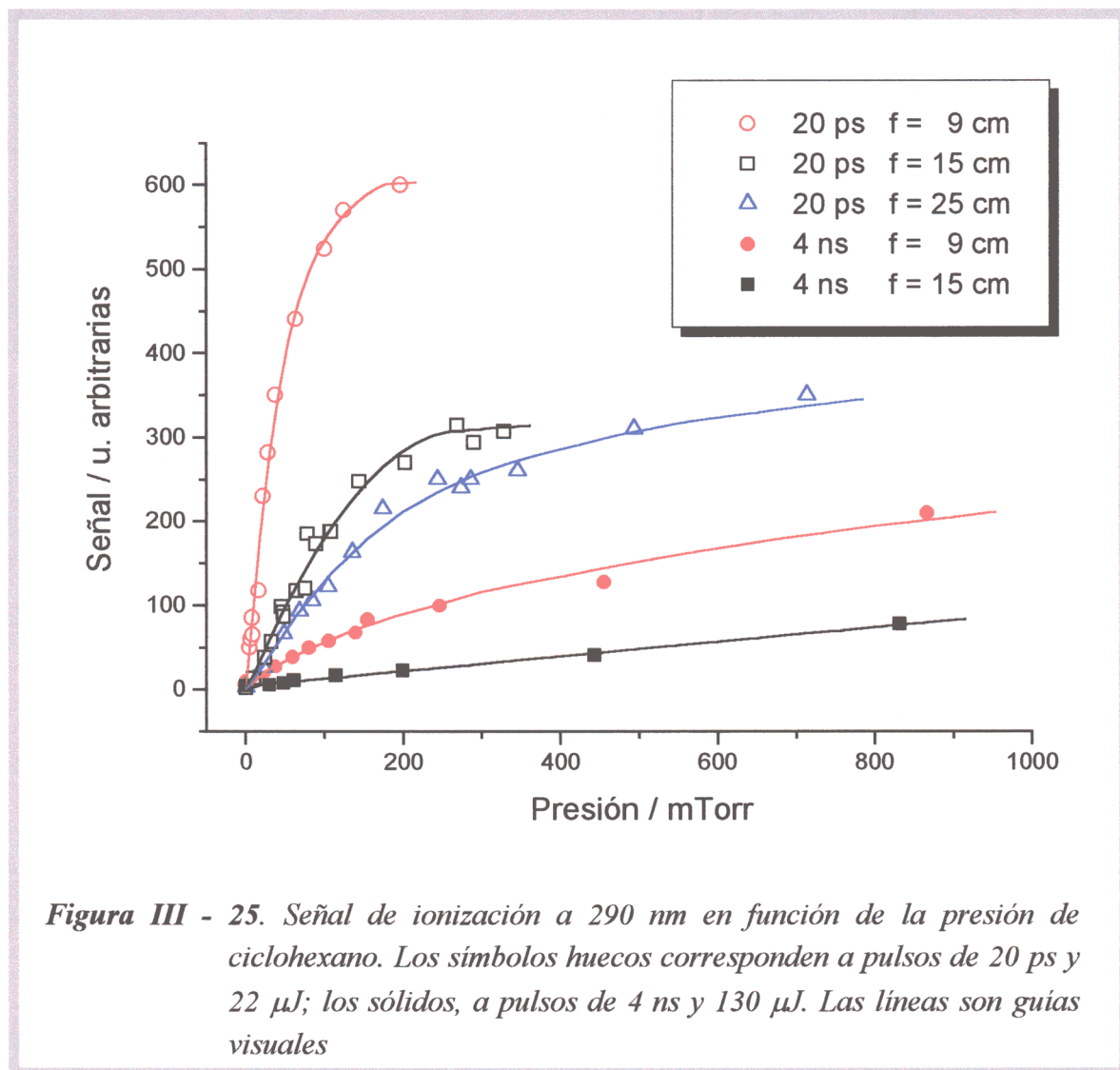


Figura III - 25. Señal de ionización a 290 nm en función de la presión de ciclohexano. Los símbolos huecos corresponden a pulsos de 20 ps y 22 μJ ; los sólidos, a pulsos de 4 ns y 130 μJ . Las líneas son guías visuales

Tabla III - 5. Señales de ionización relativas de ciclohexano en las distintas condiciones de irradiación láser, calculadas como las pendientes de las curvas que se muestran en la **Figura III - 25** en la zona de baja presión.

Duración del pulso	Focal de la lente / cm	Energía por pulso / μJ	Señal de ionización (u.a.) / mTorr
20 ps	9	22	9.5 ± 0.8
20 ps	15	22	1.9 ± 0.2
20 ps	25	22	1.2 ± 0.1
4 ns	9	130	0.45 ± 0.05
4 ns	15	130	0.085 ± 0.008

Se puede obtener más información sobre el proceso de ionización midiendo la dependencia de la señal de ionización en función de la energía del láser de fotólisis. Se discutió con anterioridad (sección II.3.1.4, pág. 38) la utilidad de este tipo de medidas, que indican del orden efectivo de los procesos multifotónicos involucrados.

El primer potencial de ionización del ciclohexano está situado a 9.86 eV (79520 cm^{-1} [CR96]), una energía correspondiente a la absorción de al menos tres fotones de 290 nm. Por lo tanto, la dependencia esperada es como mínimo de orden cúbico. Sin embargo, para ciertas condiciones, como se representa en la **Figura III - 26** para pulsos láser de 20 ps, focalizados con una lente de focal de 9 cm, observamos una dependencia cuadrática, resultado que indica la existencia de un proceso de saturación.

En la **Figura III - 27** se muestra la dependencia de la señal de ionización de ciclohexano con la energía del láser también para pulsos de 20 ps, aunque focalizados con una lente de focal algo más larga, de 15 cm. Tal como se puede ver en la figura, en este régimen de intensidades nos encontramos en una región de transición. Para energías bajas, hasta aproximadamente 7 μJ , observamos una dependencia cúbica, para la que, presumiblemente, no se dan fenómenos de saturación. Sin embargo, a medida que aumentamos la energía comienza a producirse la saturación de uno de los pasos de absorción. En esta región de intensidades, por lo tanto, detectamos el umbral de algún proceso de saturación.

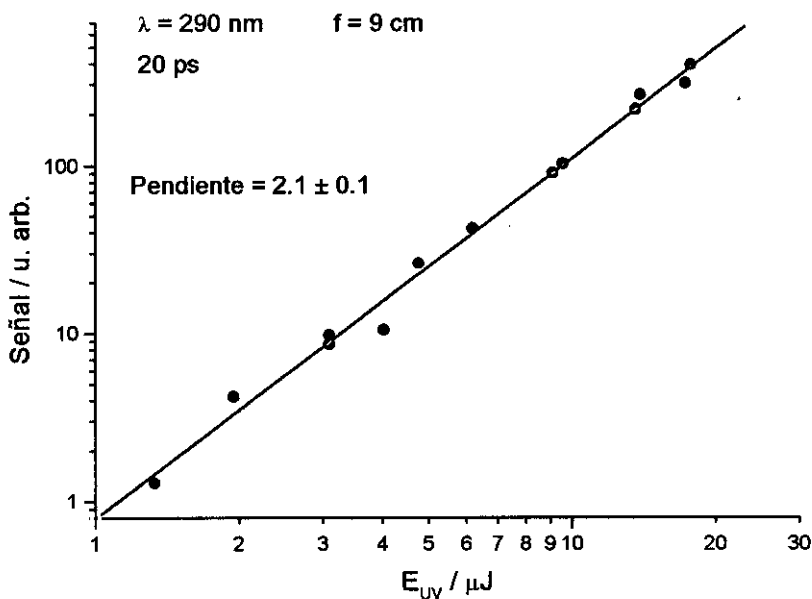


Figura III - 26. Dependencia de la señal de ionización de ciclohexano frente a la energía del láser (290 nm, 20 ps). Focal de la lente: 9 cm. Presión de ciclohexano: 1 Torr.

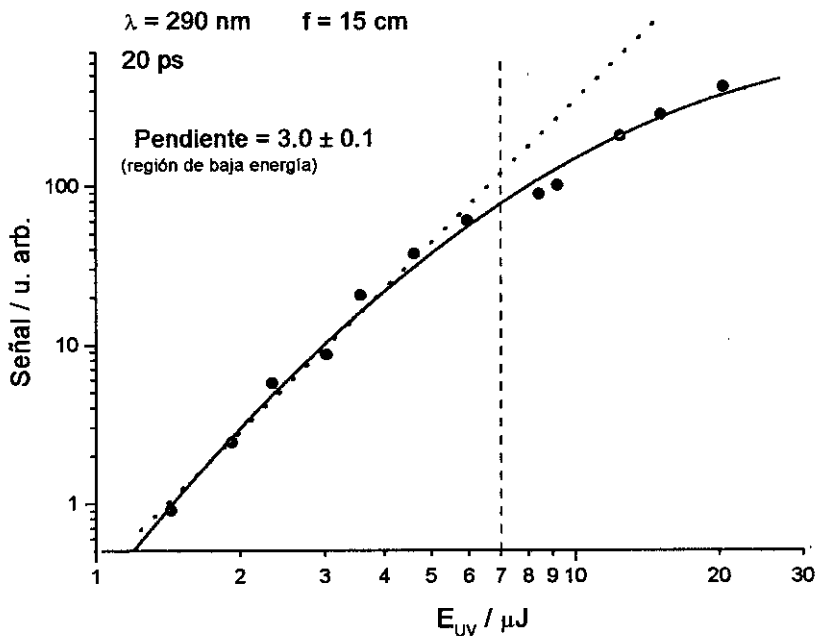


Figura III - 27. Dependencia de la señal de ionización de ciclohexano frente a la energía del láser (290 nm, 20 ps). Focal de la lente: 15 cm. La línea vertical limita la región en la que se ha realizado el ajuste por mínimos cuadrados. Presión de ciclohexano: 1 Torr.

Con pulsos láser más largos, de 4 ns, disponemos de una energía máxima por pulso seis veces mayor que para pulsos de 20 ps. De este modo, para las mismas condiciones de focalización, la fluencia máxima aumenta en este mismo factor. Por tanto, en estas condiciones se cumple con más facilidad la condición de saturación $F \cdot \sigma > 1$. De hecho, cuando la irradiación se realizó con pulsos de 4 ns, el comportamiento observado fue siempre cuadrático independientemente de la lente de focalización.

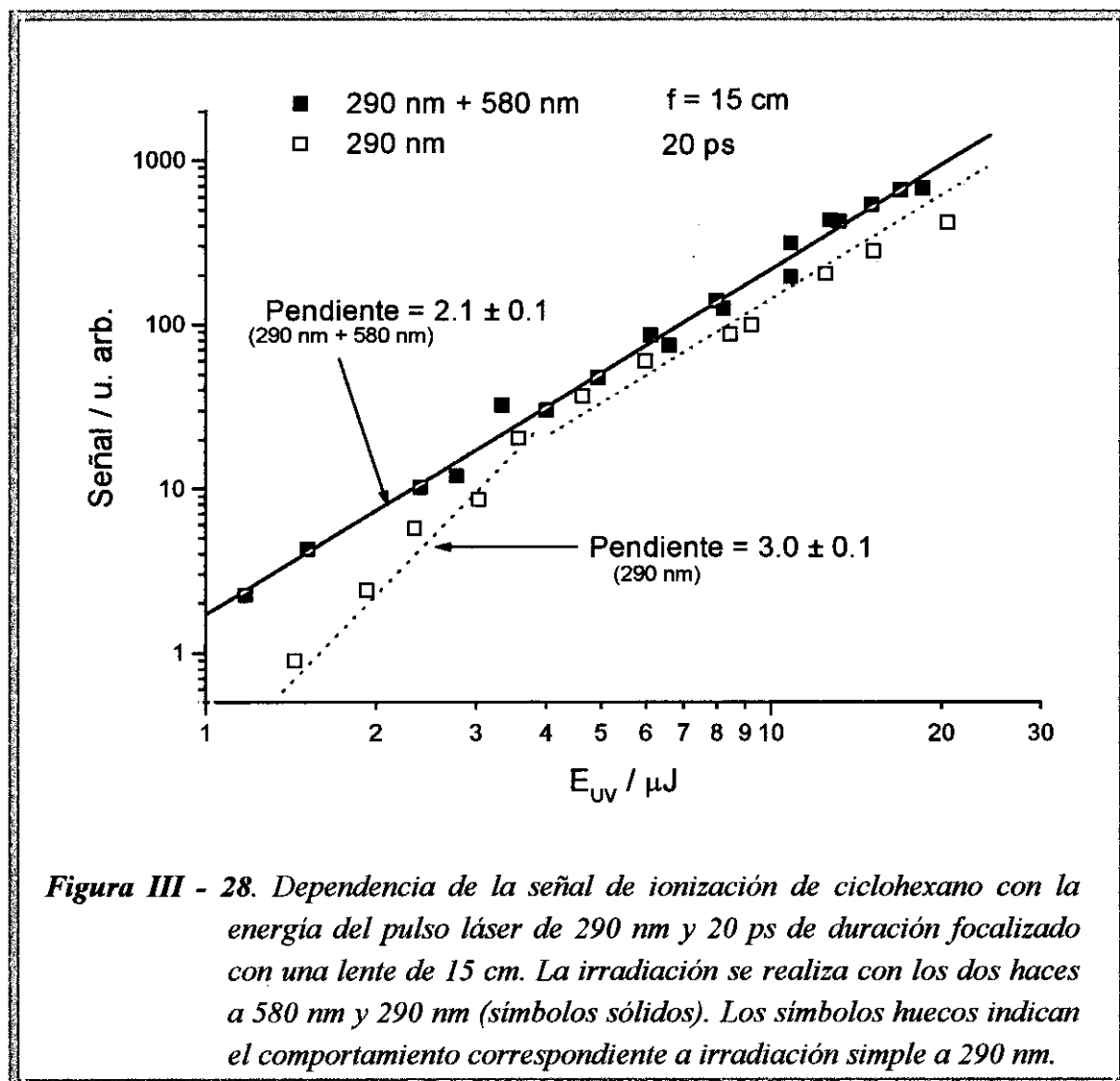
Además de los experimentos descritos, se realizaron también medidas en las que se permitió tanto al haz fundamental a 580 nm como a su segundo armónico a 290 nm, propagarse colinealmente a través de la célula de fluorescencia. En estas condiciones se observó un incremento en la señal no atribuible a la ionización producida únicamente con el haz a 580 nm, que, como se indicó al comienzo de esta sección (pág. 146), resulta prácticamente indetectable.

La **Figura III - 28** muestra el resultado de realizar mediciones de la dependencia de la señal de ionización en función de la energía del haz a 290 nm en condiciones de doble irradiación (290 nm + 580 nm), para pulsos de 20 ps focalizados con una lente de 15 cm. La energía del haz a 290 nm se hace variar en un rango de aproximadamente un orden de magnitud, mientras la energía del haz fundamental, a 580 nm, se mantiene constante. Este efecto puede inducirse fácilmente cambiando la eficiencia de doblado en el cristal de BBO sin modificar las características del haz fundamental.

Para poder realizar una comparación se ha representado en el mismo gráfico el comportamiento de la señal inducida únicamente con el haz de 290 nm. En la figura se puede observar, en primer lugar, el aumento de la señal de ionización para la situación de doble irradiación. Además, en la región de energías bajas ($< 7 \mu\text{J}$), mientras la señal de ionización con irradiación simple presenta una dependencia cúbica con la energía del láser ultravioleta, el comportamiento con irradiación doble cambia, mostrando en este caso una dependencia cuadrática.

Esta disminución en la pendiente aparente, junto con el incremento en la señal al introducir el haz de 580 nm, es una indicación de la participación de un nuevo proceso de ionización, inducido por la presencia simultánea del haz láser fundamental y el doblado en frecuencias. El mecanismo que conduce a la ionización de ciclohexano con irradiación ultravioleta a 290 nm se atribuye, a través de los resultados mostrados hasta aquí, en combinación con argumentos termoquímicos, a procesos que implican la absorción de tres fotones. La introducción del haz fundamental a 580 nm es causante de un nuevo proceso que contribuye a la ionización total y que debe atribuirse a procesos de absorción de dos fotones de 290 nm, seguidos de la absorción de un fotón de 580 nm por la molécula excitada. En la situación que refleja la **Figura III - 28**, en la que el proceso de absorción de tres fotones no presenta saturación, el proceso correspondiente a la absorción de dos

fotones de 290 nm y un fotón de 580 nm, que depende cuadráticamente de la energía del haz ultravioleta, es el responsable de una proporción considerable de la ionización total.



En las condiciones en las que con irradiación simple se observa la saturación total de un paso de absorción (ver, por ejemplo la **Figura III - 26**), la doble irradiación a 580 y 290 nm no produce una disminución del orden aparente del proceso respecto a lo que se observa con irradiación simple. Por tanto, en las medidas realizadas con lentes de focal corta, así como las correspondientes a pulsos láser de nanosegundos, la introducción del haz a 580 nm causa un aumento en la señal total de ionización, pero no es posible observar un cambio en la pendiente efectiva.

III.5.3. MODELO CINÉTICO Y DISCUSIÓN

De manera análoga a cuanto se describió en el caso de la disociación de la molécula de cetena en la sección III.4.3.2 (pág. 131 y ss.), hemos desarrollado un modelo

de ecuaciones cinéticas, con el objeto de obtener información sobre las vías de ionización y fragmentación que sigue la molécula de ciclohexano en los diferentes regímenes temporales de pulso láser.

III.5.3.1. SISTEMA DE ECUACIONES

El esquema utilizado es el que se representa en la **Figura III - 29**. La figura representa el caso general en el que la ionización del ciclohexano se produce por acción simultánea de los haces láser a 580 nm y 290 nm.

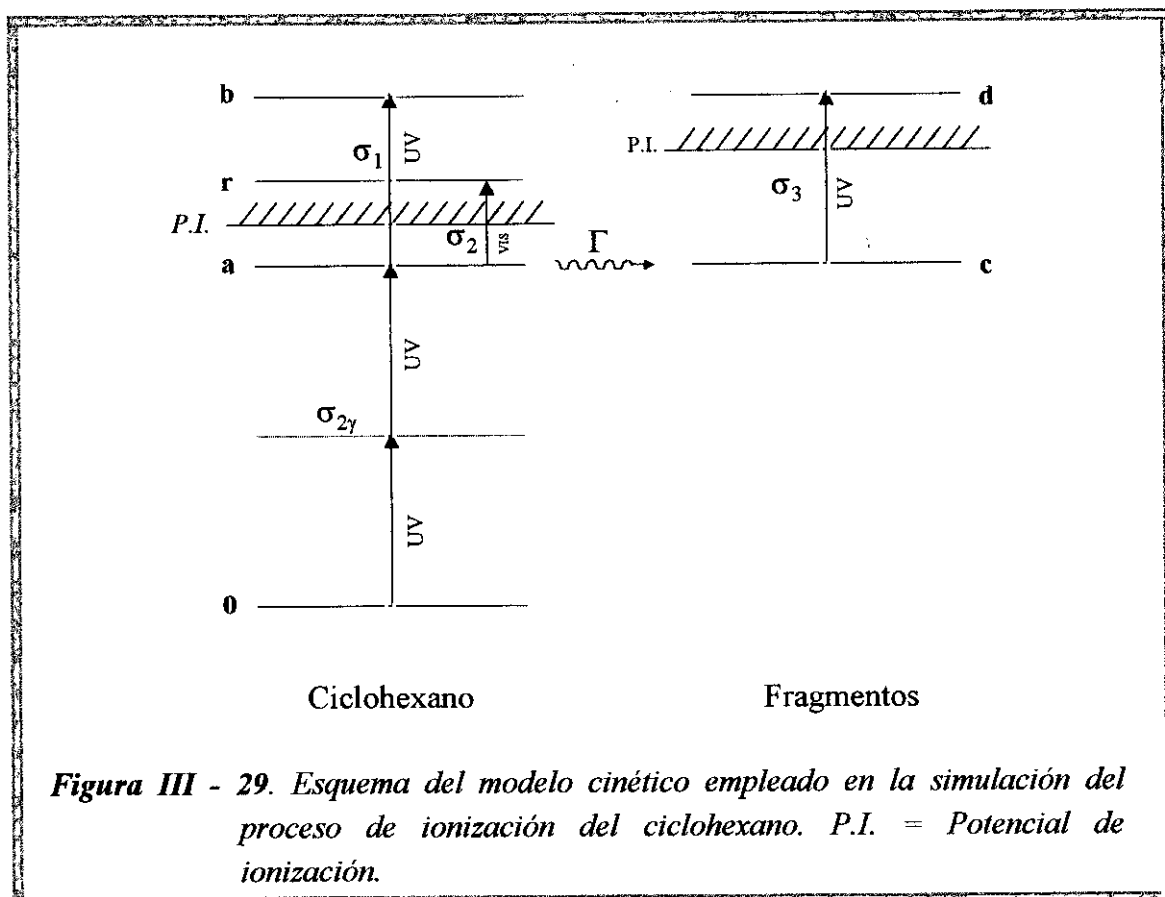


Figura III - 29. Esquema del modelo cinético empleado en la simulación del proceso de ionización del ciclohexano. P.I. = Potencial de ionización.

Como ya se ha dicho anteriormente, a 290 nm el proceso de absorción inicial de dos fotones no posee resonancias intermedias [Ro85a]. Este proceso puebla un estado de valencia del ciclohexano etiquetado en la **Figura III - 29** como a. No hemos considerado relevante la contribución a la población de este estado derivada de la absorción de cuatro fotones a 580 nm, ya que la señal de ionización correspondiente a la irradiación con un solo color a 580 nm es apenas detectable. A partir de este estado se establece una competición entre la posible absorción de más fotones, bien de 290 o de 580 nm, poblando así los estados b o r, respectivamente, y la disociación. La absorción desde el estado a de un fotón ultravioleta o visible situaría a la molécula por encima de su límite de ionización.

Consideremos ahora la vía alternativa de la disociación. La velocidad de fragmentación del ciclohexano en el nivel de energía *a* es del orden de 10^8 - 10^9 s⁻¹ ([F189], [Li94a]). Al conjunto de estados de los fragmentos que pueden seguir absorbiendo radiación hasta ionizarse, y contribuir así a la señal total detectada, los etiquetamos con la letra *c*. Los estudios realizados sobre fragmentación del ciclohexano ([Sc81], [Li94a]) indican que el camino de fragmentación más probable conduce a ciclohexeno (C₆H₁₀) más hidrógeno molecular.

De este modo, consideraremos que la población total que contribuyen a la señal de ionización es la suma de las poblaciones de los niveles *b* y *d*, a los que hay que añadir el nivel *r* en el caso de la irradiación de dos colores.

El sistema de ecuaciones correspondiente al esquema representado en la **Figura III - 29** es el siguiente:

$$\begin{aligned}
 \frac{dN_0}{dt} &= -I_{UV}^2 \sigma_{2\gamma} N_0 \\
 \frac{dN_a}{dt} &= I_{UV}^2 \sigma_{2\gamma} N_0 - [I_{UV} \sigma_1 + \beta I_{vis} \sigma_2 + \Gamma] N_a \\
 \frac{dN_b}{dt} &= I_{UV} \sigma_1 N_a \\
 \frac{dN_r}{dt} &= \beta I_{vis} \sigma_2 N_a \\
 \frac{dN_c}{dt} &= \Gamma N_a - I_{UV} \sigma_3 N_c \\
 \frac{dN_d}{dt} &= I_{UV} \sigma_3 N_c
 \end{aligned}
 \tag{39}$$

donde N_i representa la población del nivel *i*, I_{UV} y I_{vis} representan las intensidades de los haces ultravioleta y visible, respectivamente, y σ_i representan las secciones eficaces de absorción. El parámetro β se introduce como indicador de la presencia o ausencia del haz de 580 nm (toma el valor 1 en caso de doble irradiación, y 0 en la situación de irradiación simple).

Se trata de un sistema de ecuaciones similar al planteado para el caso de la cetena (sección III.4.3, pág. 128), en el que, para el proceso de absorción inicial, sin resonancias intermedias, el factor $I\sigma$ debe ser sustituido por $I^2 \sigma_{2\gamma}$ [Sp70], donde $\sigma_{2\gamma}$ es la sección eficaz de absorción de dos fotones, medida en cm⁴·s. Los valores típicos para una sección eficaz de dos fotones se sitúan en el rango 10^{-54} - 10^{-48} cm⁴·s [Sp70].

Para una intensidad independiente del tiempo, el sistema de ecuaciones posee una solución analítica que proporciona el valor de las poblaciones de los distintos estados

involucrados en función del tiempo. En particular, dispondremos de expresiones para la suma de las poblaciones de los niveles **b**, **d** y **r**, es decir, la variable que en el modelo simula la señal total de ionización. En este estudio podemos suponer que la intensidad del haz láser no depende del tiempo, suposición que justifica la no inclusión de una ecuación extra que diera cuenta de esta variación. El motivo es la baja probabilidad de los procesos multifotónicos involucrados en la ionización. Experimentalmente se ha comprobado que la energía del haz luminoso que atraviesa la célula no sufre variaciones detectables al introducir en ella la muestra gaseosa de ciclohexano, lo cual justifica no considerar variaciones en la intensidad.

III.5.3.2. DESCRIPCIÓN ESPACIO-TEMPORAL DEL PULSO LÁSER

En cuanto al desarrollo temporal del pulso láser hemos supuesto una función ventana (*top-hat*), en la que la intensidad se mantiene constante durante un tiempo equivalente a la anchura temporal a media altura de los pulsos experimentales, al igual que en el caso de la cetena, en la sección anterior (pág. 134). Como comprobación de la validez de esta aproximación, se desarrolló un programa de aplicación del modelo en el que se supone una estructura temporal del haz con forma gaussiana de la misma anchura e integral total, no encontrándose divergencias relevantes con el modelo escogido.

En el modelo cinético utilizado para el tratamiento de los datos correspondientes a la molécula de cetena (sección III.4.3.2), se consideró como magnitud de la intensidad luminosa el valor que ésta alcanza en la región focal de la lente. Esta aproximación está justificada por el hecho de que para las condiciones utilizadas en aquellos experimentos, el tamaño de la región en torno a la zona focal desde la que recogemos emisiones fluorescentes es menor que la profundidad de foco del haz utilizado.

En el caso de las medidas de ionización, en que se recoge una señal electrónica a lo largo de placas extensas (6 cm), la situación es muy distinta, y nos vemos forzados a estudiar los procesos de ionización a lo largo de la propagación de los pulsos láser. Para ello debemos utilizar una descripción de la propagación de éstos, y en nuestro caso hemos utilizado las ecuaciones correspondientes a haces gaussianos que se propagan libremente a partir de la lente focalizadora. Representamos la situación gráficamente en la **Figura III - 30**. El radio del pulso viene dado por la expresión

$$W(z) = W_0 \left[1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad [40]$$

donde z_0 es el parámetro confocal, y W_0 , la cintura del pulso, relacionados por

$$W_0 = \left(\frac{\lambda z_0}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad [41]$$

Utilizando las relaciones habituales, podemos escribir el radio del pulso en función de magnitudes fácilmente medibles, como

$$W(z) = \frac{f\lambda}{\pi W_i} \left[1 + \left(\frac{z}{\frac{\lambda f^2}{\pi W_i^2}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad [42]$$

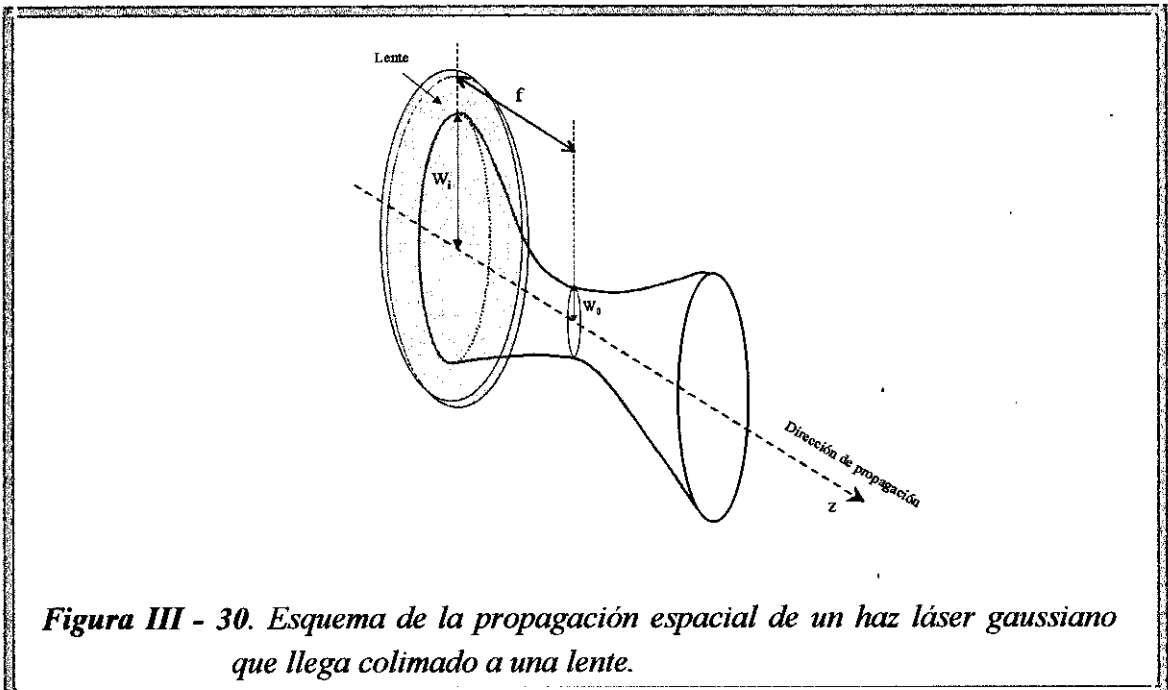


Figura III - 30. Esquema de la propagación espacial de un haz láser gaussiano que llega colimado a una lente.

Por simplicidad, hemos supuesto que la intensidad del haz está espacialmente concentrada en el círculo delimitado por $W(z)$, y que no presenta estructura en el plano perpendicular a la dirección de propagación: en el interior de un círculo de radio $W(z)$, la intensidad modelada es, por tanto, uniforme, y su única variación se produce a lo largo del eje z .

Para computar la señal simulada por el modelo para unas determinadas condiciones de presión de ciclohexano, energía, focalización y tipo de experimento (uno o dos colores), la zona entre placas es dividida en un cierto número de intervalos (típicamente, entre 1000 y 2000). En cada intervalo, se calcula la intensidad del haz láser a través de la expresión [42], así como el número de moléculas que existen en el volumen considerado, y que son, por tanto, susceptibles de excitación. Se resuelve el sistema de ecuaciones para la rodaja*

* Con la palabra 'rodaja' hacemos referencia al volumen elemental cilíndrico empleado para la integración.

considerada, almacenando la población total en estados sobre el potencial de ionización. De este modo recorreremos el pulso a lo largo de su dirección de propagación, sumando al final las poblaciones parciales de cada rodaja para obtener las poblaciones totales.

Supondremos que los iones detectados son los que se forman en la zona entre placas de la cámara de ionización. Esta suposición queda plenamente justificada al representar la densidad de iones simulada en función de la variable de propagación del haz x . Para todas las lentes utilizadas la práctica totalidad de los iones procede de una zona relativamente pequeña en torno al punto focal de la lente. Es razonable que éste sea el caso, ya que se trata de procesos multifotónicos cuya probabilidad aumenta muy abruptamente con la intensidad del láser, que sólo alcanza valores elevados en la zona focal.

Para los experimentos de dos colores, 580 nm y 290 nm, hemos tenido en cuenta el hecho de que cada uno de ellos presenta un comportamiento espacial diferente, al no ser acromática la lente focalizadora.

III.5.3.3. RESULTADOS DEL MODELO CINÉTICO

La aplicación del modelo cinético a los procesos de ionización posee como objetivo fundamental la determinación de la importancia relativa de los procesos de absorción de tipo $3\omega_{UV}$, correspondientes a la absorción de tres fotones del láser de 290 nm, y los de tipo $2\omega_{UV} + \omega_{vis}$, es decir, procesos de dos colores en los que el ciclohexano, excitado a un nivel intermedio tras la absorción de dos fotones de 290 nm, absorbe posteriormente un fotón de la radiación visible a 580 nm hasta ionizarse. El nivel de energía correspondiente a $2\omega_{UV} + \omega_{vis}$ coincide con el correspondiente a la resonancia gigante de esta molécula, mientras que tres fotones de 290 nm no serían resonantes con esta estructura. Resulta de interés determinar si la presencia de esta resonancia gigante puede ejercer una influencia apreciable sobre los procesos de ionización multifotónicos en la molécula de ciclohexano.

En una primera fase del estudio se aplicó el modelo cinético a la descripción de los procesos de ionización que sufre el ciclohexano irradiado únicamente con luz ultravioleta. Esto equivale a dar el valor de 0 al parámetro β indicado en las ecuaciones diferenciales [39] (pág. 153). La aplicación del modelo a los resultados de ionización correspondientes proporciona estimaciones de las secciones eficaces de absorción involucradas, en particular $\sigma_{2\gamma}$ y σ_1 . Una vez disponemos de los valores estimados de estas constantes, volvemos a realizar simulaciones con el modelo cinético probando con distintos valores para σ_2 , es decir, la sección eficaz de absorción de luz visible en un proceso $2\omega_{UV} + \omega_{vis}$, hasta obtener resultados compatibles con los experimentales. Esta última fase de la aplicación del modelo proporciona estimaciones de esta última sección

eficaz, y por ende, de la importancia que tiene este fenómeno de dos colores frente al proceso $3\omega_{UV}$.

Los resultados experimentales obtenidos con irradiación única a 290 nm contienen fundamentalmente información de tres tipos: valores absolutos de las señales de ionización, dependencia de las señales de la duración temporal del pulso láser, y comportamiento frente a las variaciones de energía en el pulso. A continuación se analiza la información que aportan estos resultados.

Para la región de presiones bajas (ver **Figura III - 25**), en la que las señales de ionización dependen linealmente de la presión de ciclohexano introducida en la célula, disponemos de medidas que proporcionan los valores absolutos de las señales de ionización, que podemos relacionar linealmente con la corriente electrónica generada en el ánodo. Debido a que la célula de ionización está diseñada para realizar una colección completa de electrones, a través de la caracterización del circuito que trata esta corriente (ver sección III.2.5) podemos estimar en términos absolutos el número de iones formados en la región entre placas, utilizando la relación

$$V(mV) \cong 5 \cdot 10^{-5} \cdot N_{\text{iones}} \quad [43]$$

Asimismo, dado un conjunto de valores para las secciones eficaces involucradas, el modelo proporcionará el valor de la población total por encima del potencial de ionización, también en términos absolutos, si para cada 'rodaja' del haz láser (ver sección III.5.3.2) consideramos que el número de moléculas es el que corresponde a su volumen para la presión estudiada. Hemos realizado este estudio en principio únicamente para pulsos cortos, ya que en este caso podemos estar seguros de que los procesos de ionización que cursan con una disociación previa tienen una importancia despreciable (la competición entre el proceso de absorción y el de disociación al nivel de $2\omega_{UV}$ resulta claramente favorable al primero), lo cual facilita el análisis, limitándolo a la vía molecular. El estudio proporciona una ligadura entre los valores de $\sigma_{2\gamma}$ y σ_1 , de modo que a valores pequeños de $\sigma_{2\gamma}$ ($\approx 10^{-53}$ cm⁴·s) deberían corresponderle valores elevados de σ_1 ($\approx 10^{-16}$ cm²), y *viceversa*.

Respecto a la dependencia de las señales con la duración del pulso, la **Tabla III - 5** muestra los valores de las señales de ionización en distintas condiciones. Se puede comprobar a partir de los datos allí tabulados que, independientemente de la lente utilizada, las señales obtenidas con pulsos de 20 ps son aproximadamente 20 veces superiores a las que se detectan con pulsos de 4 ns, a pesar de las mayores energías por pulso de las que se dispone con estos últimos. El análisis de este comportamiento a través del modelo cinético establece unas cotas para los valores de $\sigma_{2\gamma}$ y de σ_1 . En particular, para reproducir un valor tan elevado como 20 para el cociente entre señales,

se requieren valores pequeños de la sección eficaz de absorción de dos fotones de 290 nm ($\sigma_{2\gamma} \leq 10^{-51} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}$) y en cambio valores elevados de σ_1 ($\sigma_1 \geq 10^{-18} \text{ cm}^2$). Estas restricciones obedecen a las condiciones de saturación de los procesos. Para que el modelo cinético reproduzca el resultado experimental, es necesario, por un lado, que no exista ningún tipo de saturación en la primera absorción bifotónica, y en cambio que se produzca un cierto grado de saturación en el último proceso de absorción.

En cuanto a las dependencias con la energía del láser, la **Figura III - 26** y la **Figura III - 27** muestran los comportamientos observados, variables entre cuadrático y cúbico para las diferentes focalizaciones e intensidades empleadas. Incluyendo una rutina de cálculo de mínimos cuadrados al programa que aplica el modelo cinético, hemos obtenido el resultado de que el primer paso de absorción, en el que el ciclohexano absorbe dos fotones, no puede ser el responsable de las saturaciones observadas, ya que sería necesario que $\sigma_{2\gamma}$ alcanzara valores muy grandes (e incompatibles con las restricciones debidas a los resultados experimentales mencionados en párrafos anteriores) para que se produjera una saturación. El que en ciertas condiciones observemos dependencias cuadráticas en procesos trifotónicos es debido, por tanto, a valores elevados de la sección eficaz de absorción del último fotón, σ_1 . La aplicación del modelo indica que si se diera la condición $\sigma_1 \geq 10^{-17} \text{ cm}^2$ observaríamos una saturación total de un paso para todas las condiciones experimentales. Valores de σ_1 en la región $10^{-18} - 10^{-19} \text{ cm}^2$ proporcionan resultados compatibles con las dependencias registradas.

La aplicación de la condición de saturación del proceso ($F \cdot \sigma > 1$) en la región focal del haz láser conduce al resultado de que un valor de $\sigma_1 = 10^{-20} \text{ cm}^2$ bastaría para saturar la transición, en contraste con los valores que hemos obtenido aplicando el modelo cinético. La explicación de esta divergencia se encuentra en el hecho de que el modelo cinético estudia el proceso a lo largo de la propagación del haz láser, y por tanto para valores de la intensidad láser fuertemente variables. Aunque en la región focal, con elevadas intensidades, el proceso es fácilmente saturable, no lo es tanto en regiones alejadas del foco, de modo que el modelo proporciona el comportamiento global. Las medidas realizadas corresponden a un comportamiento 'promedio' de lo que sucede a lo largo de la región entre placas.

En resumen, el conjunto de datos experimentales recogidos con irradiación simple a 290 nm permiten estimar el orden de magnitud de las secciones eficaces involucradas en el proceso, con el resultado $\sigma_{2\gamma} \approx 10^{-51} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}$, y $\sigma_1 \approx 10^{-18} \text{ cm}^2$.

El valor de 10^{-18} cm^2 para σ_1 implica que una vez alcanzado el estado excitado a dos fotones del ciclohexano, el proceso de absorción de otro fotón más que produzca la ionización por la vía molecular será dominante sobre el proceso de disociación, que

como hemos indicado, transcurriría con una constante de $\Gamma \approx 10^8 - 10^9 \text{ s}^{-1}$. Las intensidades utilizadas en la región focal son $I_{4 \text{ ns}} \approx 6 \cdot 10^{28} \text{ fotones} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, y $I_{20 \text{ ps}} \approx 6 \cdot 10^{30} \text{ fotones} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Por tanto, $I_{4 \text{ ns}} \cdot \sigma_1 \approx 6 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} > \Gamma$. Nuestros resultados, por tanto, son indicativos de que la señal de ionización detectada procede fundamentalmente de iones de la molécula madre y no de iones de fragmentos. Resultaría de interés, como extensión de estos experimentos, comprobar la validez de estos resultados utilizando técnicas de espectrometría de masas.

Introducción en la simulación del pulso a 580 nm

Una vez estimados los valores de la secciones eficaces de los procesos de absorción de radiación de 290 nm, extenderemos la aplicación del modelo a la situación de irradiación doble (290 nm + 580 nm). Esto corresponde a considerar $\beta=1$ en el sistema de ecuaciones [39] (ver pág. 153).

Hemos supuesto que ambos haces llegan con las mismas características espaciales a la lente de focalización, pero sin embargo, se ha tenido en cuenta el hecho de que la lente no es acromática, ya que presenta un índice de difracción considerablemente diferente a 290 y 580 nm. Debido a este efecto, la región focal de ambos haces queda desplazada a lo largo del eje de propagación.

Fundamentalmente, el parámetro en el que estamos interesados es σ_2 , es decir, la sección eficaz de absorción de la molécula de ciclohexano de un fotón de 580 nm que la sitúe en la región de $\sim 84000 \text{ cm}^{-1}$, la región en la que se ha observado una resonancia gigante.

Los resultados experimentales referentes a la introducción del haz de 580 nm son los que se presentaron en la **Figura III - 28**. El haz visible produce un incremento en la señal total detectada, junto con una disminución en la pendiente correspondiente a la dependencia de las señales respecto a la energía del haz de 290 nm. Hemos utilizado el modelo cinético para simular este tipo de resultados. Una de estas simulaciones se presenta en la **Figura III - 31**. Se trata de la correspondiente a pulsos láser de 20 ps focalizados con una lente de 15 cm, que debemos relacionar con los resultados experimentales que se muestran en la **Figura III - 28**. Observamos en el gráfico de la simulación que para reproducir comportamientos similares a los detectados, en cuanto a la reducción de la pendiente y el incremento total de la señal, la sección eficaz σ_2 debería tomar valores en la región $\approx 10^{-17} - 10^{-18} \text{ cm}^2$, similares a σ_1 . Aunque parece, por tanto, que la resonancia gigante no juega un papel claro en el proceso de ionización $2\omega_{UV} + \omega_{vis}$, el análisis de los datos experimentales no permite excluir por completo esta posibilidad, ya que un valor de σ_2 un orden de magnitud mayor que σ_1 , resultado no incompatible con nuestros datos, sería el reflejo de una transición con una fuerza de

oscilador muy alta, de la que la resonancia gigante fuera responsable. Sería necesario extender los experimentos de dos colores en condiciones de sintonizabilidad del haz láser en el visible para profundizar en la comprensión del fenómeno y asegurar la participación o no de la resonancia gigante.

Las indicaciones de que en este tipo de experimentos *REMPI* 2+1 no se detecte la resonancia gigante que aparece en los espectros de absorción sugieren que el estado intermedio a dos fotones de 290 nm, de fuerte carácter disociativo, destruye la correlación entre el estado fundamental y el estado de valencia correspondiente a esta resonancia, impidiendo de este modo la observación de fenómenos relacionados con su presencia.

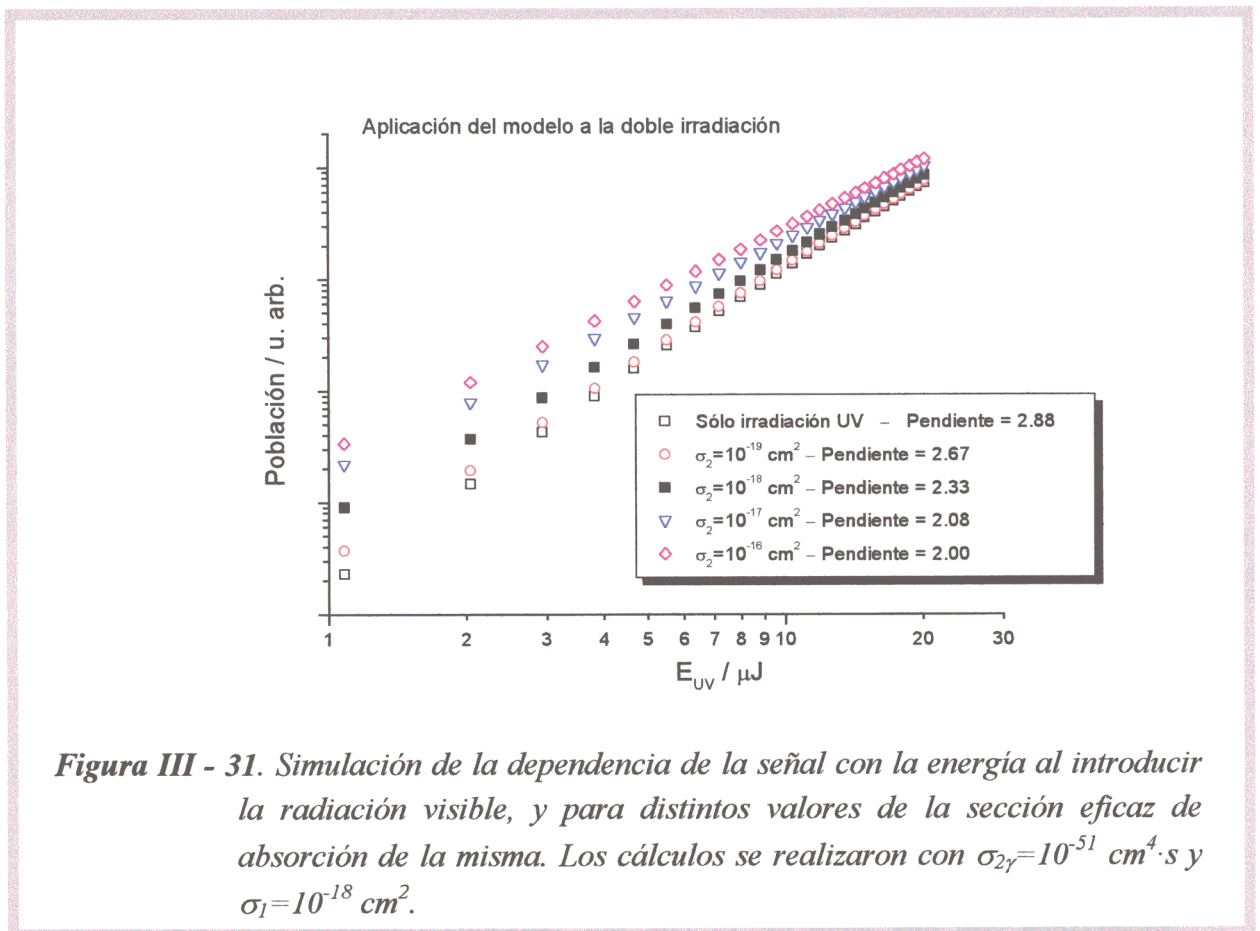


Figura III - 31. Simulación de la dependencia de la señal con la energía al introducir la radiación visible, y para distintos valores de la sección eficaz de absorción de la misma. Los cálculos se realizaron con $\sigma_{2\gamma} = 10^{-51} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}$ y $\sigma_1 = 10^{-18} \text{ cm}^2$.

CAPÍTULO IV

Generación de armónicos elevados en moléculas orgánicas

IV.1. Introducción

En los capítulos precedentes de esta Memoria se han descrito procesos de fotodisociación y ionización molecular inducidos por pulsos láser con intensidades que no superan $10^{12} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. A intensidades superiores, tal como se indica en el capítulo I (pág. 10), el campo eléctrico de la onda luminosa se puede hacer comparable a los campos eléctricos intramoleculares, abriendo paso a fenómenos nuevos en la interacción radiación-materia.

La aparición de sistemas láser capaces de producir pulsos ultracortos ($< 1 \text{ ps}$), junto con energías por pulso de decenas de mJ, ha permitido comenzar la exploración de estos fenómenos. La mayor parte del trabajo experimental realizado hasta el momento en este campo se ha concentrado en sistemas atómicos, para los que se estudian fenómenos como la ionización por encima del umbral (*ATI*) o la ionización múltiple. También es posible que la energía absorbida por el átomo sea transferida de nuevo al campo electromagnético en la forma de fotones de elevada energía, $Nh\nu$, donde $h\nu$ es la energía de los fotones del campo incidente. Este fenómeno recibe el nombre de *generación de armónicos elevados*, o *HHG (High Harmonic Generation)*, cuando la energía del fotón del campo generado excede el potencial de ionización de la especie en estudio.

La generación de armónicos elevados ha sido estudiada preferentemente en gases nobles, aunque ocurre en gran variedad de sistemas. Aunque las eficiencias de conversión son bajas, la generación de armónicos produce radiación de muy corta longitud de onda con una brillantez espectral considerablemente mayor que la que se puede obtener con fuentes de tipo sincrotrón. Los pulsos generados son además ultracortos, de baja divergencia, y sintonizables, en la medida en que lo sea la radiación incidente.

Tradicionalmente, en el estudio de las interacciones de la materia con campos láser ultraintensos se ha considerado la presencia de dos regímenes diferenciados: régimen multifotónico y régimen de ionización de campo. En el primero, el proceso se puede describir con teoría de perturbaciones, mientras que en el segundo se rompe el régimen perturbativo, y se recurre entonces a descripciones basadas en la ionización por efecto túnel o por supresión de la barrera coulombiana. La separación cuantitativa entre estos dos efectos se realiza a través del *parámetro de Keldysh*, γ , definido como

$$\gamma = \left(\frac{E_i}{2U_p} \right) \quad [44]$$

donde E_i es el potencial de ionización de la especie, y U_p , la energía ponderomotiva del láser, definida como la energía cinética promedio de un electrón libre oscilante con el campo láser, es decir,

$$U_p = \frac{1}{m_e} \left(\frac{e E_0}{2\omega} \right)^2 \quad [45]$$

siendo m_e la masa del electrón; e , la carga del electrón; E_0 , la amplitud del campo láser, y ω , la frecuencia del campo láser.

En unidades habituales, la energía ponderomotiva se puede escribir como

$$U_p (eV) = 9.33 \cdot 10^{-14} \cdot I (W \cdot cm^{-2}) \cdot \lambda^2 (\mu m) \quad [46]$$

El régimen multifotónico se corresponde con valores del parámetro de Keldysh superiores a la unidad ($\gamma > 1$), mientras que en régimen de ionización de campo, toma valores inferiores ($\gamma < 1$). Típicamente, y éste es el caso en los experimentos aquí descritos, los experimentos de generación de armónicos tienen lugar en el régimen de ionización de campo. En este régimen, la descripción teórica del proceso, para sistemas atómicos, ha sido abordada con éxito con modelos que tratan los campos electromagnéticos clásicamente [Wa94]. Según esta descripción, al producirse una ionización de campo, el electrón aparece en las proximidades del ion con energía cinética nula. A partir de entonces, y en condiciones de campos intensos, en las que el campo electromagnético puede ser tratado clásicamente, el electrón sigue trayectorias clásicas. Si vuelve a ser atrapado por el ion, puede producirse la emisión de un fotón de frecuencia múltiplo de la frecuencia de la radiación.

Los estudios de Liang y colaboradores ([Li94b], [Li97]) analizan la dependencia de la generación de armónicos en gases atómicos y diatómicos de tres parámetros de los sistemas: potencial de ionización, masa y polarizabilidad, encontrando que los dos primeros no son parámetros de gran relevancia, mientras que la generación de armónicos es altamente sensible a la polarizabilidad de la especie. Como ya se ha dicho, la mayor parte del trabajo experimental se ha realizado con gases nobles, además de algunos trabajos en sistemas diatómicos, mientras que las moléculas orgánicas, unas especies en principio atractivas para la generación de armónicos, debido a las altas susceptibilidades (y por tanto, polarizabilidades) de muchas de ellas, han recibido hasta la fecha escasa atención [Fr95a].

En particular resulta de interés conocer el efecto que sobre la generación de armónicos juegan características como la presencia de electrones π deslocalizados. En

procesos no lineales más convencionales, como la mezcla de cuatro ondas para la generación de radiación en el ultravioleta de vacío, se han logrado buenas eficiencias de conversión para moléculas que poseen esta característica (benceno, antraceno,...) [Al93], lo cual convierte a estos sistemas en candidatos prometedores para la generación de armónicos. Más incierto es el efecto de las resonancias moleculares sobre las características de la generación.

A continuación se presentan los resultados de un experimento de generación de armónicos en las moléculas de benceno y ciclohexano. Se trata de moléculas orgánicas de masa, composición y potencial de ionización similar cuya eficiencia de generación de armónicos examinaremos, en relación con la del gas Xe, en regiones de intensidad en la región $10^{14} - 10^{15} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. El benceno posee electrones π deslocalizados, mientras que en ciclohexano los electrones están asociados a enlaces moleculares determinados. Además, esta segunda molécula posee la rareza espectroscópica de una resonancia gigante, ya comentada en el capítulo anterior, y resulta de interés estudiar la posible influencia que esta característica pueda tener sobre el proceso de la generación de armónicos.

Los experimentos que se describen a continuación se realizaron en el *Blackett Laboratory*, del *Imperial College of Science, Technology and Medicine*, en Londres.

IV.2. Sistema experimental

IV.2.1. SISTEMAS LÁSER

El sistema láser aparece descrito con detalle en [Fr96], de modo que aquí únicamente se mencionarán de forma resumida sus características.

El esquema utilizado aparece representado en la **Figura IV - 1**. El oscilador consiste en una cavidad con un cristal de Ti:zafiro que funciona en régimen de anclado de modos (*mode-locking*), bombeado por un láser de ion de Ar. La salida del oscilador es un tren de pulsos a 82 MHz de aproximadamente 100 fs de duración, longitud de onda de 780 nm y anchura espectral de 10 nm. La energía del haz procedente del oscilador es de 2 nJ por pulso.

Las siguientes etapas, hasta obtener el haz láser definitivo, cumplen la función de amplificar la energía del pulso, manteniendo en lo posible su duración. Los pulsos láser de duración tan corta como los que se utilizan en estos experimentos presentan dificultades para su amplificación con métodos convencionales, tales como los descritos anteriormente en esta Memoria (secciones II.2.1.1 o III.2.1). Las intensidades instantáneas que alcanzan estos pulsos son muy elevadas, situándose por encima del umbral de daño de los elementos ópticos que se utilizan normalmente en un amplificador. El método habitual, y el que se utiliza en este trabajo para la amplificación de pulsos ultracortos se conoce como CPA (*chirped pulse amplification*). Consiste en la utilización de un esquema en el que la duración del pulso se alarga hasta unos cientos de picosegundos, y en esas condiciones se realiza la amplificación. Más tarde, utilizando el esquema inverso, el pulso es comprimido de nuevo. El método fue descrito inicialmente en [Ma88] y [Km91].

La expansión temporal del pulso se realiza aprovechando el hecho de que la banda de emisión del oscilador es considerablemente ancha (10 nm). El procedimiento consiste en la colocación de dos redes de difracción situadas de manera que las diferentes longitudes de onda recorran, en primer orden de difracción, caminos ópticos de diferente longitud. De este modo se consiguen pulsos de mayor duración y con un peculiar comportamiento espectral, ya que presentan una longitud de onda linealmente creciente o decreciente a lo largo de su desarrollo temporal. A estos pulsos en que a cada tiempo le corresponde una longitud de onda se les conoce en inglés como '*chirped pulses*'. Utilizaremos en castellano el término 'pulsos con trino', que goza de cierta aceptación en el campo. Para la geometría utilizada en nuestro caso, estos pulsos tienen una duración de unos 200 ps. A este montaje se le ha dado, en la **Figura IV - 1**, el nombre de 'Dilatador del pulso'.

La amplificación del pulso expandido se realiza en dos etapas de distintas características: en primer lugar se utiliza un amplificador regenerativo, y a continuación, un amplificador de cuatro pasos. El amplificador regenerativo es en realidad una cavidad láser con un cristal de Ti:zafiro, bombeado por el segundo armónico de un láser de Nd:YAG (532 nm, 90 mJ). Es en esta etapa donde se seleccionan sólo unos pocos pulsos del tren inicial a 82 MHz, mediante una célula de Pockels intracavidad que sólo permite el paso de un pequeño número de pulsos, a una frecuencia de 10 Hz, en el amplificador. La amplificación en este paso es muy eficiente, aproximadamente un factor 10^6 , de modo que el haz, a la salida, presenta una energía de 2 mJ por pulso.

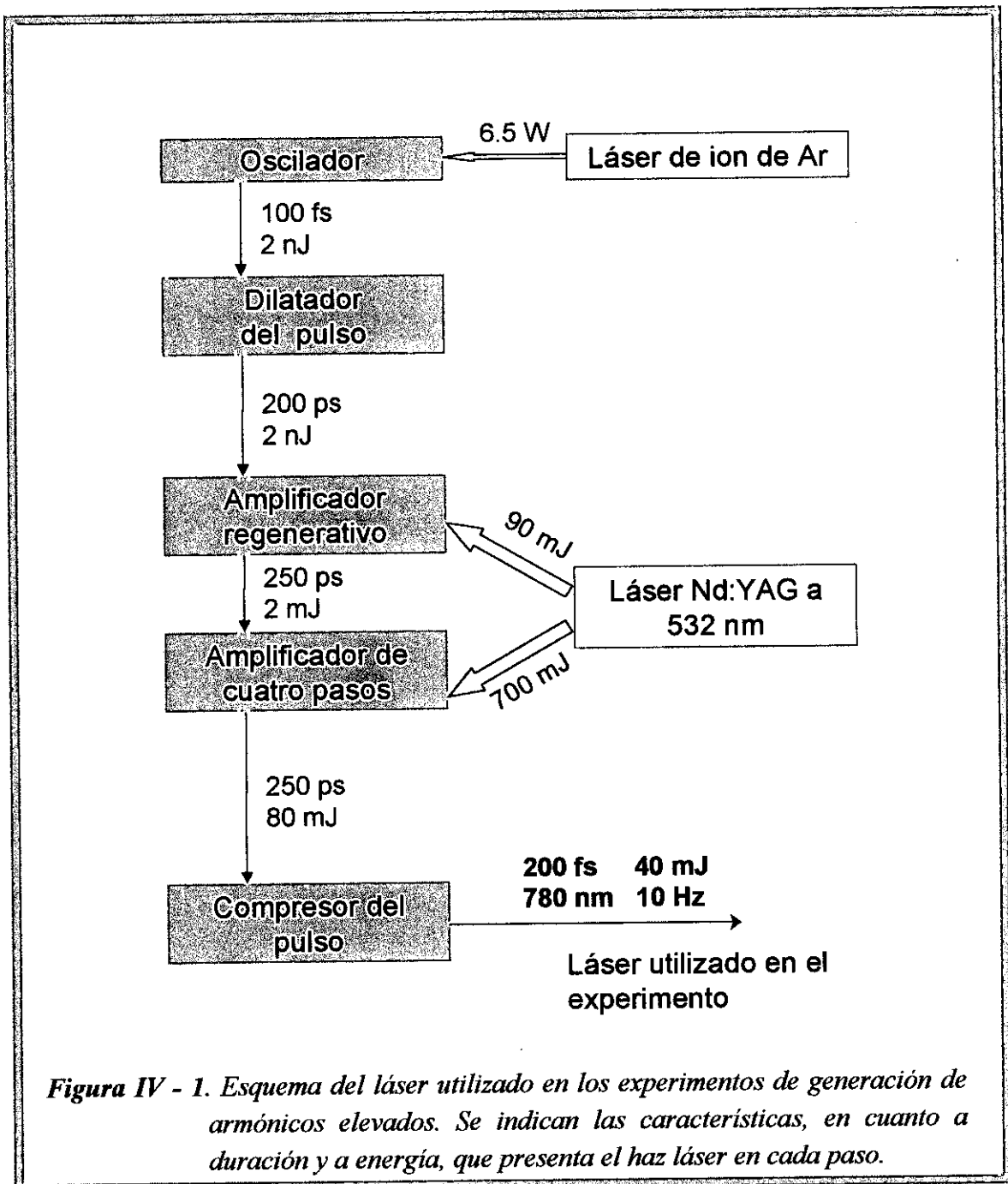
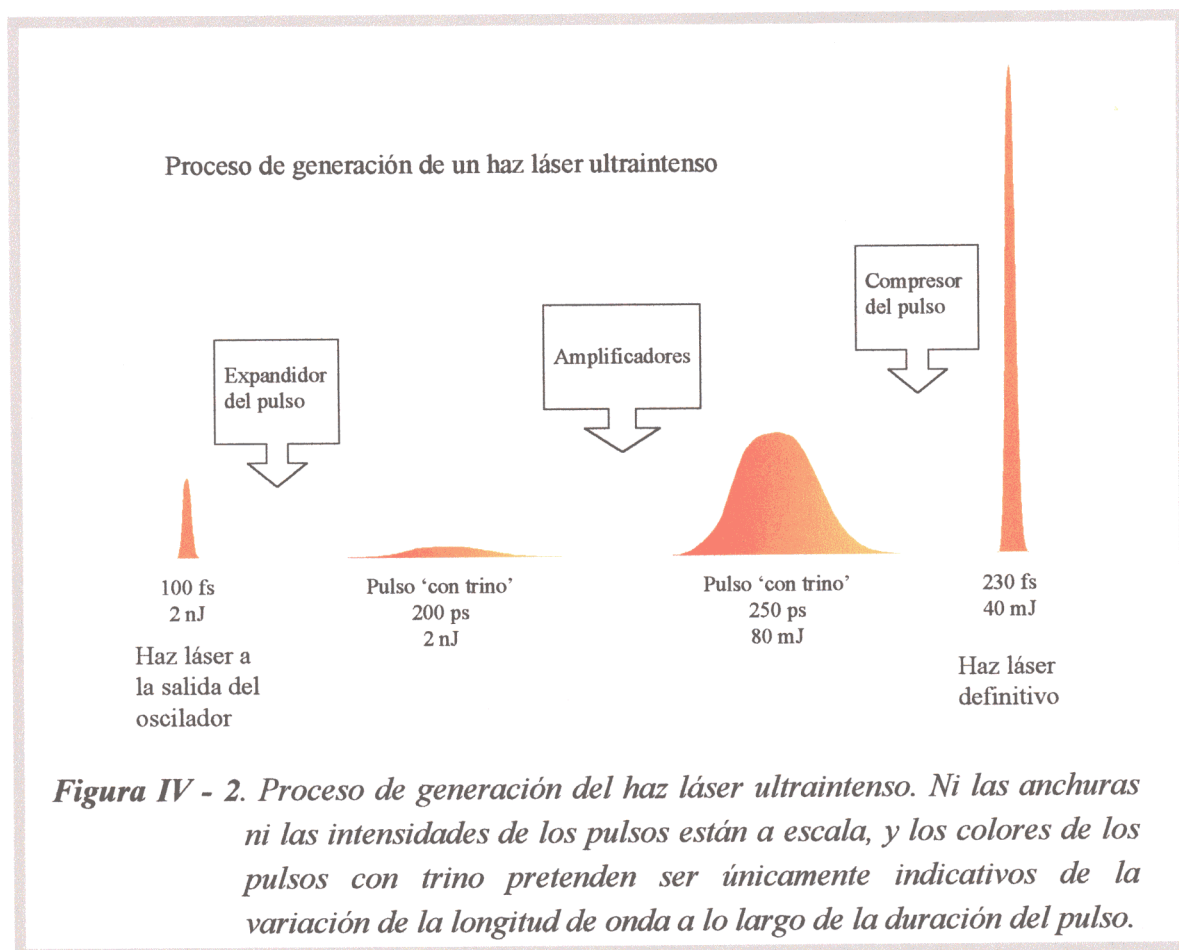


Figura IV - 1. Esquema del láser utilizado en los experimentos de generación de armónicos elevados. Se indican las características, en cuanto a duración y a energía, que presenta el haz láser en cada paso.

Tras esta primera etapa de amplificación, se realiza una amplificación estándar en cuatro pasos, produciendo el bombeo con la energía restante del segundo armónico del Nd:YAG. A la salida, la energía por pulso alcanza unos 80 mJ.

Tras la amplificación se dispone, por tanto, de pulsos de 780 nm de unos 250 ps de duración y con trino. El sistema sostiene una frecuencia de repetición de 10 Hz. Utilizando el mismo principio que el que se usó para alargar el pulso, es decir, disponiendo de una geometría en la que las longitudes de onda que antes recorrían un camino más largo recorran ahora uno menor, y *viceversa*, se vuelve a comprimir el pulso en la etapa que en la figura se etiqueta como ‘Compresor del pulso’. En el proceso total el pulso aproximadamente duplica su duración, ya que en la práctica no resulta posible recuperar la duración de 100 fs del pulso original en el oscilador. En definitiva, los pulsos de salida que fueron utilizados en los experimentos presentan típicamente 230 fs de duración y 30-40 mJ de energía.

La **Figura IV - 2** muestra de forma gráfica las características del haz láser en las distintas etapas descritas anteriormente.



Estos pulsos láser se focalizan con una lente de 30 cm de focal en el centro de una cámara de haces moleculares. La medida de la cintura del pulso se realizó

utilizando un diafragma montado en una montura XYZ (móvil en las tres dimensiones). Para cada posición se mide la energía que deja pasar el diafragma, obteniéndose así un perfil del pulso. El área (hasta $1/e^2$) en el foco tiene un valor de $\sim 4300 \mu\text{m}^2$, que corresponde con unas intensidades máximas de unos $4 \cdot 10^{15} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$.

IV.2.2. MEDIDA DE LA DURACIÓN DEL PULSO

La medida de la duración temporal de los pulsos ultracortos generados es inviable con dispositivos convencionales como fotodiodos y osciloscopios, cuya respuesta es varios órdenes de magnitud más lenta. Debemos utilizar, por tanto, métodos indirectos. En este caso, la medida de la longitud del pulso se realizó con un autocorrelador basado en la generación del segundo armónico de la radiación fundamental en un cristal no lineal. El pulso original se divide en dos partes con un divisor de haz, de modo que uno de los brazos tenga longitud variable, y los dos haces se hacen coincidir de nuevo, con un cierto ángulo, sobre la superficie de un cristal no lineal. Debido al requerimiento de la condición de ajuste de fase, sólo se produce una generación eficiente del segundo armónico cuando el cristal absorbe un fotón de cada uno de los haces. Ya que la incidencia sobre el cristal se realiza con un cierto ángulo, y los haces tienen una sección espacial considerable ($\sim 1 \text{ cm}$ de diámetro), cada uno de los haces 'barre' la superficie del cristal, y sólo solapan ambos temporal y espacialmente en una pequeña franja, en la que ocurre de manera eficiente la generación de segundo armónico. Éste es detectado por una cámara CCD cuya imagen es transmitida a un PC. Una vez calibrado el sistema, la anchura de esta franja está relacionada, salvo un factor multiplicativo constante, con la anchura temporal del pulso. El factor multiplicativo está relacionado con el hecho de que la magnitud medida es la convolución de los dos haces. En general se puede considerar, como se ha hecho en este caso, que se trata de haces gaussianos, lo cual proporciona un factor de 0.648. Es la anchura a media altura de esta franja de luz a 390 nm, debidamente convertida en tiempos y multiplicada por el factor de convolución, lo que llamamos 'duración del pulso' en los experimentos aquí descritos.

IV.2.3. LA CÁMARA DE HACES Y LA DETECCIÓN DE ARMÓNICOS

El esquema del experimento completo se muestra en la **Figura IV - 3**. Los procesos de generación de armónicos ocurren en el interior de una cámara en la que se produce un haz molecular del compuesto en estudio. Éste se expande a una precámara en la que se encuentra una válvula de solenoide (General Valve) que permite la apertura y cierre controlados de un orificio de 0.5 mm de diámetro a través del que se produce la salida del haz molecular. En algunos experimentos ha sido preciso utilizar presiones

elevadas de los compuestos en la precámara, superiores a las presiones de vapor de las moléculas orgánicas en estudio. Para salvar esta dificultad el sistema dispone de un calentador que permite mantener la precámara a temperaturas en torno a 100°C, permitiendo de esta manera trabajar con presiones relativamente elevadas de moléculas con baja presión de vapor a temperatura ambiente. Con benceno y ciclohexano la temperatura de trabajo en la precámara se ha situado habitualmente en 79°C.

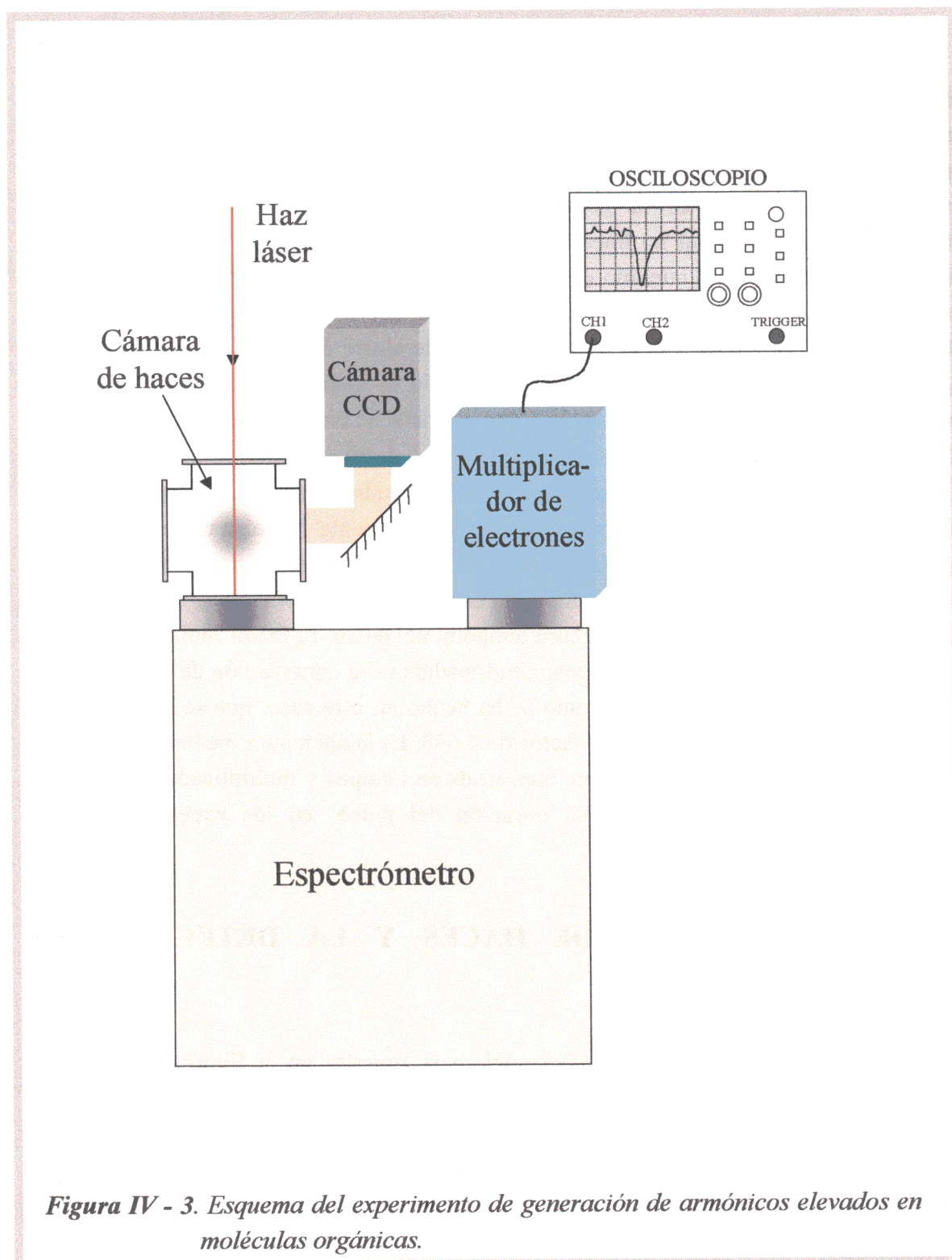


Figura IV - 3. Esquema del experimento de generación de armónicos elevados en moléculas orgánicas.

El haz molecular es intersectado, a una distancia de unos 4-5 mm del orificio, por el haz láser en su región focal (se utiliza una lente de 30 cm) en el interior de una cámara de vacío. Se generan en esta región los armónicos objeto de estudio, que se propagan de manera coherente y colineal con el láser infrarrojo. Adaptada a la salida de la cámara, y sin ninguna ventana, que no permitiría el paso de los rayos X blandos generados, se encuentra la entrada del espectrómetro (225 GCA McPherson). Se trata de un espectrómetro de 1 m, que dispone de una red de difracción de 600 líneas/mm y optimizada para una longitud de onda de 20 nm. La selección en longitud de onda se realiza mediante el giro del ángulo que forma la red de difracción con el haz de luz, que se puede mover finamente con un tornillo micrométrico controlado, a través de un motor paso a paso, por el ordenador. A la salida del espectrómetro se encuentra el detector, un multiplicador de electrones (*EMT*) cuya señal eléctrica de salida se visualiza bien en el osciloscopio (Tektronik TDS 680B, de 1 GHz) o a través de un *boxcar* con interfaz al ordenador personal.

El objeto de la cámara CCD que se ve en la **Figura IV - 3** es permitir la visualización de la región focal del láser. En esta región se forma un plasma en la interacción con el haz molecular, que emite la luz visible que registra la cámara. Ejerce, por lo tanto, funciones de control del alineamiento del sistema, ya que permite ajustar de manera reproducible la distancia entre la región focal y la salida del orificio por el que se expele el haz molecular.

IV.2.4. MUESTRAS UTILIZADAS

Se han realizado experimentos de generación de armónicos con las moléculas de ciclohexano y benceno, además del gas noble Xe, cuyo comportamiento se toma como referencia. La **Tabla IV - 1** indica la procedencia y pureza de estas sustancias.

Tabla IV - 1. Sustancias utilizadas en los experimentos de generación de armónicos elevados.

Sustancia	Fórmula	Procedencia	Pureza
Xenon	Xe	BOC Ltd	99.993%
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	Aldrich Ltd	99.9%
Benceno	C ₆ H ₆	Aldrich Ltd	99.9%

IV.2.5. CARACTERÍSTICAS DEL HAZ MOLECULAR

Para poder medir la eficiencia relativa de generación de armónicos en las distintas especies se debe trabajar en unas condiciones en las que la densidad molecular (o atómica) de la muestra gaseosa en la región de interacción con el haz láser sea la misma para todas las especies utilizadas. Ya que la expansión de los haces moleculares presenta diversas características dependiendo de la especie, deberemos utilizar diferentes presiones en la precámara del sistema de haces para obtener presiones equiparables en la zona de interacción.

Como se ha mencionado anteriormente, los experimentos se realizaron en régimen de haz molecular en una expansión frente a vacío ($\sim 10^{-6}$ mbar). Suponiendo una expansión de gas ideal isentrópica con $\gamma = \text{cte}$ (siendo γ el coeficiente adiabático, es decir, el cociente entre las capacidades caloríficas a presión y a volumen constante), se puede obtener la relación entre la presión en un punto del haz situado en el eje y la presión en la precámara a través de las siguientes expresiones [Sc88]:

$$\frac{P}{P_0} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}, \quad [47]$$

$$M = A \left(\frac{x-x_0}{d} \right)^{\gamma-1} - \frac{\frac{1}{2} \left(\frac{\gamma+1}{\gamma-1} \right)}{A \left(\frac{x-x_0}{d} \right)^{\gamma-1}}, \quad [48]$$

En estas expresiones M es el número de Mach (relación entre la velocidad de las moléculas y la velocidad del sonido en el medio), d es el diámetro del orificio, x es la distancia al mismo, A y x_0 son parámetros tabulados para cada valor de γ . De esta manera se obtiene la relación entre la presión en la precámara (P_0) y la presión en el punto deseado (P).

Para la geometría empleada en estos experimentos, la aplicación de las ecuaciones [47] y [48] indica que, para una misma presión en la precámara, la presión en la región de interacción del haz es aproximadamente tres veces superior en gases nobles (Xe) que en las moléculas orgánicas en estudio. Para compensar esta diferencia en la expansión, se optó por la utilización de presiones en la precámara tres veces superiores para las moléculas orgánicas. Para ello fue necesario utilizar el sistema de calentamiento que permite aumentar la presión de vapor de la sustancia en cuestión hasta el valor requerido.

IV.3. Resultados experimentales y discusión

Con el sistema experimental que acabamos de describir se ha estudiado la generación de armónicos en ciclohexano, benceno y Xe. Se presentarán a continuación los espectros de armónicos, junto con el comportamiento que éstos muestran frente a variaciones de los parámetros del sistema, como la presión utilizada o la intensidad del haz láser. En la literatura existen abundantes datos relativos a la generación de armónicos en Xe ([Li89], [Li94b]) y por tanto éste se toma como patrón.

IV.3.1. ESPECTROS DE ARMÓNICOS

Los espectros se registraron en la región entre 50 y 160 nm, un rango en el que podemos detectar los armónicos 5^º, 7^º, 9^º, 11^º y 13^º de la radiación fundamental a 780 nm, a longitudes de onda de 156 nm, 111.4 nm, 86.7 nm, 70.9 nm y 60 nm respectivamente. Únicamente se han detectado armónicos impares, ya que los armónicos pares quedan cancelados en medios gaseosos isótropos con simetría de inversión. El registro se realiza por medio de barridos en la longitud de onda de detección con un motor paso a paso en la zona deseada. La adquisición se realiza a través del ordenador personal, utilizando un *software* que permite promediar el número de disparos deseado, y registrar únicamente los disparos en que la energía del láser se encuentra en una cierta franja de tolerancia en torno a un valor medio. Esta última medida resulta de importancia en los experimentos, ya que se trata de procesos que dependen de una potencia elevada de la intensidad, y por tanto muy críticos frente a sus fluctuaciones.

La **Figura IV - 4** muestra los espectros registrados con las tres especies en estudio: ciclohexano, benceno y Xe. Los espectros no están corregidos por la respuesta del sistema de detección. El espectro correspondiente a Xe muestra claramente la generación de todos los armónicos esperables en esta región. Observamos también el segundo orden de difracción de la radiación correspondiente al 11^º y 13^º armónico.

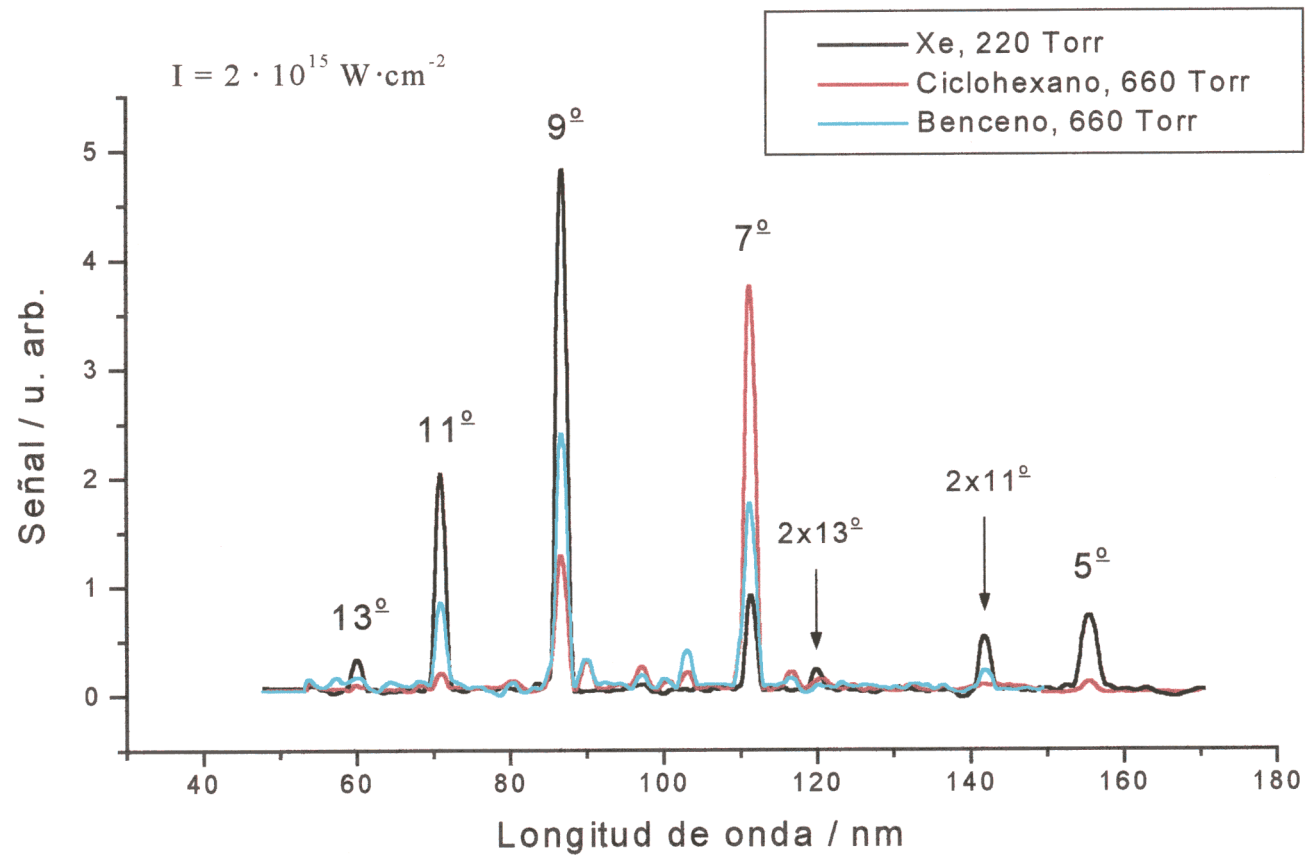


Figura IV - 4. Espectros de armónicos generados en haces moleculares de ciclohexano, benceno y xenon. Las presiones indicadas en el gráfico corresponden a presiones en la precámara, de manera que la presión de las tres especies en la región de interacción con el láser sea la misma.

Debido a la falta de una curva de calibración del sistema de detección, no es posible realizar comparaciones relativas entre las eficiencias de conversión de distintos armónicos. Sin embargo, sí podemos comparar las eficiencias de generación de un mismo armónico, generado por distintas especies en idénticas condiciones. La **Figura IV - 5** muestra las señales en ciclohexano y benceno relativas a la señal correspondiente en Xe. Respecto a los espectros de armónicos detectados con las moléculas orgánicas, observamos lo siguiente: en primer lugar, podemos afirmar que, en conjunto, la intensidad de los armónicos en esta región es de magnitud similar a la correspondiente en Xe, para similares densidades en la región de interacción (ver sección IV.2.5). Sin embargo, la distribución de intensidades en los distintos armónicos es muy distinta. En benceno la señal en el 7^o armónico dobla a la del Xe, y para los demás armónicos presenta un patrón de generación similar al del Xe. El ciclohexano, por su parte, acentúa la eficiencia de conversión en el 7^o armónico, y además la generación cae muy rápidamente al aumentar el orden, de modo que en el 13^o apenas podemos ya distinguirlo sobre el umbral de detección. La aparente baja eficiencia de generación del 5^o armónico en ciclohexano podría deberse a una fuerte reabsorción de la longitud de onda correspondiente (156 nm), que podría atribuirse a estados de valencia en esa región de energía (ver **Figura III - 24**, pág. 144). Un efecto similar se ha descrito para la molécula de 1,3-butadieno (C₄H₆) en [Fr95a].

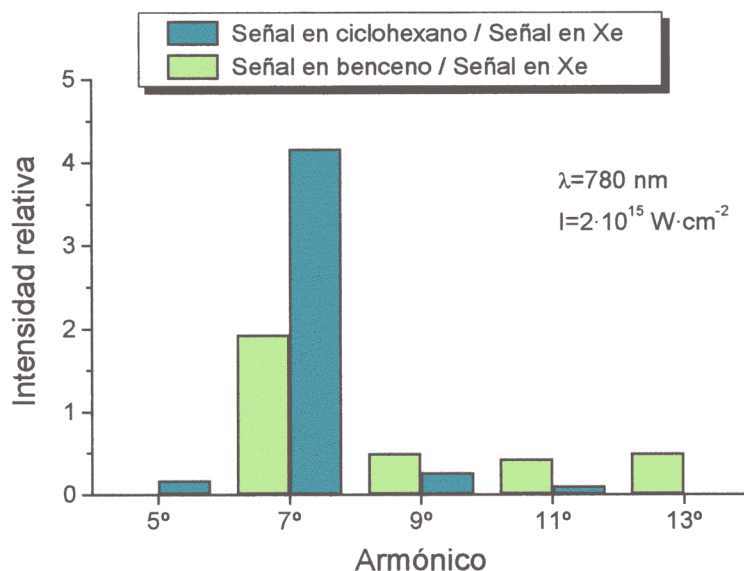


Figura IV - 5. Señales de generación de armónicos en ciclohexano y benceno, relativas a las correspondientes a las generadas en Xe para la misma presión de gas en la región de interacción.

Nos detendremos a continuación en la generación del 7^º armónico en ciclohexano, que se produce con gran eficiencia. Las características que presenta la distribución de armónicos en ciclohexano posee gran interés, ya que uno de los objetivos en el campo de la generación de armónicos es la búsqueda de medios que favorezcan la generación de un determinado armónico frente a los demás, contrariamente a la distribución que habitualmente se encuentra en gases nobles, donde las intensidades suelen estar equitativamente distribuidas en una amplia región. El fotón correspondiente, de longitud de onda de 111.4 nm, posee una energía de 89740 cm^{-1} , y se encuentra por tanto en la región de la resonancia gigante observada en el espectro de absorción de ciclohexano [Ro85a]. Los resultados experimentales no permiten establecer inequívocamente el efecto que sobre la generación de un determinado armónico puede jugar la presencia de la resonancia, pero esta característica es sin duda uno de los candidatos a constituir la explicación del anómalo comportamiento observado. Será necesario proseguir los experimentos en otras moléculas que posean esta misma estructura y desarrollar los modelos teóricos existentes para determinar, si la hay, la relación entre estos fenómenos.

La **Tabla IV - 2** muestra los potenciales de ionización de las sustancias utilizadas, junto con los parámetros de Keldysh resultantes de aplicar la relación [44]. Para el cálculo de la energía ponderomotiva se ha utilizado un valor de la intensidad de $2 \times 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$, que fue el que típicamente se utilizó en los experimentos.

Tabla IV - 2. Potenciales de ionización de las tres especies utilizadas, y parámetros de Keldysh correspondientes calculados para una intensidad de $2 \times 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$.

	Xe	C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₆
$E_i(eV)$	12.13	9.86	9.24
γ	0.053	0.043	0.041

Se puede comprobar con los valores de la tabla que el parámetro de Keldysh posee en todos los casos valores claramente inferiores a la unidad, lo cual implica que los mecanismos dominantes son los de ionización de campo.

En este régimen, el comportamiento típico de generación de armónicos descrito en la literatura [Li89] consiste en una primera región en la que la eficiencia de conversión desciende rápidamente al aumentar el orden del armónico (éste es el comportamiento esperado con un tratamiento de tipo perturbativo) seguido por una

meseta, o *plateau*, que rompe la imagen perturbativa. Finalmente, aparece un corte, o *cut-off*, a partir del cual la eficiencia de conversión cae a cero. El modelo de ionización de campo proporciona un valor para la frecuencia de corte dada por

$$h\nu_{\text{máx}} \approx E_i + 3.2 \cdot U_p. \quad [49]$$

donde U_p es la energía ponderomotiva (ver pág. 164). Este modelo es válido para describir los resultados experimentales con pulsos de duración superior a 100 fs.

Según la ecuación [49], para las intensidades de $2 \times 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$ que se han utilizado para registrar los espectros de la **Figura IV - 4**, la frecuencia de corte se encontraría para todas las especies utilizadas en una región de longitudes de onda inferiores al rango de observación, de modo que en principio no se espera observar el *cut-off* de la generación para ninguna de ellas. Asumiendo que éste es el comportamiento que se produce en Xe, la molécula de benceno, con un comportamiento similar, reproduce la distribución esperada. Sin embargo, el experimento parece indicar que la frecuencia de corte para el ciclohexano se encuentra para armónicos de orden mucho menor. En [Fr95a] se observa un fenómeno similar, de reducción de la frecuencia de corte, en la generación de armónicos en butano y butadieno. Los autores atribuyen el fenómeno a la baja intensidad de saturación de los compuestos, ya que si ésta es inferior a la intensidad láser utilizada, el cálculo de la energía ponderomotiva puede aparecer fuertemente sobrestimado, y con él, el valor calculado para la frecuencia de corte. Es posible que la explicación de la frecuencia de corte observada en ciclohexano responda a esta misma descripción, aunque también podría ocurrir que la gran eficiencia en la generación del 7º armónico vaya en detrimento de los demás.

Además de las estructuras asignadas a los armónicos, tanto en benceno como en ciclohexano aparecen en los espectros otras estructuras de menor intensidad, principalmente en la región 90 – 120 nm. Ambas moléculas orgánicas muestran la misma distribución de estructuras, que por otro lado están ausentes en los espectros registrados con Xe. Hasta el momento no ha sido posible la asignación de estas radiaciones. Fenómenos similares se han observado en la molécula de butadieno [Fr95a].

IV.3.2. COMPORTAMIENTO FRENTE A LA PRESIÓN

En los experimentos descritos aquí se ha medido la intensidad de la señal correspondiente al 7º armónico de la radiación fundamental en función de la presión de muestra a la intensidad de $3 \cdot 10^{15} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, que fue la máxima utilizada. En la **Figura IV**

- 6 se presenta el comportamiento observado para Xe, y en la **Figura IV - 7**, para ciclohexano.

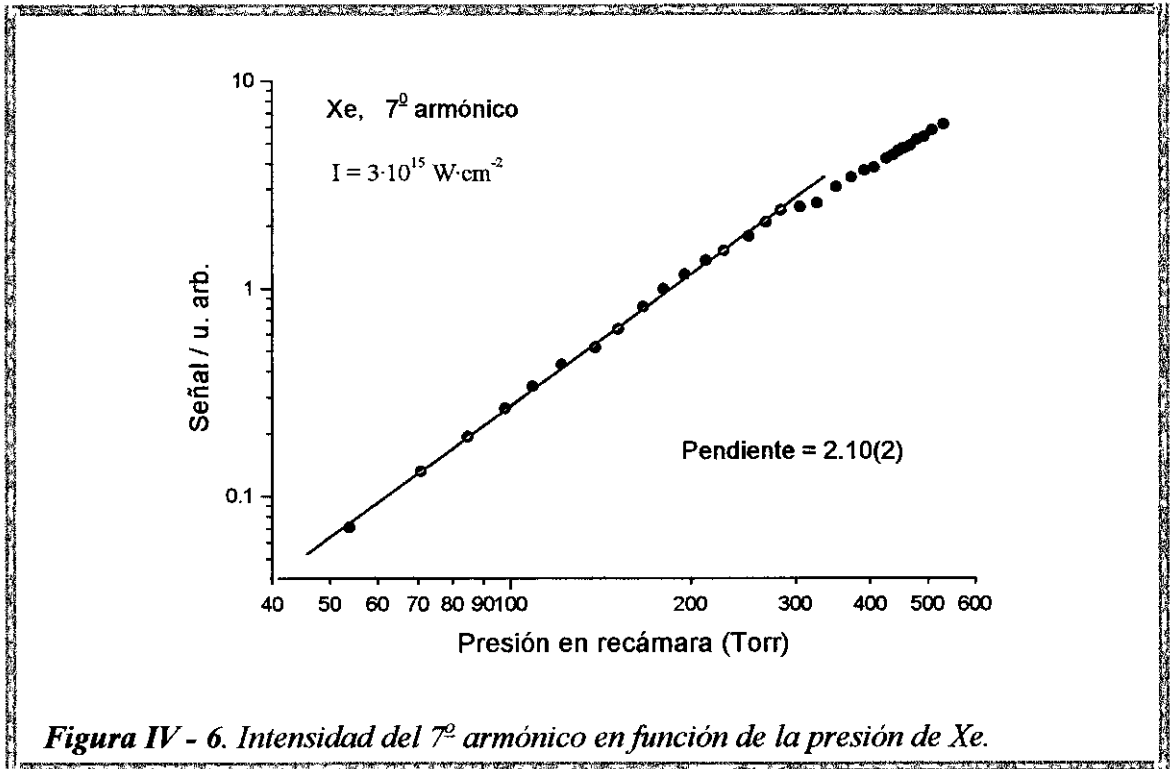


Figura IV - 6. Intensidad del 7^o armónico en función de la presión de Xe.

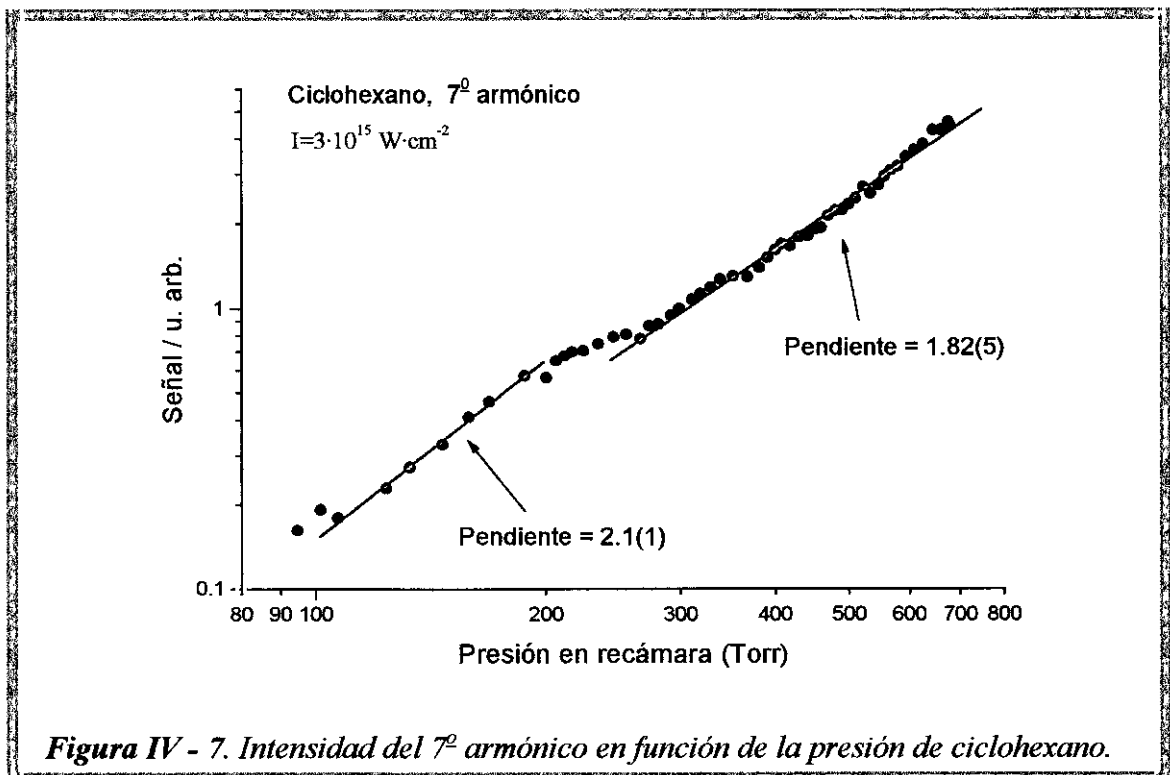


Figura IV - 7. Intensidad del 7^o armónico en función de la presión de ciclohexano.

En los procesos directos de generación de armónicos en un conjunto de átomos, la expresión que relaciona la intensidad máxima del armónico q -ésimo generado, I_q , con los parámetros del sistema, viene dada por la expresión siguiente [Li89]:

$$I_q = \frac{2^{q+1} b^2 q^2 \pi^{q+3}}{n_1 n_q \lambda^2 c^{q-1}} I^q |F_q|^2 |N \chi^{(q)}|^2 \quad [50]$$

La expresión [50] corresponde a la contribución de orden más bajo de la polarización no lineal del medio, es decir, incluye únicamente el primer término en teoría de perturbaciones, y está particularizada a haces incidentes gaussianos. En esta expresión, b es el parámetro confocal del haz, n_1 y n_q , los índices de refracción para la longitud de onda del haz incidente (λ) y el q -ésimo armónico, respectivamente, c , la velocidad de la luz, F_q , el factor de ajuste de fase, N , la densidad atómica, y $\chi^{(q)}$, la susceptibilidad no lineal de orden q . La expresión [50] indica que la generación de un determinado armónico depende de forma cuadrática de la densidad de la especie utilizada

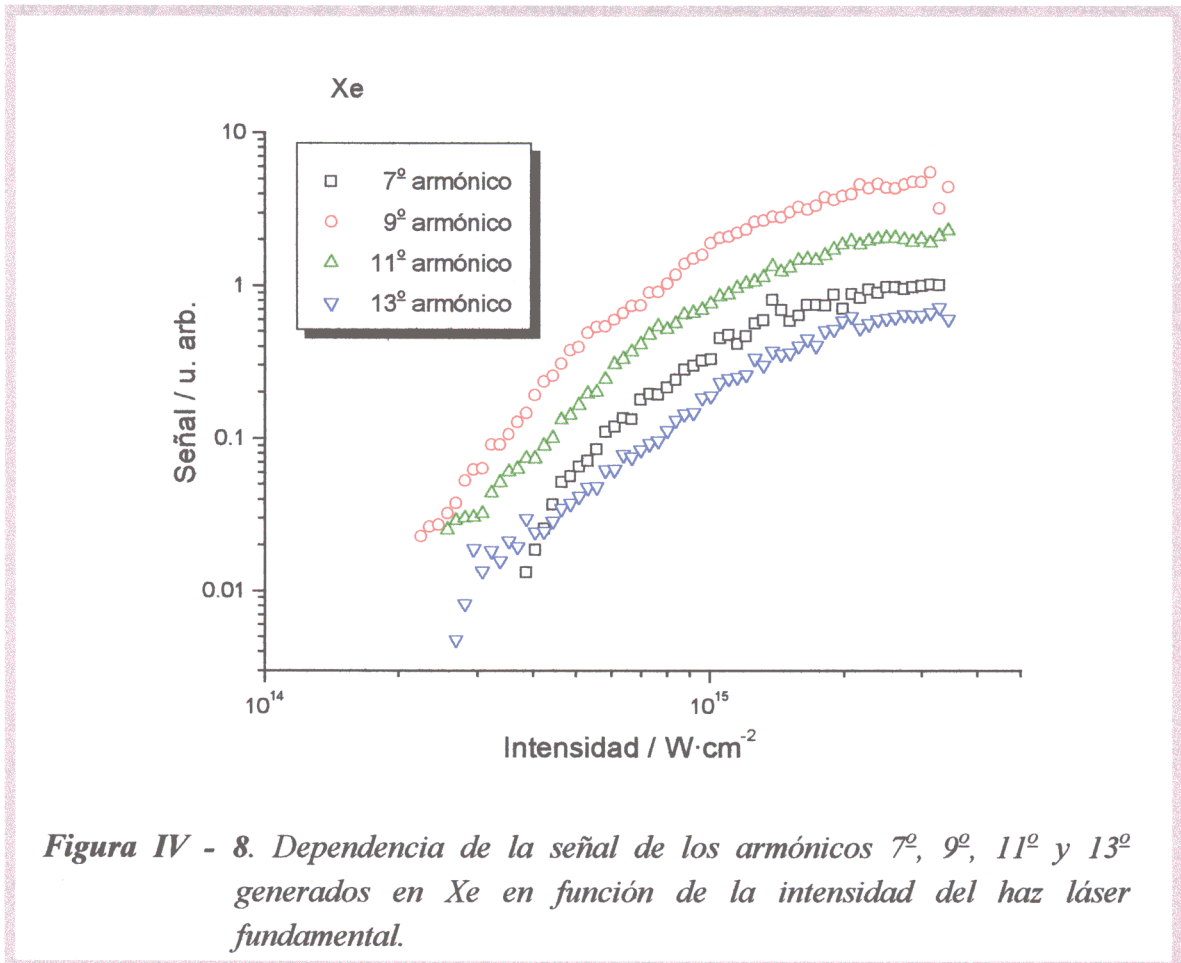
Tal como se observa en las figuras, el comportamiento de las señales es muy próximo al comportamiento cuadrático. Este comportamiento permite introducir una discusión respecto a la generación de armónicos a través de procesos directos o indirectos. La ecuación [50] indica que la eficiencia de generación de armónicos en un medio gaseoso a través de procesos *directos*, indicando con ello procesos en los que la absorción de q fotones del haz fundamental de frecuencia ω es seguida por la emisión de un fotón de frecuencia $q\omega$. La generación de armónicos, sin embargo, puede obedecer asimismo a procesos *indirectos*, en los que el armónico observado es el resultado de una mezcla de ondas entre armónicos de menor orden y el haz láser fundamental. No obstante, en este segundo tipo de procesos, la eficiencia de conversión variaría mucho más rápidamente con la presión que según la ley N^2 . El hecho de que observemos de manera consistente valores en torno a 2 o algo inferiores para la pendiente de las rectas constituye una indicación de que la generación de armónicos se trata de un proceso directo, es decir, en el que únicamente interviene el haz láser incidente.

IV.3.3. COMPORTAMIENTO FRENTE A LA ENERGÍA

La ecuación [50] indica que en procesos de generación directa de armónicos en medios gaseosos, la eficiencia de conversión para el armónico q -ésimo debe ser proporcional a la potencia q de la intensidad láser incidente. En este trabajo se ha determinado el comportamiento de la generación de armónicos ante variaciones en la energía del haz láser incidente. El control de la energía del láser se realiza por medio de

un dispositivo que consta de una lámina de media onda para 780 nm seguida de un polarizador. El ángulo de giro de la lámina se puede modificar por control remoto. Seleccionamos una posición de la red de difracción del espectrómetro, correspondiente a un determinado armónico de la radiación fundamental, y disparando el láser de manera continua, a 10 Hz, se registran, disparo a disparo, pares de datos energía del láser-síñal del armónico, a medida que va variando la posición de la lámina. De este modo se barre algo más de un orden de magnitud en energías, recogiendo un número adecuado de disparos hasta que la estadística es suficiente en todas las zonas. Resulta de importancia registrar los pares de datos individualmente, y no como promedios de varios disparos, ya que los procesos involucrados son altamente no lineales.

La **Figura IV - 8** representa, en un gráfico bilogarítmico, la dependencia de las señales correspondientes a los diferentes armónicos generados en Xe con las intensidades láser utilizadas. Con este gas, la generación del 7º armónico presenta una primera zona, para intensidades menores de $5 \cdot 10^{14} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, en la que la pendiente observada es de 6.7 ± 0.5 , es decir, coincidente con el orden esperado. Para intensidades mayores, la generación experimenta un comportamiento de saturación. Lo mismo ocurre para los demás armónicos observados en todo el rango de intensidades, obteniendo crecimientos más lentos que los que corresponden al orden del armónico que se genera.



En ciclohexano, cuyo caso se presenta en la **Figura IV - 9**, el comportamiento descubre algunas diferencias respecto al Xe. En esta molécula, las curvas correspondientes al 7º y 9º armónicos se ajustan a una línea recta para intensidades bajas ($I < 4 \cdot 10^{14} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$), y además la pendiente de la recta coincide, dentro de los márgenes de error, con el orden del armónico en estudio. Concretamente, los valores obtenidos son de 7.7 ± 0.7 para el 7º armónico, y de 8.3 ± 0.8 para el 9º armónico. Los armónicos de orden superior se desvían de este comportamiento. En particular, para el armónico 11º, observamos, en la región de intensidades inferiores a $6 \cdot 10^{14} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, una pendiente de 3.7 ± 0.5 .

Por último, la **Figura IV - 10** muestra el comportamiento observado en la molécula de benceno. En este caso, la generación del 7º armónico sólo presenta un comportamiento no saturado para intensidades muy bajas ($I < 2.5 \cdot 10^{14} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$), donde se observa una pendiente de 6.3 ± 8 . Todos los demás armónicos presentan crecimientos más lentos que el orden que les corresponde. En este caso, además, tal como se puede observar en la **Figura IV - 10**, el 7º armónico presenta unas características peculiares a altas intensidades, ya que cuando la intensidad alcanza el valor de $3.5 \cdot 10^{15} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, observamos un aumento brusco de la señal. Se ha comprobado cuidadosamente que esta anómala característica es reproducible.

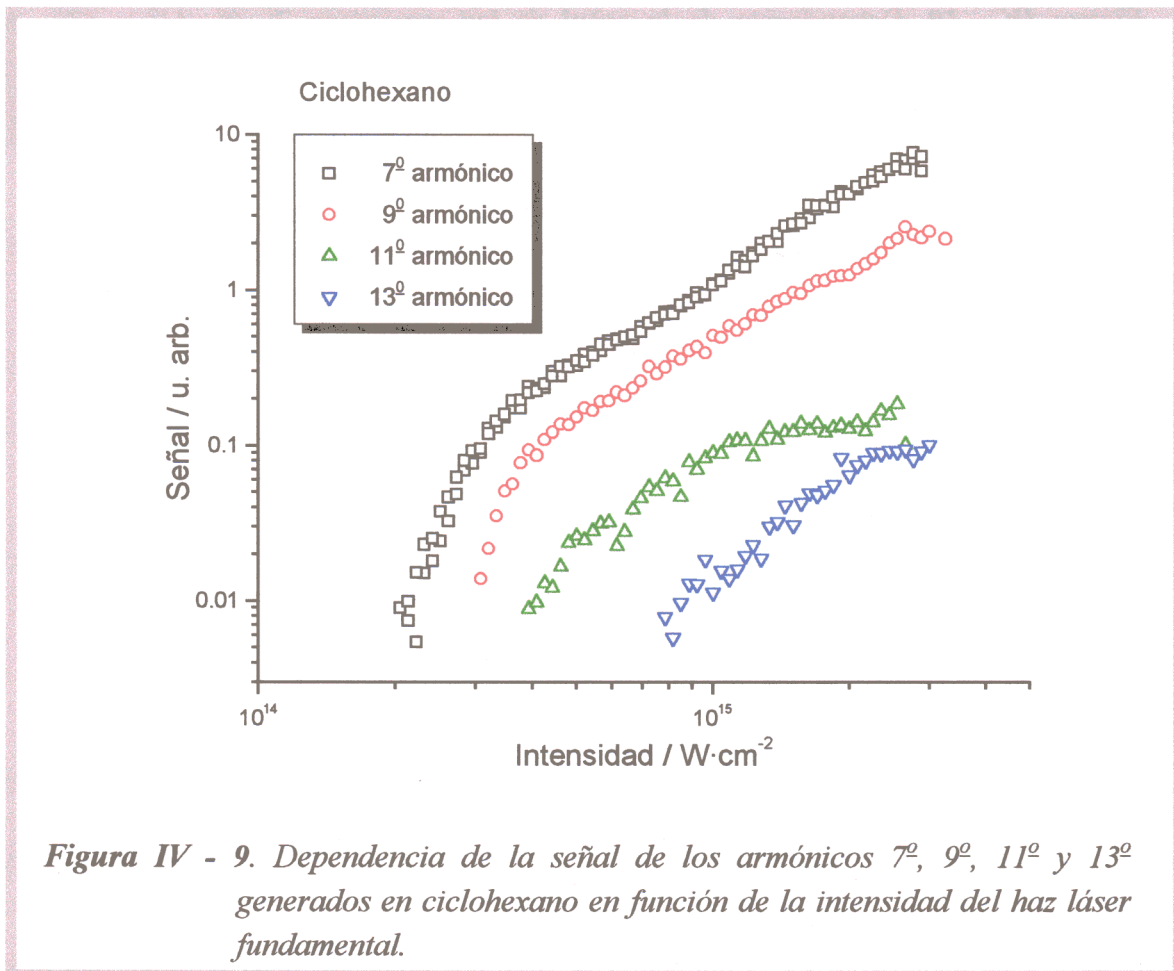


Figura IV - 9. Dependencia de la señal de los armónicos 7º, 9º, 11º y 13º generados en ciclohexano en función de la intensidad del haz láser fundamental.

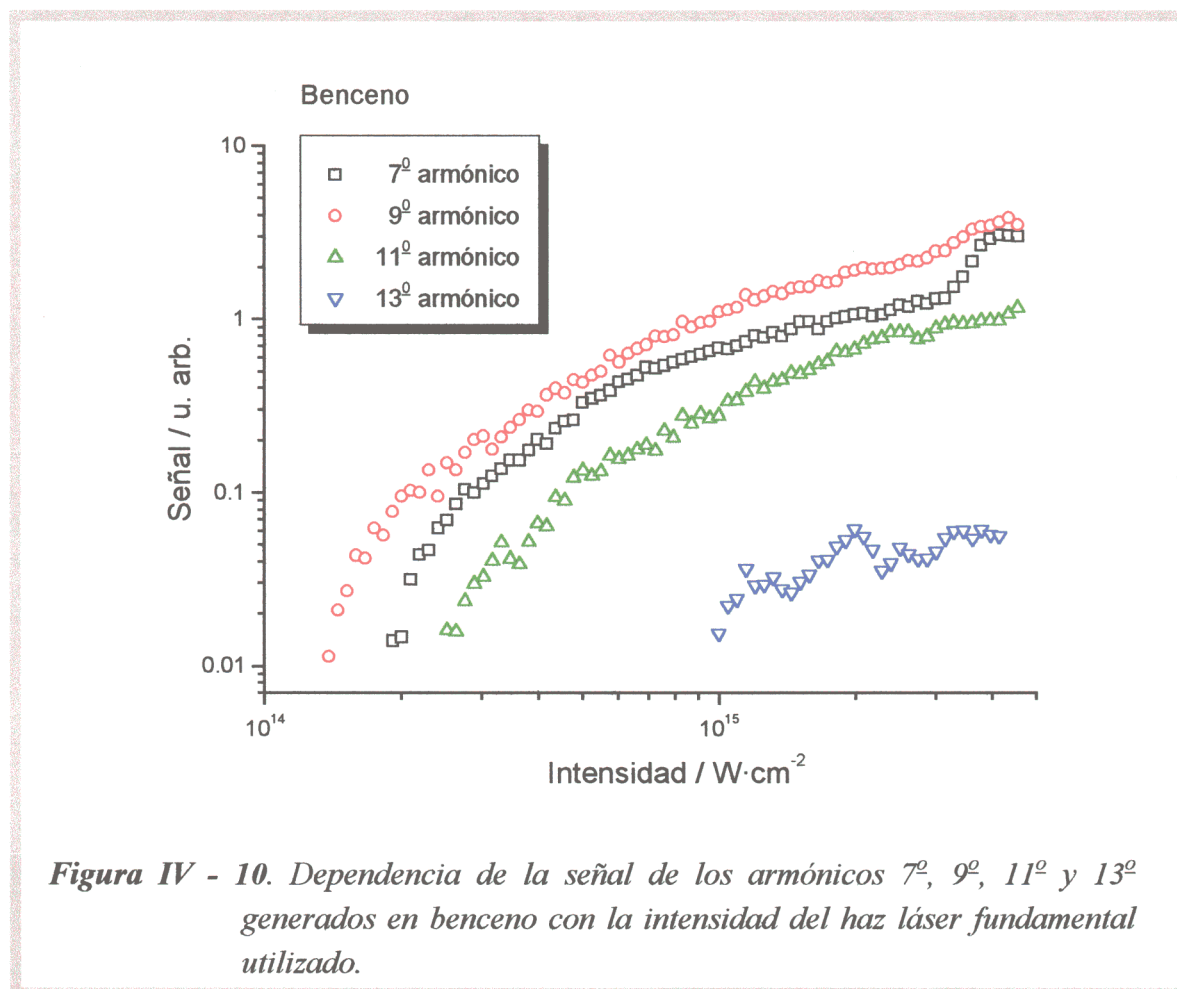
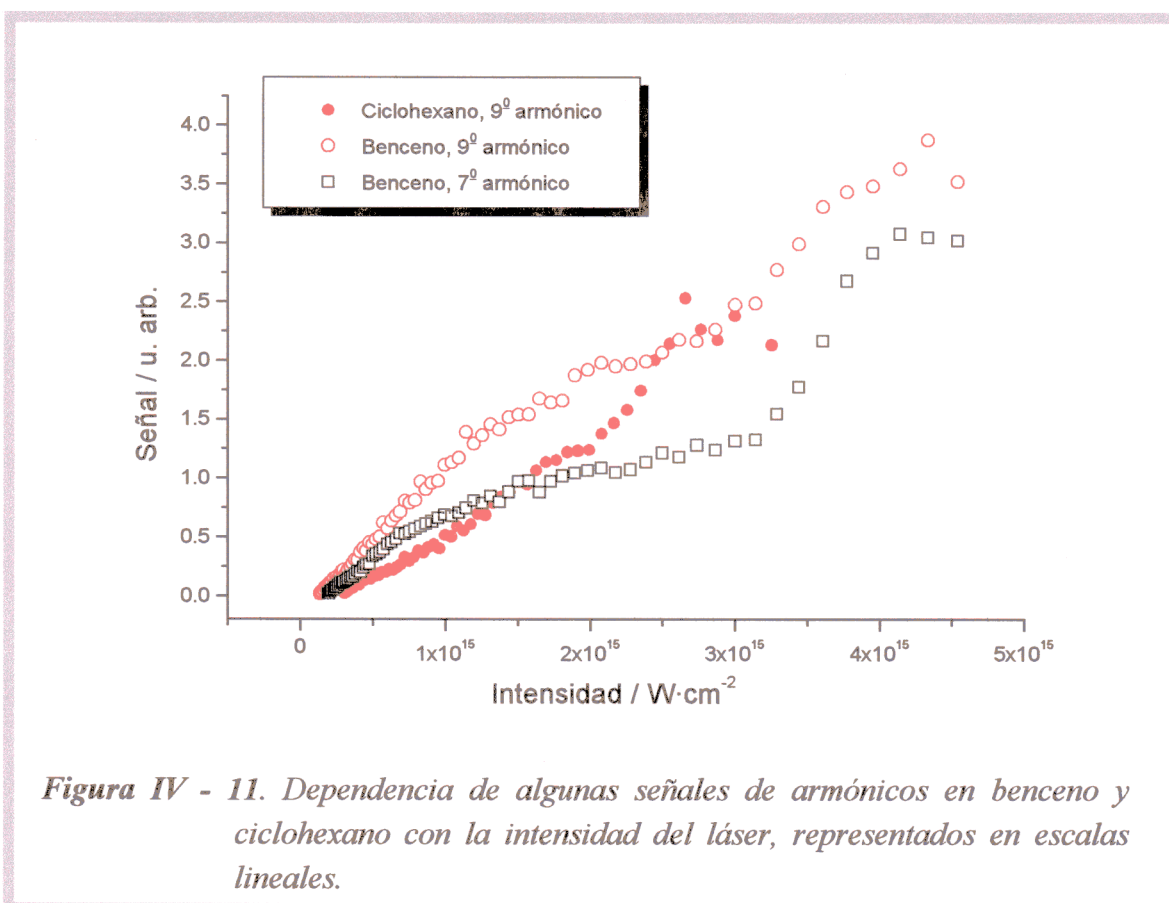


Figura IV - 10. Dependencia de la señal de los armónicos 7^o, 9^o, 11^o y 13^o generados en benceno con la intensidad del haz láser fundamental utilizado.

Esta estructura en las dependencias de la señal de armónicos frente a la intensidad no es exclusiva del 7^o armónico generado en benceno. La **Figura IV - 11** muestra los casos en que detectamos estructuras de este tipo, en escalas lineales, de modo que el efecto resulte más fácilmente observable. Se trata del 9^o armónico, para ambas moléculas orgánicas, junto con el 7^o armónico generado en benceno. Este tipo de comportamientos ha sido descrito con anterioridad en la literatura ([Li97], [Mi95], [LH92]) para gases monoatómicos y diatómicos. Liang y colaboradores [Li97] lo atribuyen a la presencia de estados excitados en los átomos o moléculas, desplazados hacia resonancias armónicas por efecto Stark. La presencia de resonancias podría cambiar fuertemente la condición de ajuste de fase, produciendo un cambio en la pendiente. Tras superar la resonancia, para intensidades mayores, se recuperaría el comportamiento original. Otra posible descripción del fenómeno consiste en la aparición, a partir de una determinada intensidad láser, de un nuevo proceso de generación del armónico en cuestión. Resultaría de interés la realización de experimentos de ionización y fragmentación de estas moléculas con intensidades de $10^{14} - 10^{15} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, con el objeto de encontrar las posibles correlaciones entre los fenómenos de generación de armónicos y la predominancia de unas u otras vías de

ionización y fragmentación. Para ciclohexano y benceno se han realizado estudios de este tipo a 800 nm, aunque con intensidades en la región de 10^{13} Wcm^{-2} [Ca98a]. Ampliar los experimentos a regímenes de más alta intensidad, de modo que se puedan correlacionar los resultados, es uno de los objetivos a corto plazo para trabajos futuros.



En resumen, se ha demostrado con este trabajo el gran interés que posee el estudio de medios orgánicos como generadores de armónicos elevados, ya que con ellos se pueden obtener eficiencias similares a las conseguidas con gases nobles, además de una considerable selectividad. El estudio de la influencia de las características moleculares (nubes de electrones deslocalizados, resonancias gigantes, etc.) sobre los procesos de generación de armónicos es un campo actualmente en sus albores que puede proporcionar en el futuro datos de gran interés en el estudio, más amplio, de la interacción de la materia con campos de radiación ultraintensa.

CAPÍTULO V

Conclusiones



FOTODISOCIACIÓN DE CLOROETENILSILANO EN TORNO A 200 nm

- Los experimentos de fluorescencia inducida por láser han permitido detectar la formación del radical HSiCl (\tilde{X}^1A') en la disociación de cloroetenilsilano tras la excitación monofotónica en su banda de absorción centrada en 195 nm, a las longitudes de onda de 212 ó 193 nm. La aparición de este radical indica la participación de una tercera vía de disociación, junto con las dos descritas hasta ahora en la literatura para este compuesto.
- La presencia de esta vía está apoyada por el registro, con técnicas de espectrometría de masas por tiempo de vuelo, de los fragmentos SiCl^+ y HSiCl^+ , que no podrían aparecer en los espectros de masas si la disociación cursara únicamente por las dos vías anteriormente descritas.
- La disociación multifotónica de cloroetenilsilano a 212 nm da lugar a la producción de los fragmentos diatómicos SiH ($A^2\Delta$) y C_2 ($d^3\Pi_g$), junto con el átomo de Si en varios de sus estados excitados.
- Se atribuye la formación del fragmento SiH ($A^2\Delta$) a un proceso bifotónico en el que el intermediario es el fragmento SiH_2 formado en la disociación primaria de cloroetenilsilano.
- Los procesos que conducen a la formación del silicio atómico excitado y al C_2 ($d^3\Pi_g$) implican la absorción de tres o cuatro fotones, y se producen a través de intermediarios formados en la fotólisis primaria. Parece probable que existan varias vías que operen simultáneamente en la producción de los distintos estados excitados del Si. En particular, existen indicios de que los estados triplete y los estados singlete del Si provienen de caminos de disociación diferentes.

FOTODISOCIACIÓN Y IONIZACIÓN CON PULSOS LÁSER DE 4 ns Y 20 ps

- El estudio de los espectros de fluorescencia de fotofragmentos resultantes de la irradiación de distintas muestras moleculares en el ultravioleta cercano (290 nm) con pulsos láser de 4 ns y 20 ps ha permitido analizar los mecanismos multifotónicos que dan lugar a los fragmentos en términos de procesos de tipo *ladder switching* o *ladder climbing*. La misma técnica comparativa se ha aplicado a la medida de señales de ionización.

- El desarrollo de modelos de ecuaciones cinéticas aplicados a cada sistema molecular se ha revelado como una herramienta útil en la caracterización de los caminos de ionización – disociación, así como un método estimativo de las secciones eficaces de los sucesivos pasos de absorción en procesos multifotónicos.
- Se ha detectado mediante la técnica *LIF* la producción del fragmento $\text{SiH}_2(\tilde{X}^1\text{A}_1)$ en la disociación de la molécula de cloroetenilsilano. Esto demuestra que la vía de disociación que da lugar a cloruro de vinilo y SiH_2 , operativa tras la excitación infrarroja y ultravioleta a 193 nm, ocurre también tras la excitación en la región de 69000 cm^{-1} , alcanzada por absorción de dos fotones a 290 nm.
- La disociación de cloroetenilsilano y fenilsilano con pulsos láser de 290 nm y 20 ps de duración da lugar a la aparición del átomo de silicio únicamente en su estado $4s^1\text{P}_1^0$. Esta selectividad en los estados accesibles al Si tras la disociación a 290 nm muestra un fuerte contraste con los resultados en la disociación a 212 nm, en la que, tanto en cloroetenilsilano como en fenilsilano, el Si aparece en un amplio conjunto de estados excitados. El análisis de los resultados conduce a la hipótesis de que la formación del Si implica la participación del SiH_2 como intermediario.
- En la disociación a 290 nm de cloroetenilsilano, cloruro de vinilo y fenilsilano se detectan también emisiones de las bandas de Swan de la molécula de carbono. La formación de $\text{C}_2(\text{d}^3\Pi_g)$ implica procesos de absorción de tres o cuatro fotones, al menos uno de los cuales transcurre en condiciones de saturación.
- En la fotólisis de cetena a 290 nm con pulsos de 4 ns (ó 308 nm y duración de 10 ns) se observan emisiones de dos fragmentos: $\text{CH}(\text{A}^2\Delta)$ y $\text{C}_2(\text{d}^3\Pi_g)$. El acortamiento del pulso, pasando a 20 ps, intensifica la emisión del fragmento $\text{CH}(\text{A}^2\Delta)$, mientras que la que procede de la molécula de carbono se hace indetectable.
- El análisis de los resultados con ayuda de un modelo cinético indica que en el mecanismo de producción de ambos fragmentos la molécula de cetena absorbe dos fotones de la radiación incidente antes de disociarse. En cuanto al radical $\text{CH}(\text{A}^2\Delta)$, existen varios posibles intermediarios del radical, y se dan argumentos a favor del $\text{CH}_2(^1\text{B}_1)$. La formación de la molécula de $\text{C}_2(\text{d}^3\Pi_g)$, que se detecta únicamente con pulsos largos, debe implicar mecanismos de disociación lentos que den lugar a un intermediario del fragmento.
- La irradiación de ciclohexano con láser a 290 nm genera intensas señales de ionización, tanto con pulsos de 20 ps como de 4 ns. Las señales muestran dependencias de orden cuadrático o cúbico frente a la energía del láser, dependiendo de las condiciones de irradiación. La simulación de los procesos de ionización a

través de un modelo cinético indica que el proceso de ionización transcurre mayoritariamente por vía molecular de absorción de tres fotones de 290 nm.

- Al irradiar las muestras de ciclohexano simultáneamente a 290 nm y 580 nm se ha detectado la contribución a la ionización total procedente de un proceso de absorción de dos fotones de 290 nm más un fotón de 580 nm. Este nuevo proceso implica la absorción de una energía equivalente a la necesaria para excitar una 'resonancia gigante' en ciclohexano. Sin embargo, no existe una indicación clara de la participación de esta resonancia en el proceso de ionización multifotónica.

GENERACIÓN DE ARMÓNICOS EN CICLOHEXANO Y BENCENO

- Se ha observado la generación de armónicos elevados (5^{o} , 7^{o} , 9^{o} , 11^{o} y 13^{o}) de radiación láser ultraintensa ($\sim 10^{15}$ Wcm $^{-2}$) a 780 nm en muestras gaseosas de ciclohexano y benceno. Se han detectado, para ambas moléculas, eficiencias de generación comparables a las del gas noble Xe en la región observada.
- El patrón de generación en benceno no es muy distinto del de Xe. Sin embargo, el ciclohexano muestra una elevada eficiencia de generación del 7^{o} armónico (111.4 nm) en detrimento de los demás, es decir, hemos observado una generación de armónicos considerablemente selectiva. Se ha sugerido la posibilidad de que exista una relación entre este efecto y la resonancia gigante presente en la molécula de ciclohexano en la región de energías equivalentes a la del fotón del 7^{o} armónico de la radiación fundamental.

CAPÍTULO VI

Apéndices

VI.1. Apéndice A. Cálculo de poblaciones rovibracionales a partir de espectros de emisión en moléculas diatómicas

En la fotólisis ultravioleta de cloroetenilsilano (sección II.3.1.6) se ha descrito la detección de emisiones, por un lado, de silicio atómico, y por otro, de dos fragmentos diatómicos, SiH y C₂. En el caso del silicio, al ser las emisiones líneas de pequeña anchura, resueltas individualmente, es sencillo, utilizando la relación [2] (pág. 43) conocer las poblaciones relativas de los distintos estados excitados. En el caso de los fragmentos diatómicos, las transiciones electrónicas están claramente asignadas, pero es también deseable disponer de información relativa al contenido en energía vibracional y rotacional con el que se han formado estos fragmentos. Dependiendo del sistema observado, y de la resolución con la que se tomen los espectros, esta información puede ser difícil de obtener, pues a menudo la congestión de líneas en las bandas electrónicas es muy grande. En esta Memoria se ha utilizado para ello un método numérico puesto a punto por Ruiz y Martín ([Ru95a], [Ru95b]), que se describirá brevemente a continuación.

El espectro de emisión correspondiente a una determinada transición electrónica consta de una serie de líneas en las longitudes de onda $\lambda_{v''J''}^{v'J'}$, cuyas intensidades relativas vienen dadas, en primer orden, y con ciertas simplificaciones, a las que haremos referencia a continuación, por la siguiente expresión:

$$I_{v''J''}^{v'J'} \propto q_{v''J''}^{v'J'} (v_{v''J''}^{v'J'})^3 \frac{S_{J''}^{J'}}{2J'+1} N^{v'J'} \quad [51]$$

siendo:

$q_{v''J''}^{v'J'}$: cuadrado de la integral de solapamiento entre las funciones de onda inicial y final.

$v_{v''J''}^{v'J'}$: energía de la transición $\left(v_{v''J''}^{v'J'} = \frac{c}{\lambda_{v''J''}^{v'J'}} \right)$.

$S_{J''}^{J'}$: factor de línea rotacional de Hönl-London.

$N^{v'J'}$: población inicial del estado $v' J'$.

Aquí hemos supuesto que el momento electrónico de la transición es constante en la región en la que las funciones de onda tienen un valor apreciable, y por eso no aparece en la expresión. No aparecen tampoco la degeneración de espín ni la multiplicidad electrónica, debido a que dependen únicamente de los estados electrónicos inicial y final, que son siempre los mismos.

En definitiva, la ecuación [51] indica que la intensidad de emisión de una cierta línea viene dada por el producto de la población del estado superior por la probabilidad de transición al estado inferior. Si pudiéramos resolver en todos los casos las transiciones individuales de una banda electrónica, la determinación de las poblaciones del estado superior no requeriría más que aplicar la relación [51] a cada una de las transiciones. Sin embargo, el caso más frecuente no presenta estas condiciones: el hecho, por un lado, de que las líneas sufran un ensanchamiento debido a efectos físicos varios (colisional y Doppler suelen ser los de mayor importancia), y por otro lado, las limitaciones en resolución inherentes al sistema de detección, hacen que la intensidad detectada a cada longitud de onda presente contribuciones de varias transiciones (todas aquellas cuya separación teórica de la longitud de onda nominal de detección sea menor que la anchura de banda espectral con la que se recoge el espectro).

Ante esta situación, es habitual utilizar el método de prueba y error, según el cual se introducen diferentes distribuciones de población en los estados de vibración-rotación, y se simula el espectro que esas distribuciones producirían hasta conseguir uno de apariencia similar al espectro experimental. El método que se sigue en este trabajo, sin embargo, está planteado a la inversa, de modo que obtengamos la distribución de poblaciones como la mejor solución, en términos que se detallarán más adelante, de un sistema de ecuaciones. Para ello, tendremos que escribir el espectro de emisión, no como un conjunto de ecuaciones individuales, sino como un sistema de ecuaciones acopladas que, en forma matricial, escribiremos como

$$\mathbf{A} \mathbf{X} = \mathbf{B} \quad [52]$$

Representamos aquí por el vector **B** el conjunto de intensidades experimentales medidas a cada longitud de onda. El vector **X** contiene la lista de las poblaciones de cada subnivel, es decir, las incógnitas del sistema. La matriz **A** contiene las probabilidades por las que hay que multiplicar cada población para obtener la intensidad correspondiente, es decir, la información de tipo físico referido a la transición. Más adelante se indica cómo se calculan los coeficientes de la matriz **A**.

La resolución de un sistema de ecuaciones de este tipo, donde puede haber un número grande de niveles emisores, y en el que además aparecen problemas asociados a la limitación en la resolución y la imprecisión o el ruido de los valores de intensidad obtenidos experimentalmente, presenta problemas. El método que se ha elegido para resolver el sistema es el conocido en la literatura como *Método de Descomposición en Valores Singulares* ([Na84], [Go91], [Pr92]), que es particularmente útil por su capacidad de jerarquizar la información contenida en el vector independiente (espectro

experimental) atendiendo a su mayor o menor relevancia para el sistema total. Expondremos brevemente sus características a continuación.

Cualquier matriz $M \times N$ que contenga más filas (M) que columnas (N) admite una descomposición única de la forma

$$\begin{pmatrix} A \\ \end{pmatrix}_{M \times N} = \begin{pmatrix} U \\ \end{pmatrix}_{M \times N} \cdot \begin{pmatrix} \sigma_1 & & \\ & \ddots & \\ & & \sigma_n \end{pmatrix}_{N \times N} \cdot \begin{pmatrix} V^T \\ \end{pmatrix}_{N \times N} \quad [53]$$

donde la matriz U es ortogonal en el sentido de que sus columnas son ortonormales, y para V se verifica $V \cdot V^T = 1$. Los elementos de la matriz diagonal Σ se denominan *valores singulares*, y son cantidades no negativas que aparecen en orden decreciente ($\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \dots \geq \sigma_n \geq 0$). Este tipo de descomposición cumple el objetivo de presentar la información de forma jerarquizada, de modo que los datos correspondientes a valores singulares pequeños poseen una peor relación señal/ruido.

El objetivo principal del cálculo es procurar que el sistema no sea muy sensible a perturbaciones, ya que éstas pueden estar presentes en los datos experimentales, así como en el cálculo de los coeficientes de la matriz A . Para ello hay que seguir lo que se conoce como *Proceso de Regularización*. En este caso hemos utilizado el llamado *Método de Descomposición en Valores Singulares Truncada*, propuesto originalmente en [Ha71] y [Va73], que consiste en sustituir el sistema propuesto por otro en el que los valores singulares más pequeños se hagan cero. De este modo se desprecia la información cuya relación señal/ruido sea pobre, mejorando la calidad del sistema a resolver. Será necesario, por tanto, disponer de un criterio que nos permita conocer el número óptimo de valores singulares a despreciar. Se han propuesto para ello diversos métodos, pero se ha demostrado [Ha92] que todos ellos están asociados a localizar el número de valores singulares para el que se minimizan simultáneamente la norma del vector solución y la norma del vector de los residuos, es decir, $\|X\|_2$ y $\|AX - B\|_2$, donde por $\|\cdot\|_2$ denotamos la norma dos euclídea habitual.

Evaluación de la matriz A

Resta ahora el cálculo de los coeficientes que integran la denominada matriz A . Cuando las transiciones electrónicas en cuestión son bien conocidas, como es nuestro caso, se pueden encontrar en la literatura fácilmente los valores de las longitudes de onda de las transiciones individuales, así como los estados de energía rovibracionales en los estados electrónicos superior e inferior. Sin embargo, para realizar una estimación de

la probabilidad de transición, necesitamos también disponer de las funciones de onda de cada par de estados involucrados en una transición, funciones que habrá que calcular integrando las curvas de potencial de ambos estados. Existen muy distintos enfoques para la determinación de las curvas de potencial, desde cálculos *ab initio* o semiempíricos hasta métodos, como el utilizado en esta Memoria, de *inversión* de los datos espectroscópicos conocidos. En particular, hemos utilizado el método de Rydberg-Klein-Rees-Vanderslice (RKR-V), ampliamente referido en la literatura (por ejemplo, en [Hi90]) para obtener curvas de potencial de moléculas diatómicas con un único mínimo. Es éste un proceso semiclásico, basado en la aproximación WBK, que permite determinar los puntos clásicos de retroceso para cada nivel de energía vibracional a partir de un conjunto de constantes espectroscópicas extraídas de los datos experimentales. A continuación se puede realizar una interpolación suave entre los puntos de retorno, y utilizar el resultado como curva de potencial. Este método es aplicable en la región intermedia del potencial, la región cercana al mínimo. Para las regiones de corta y larga distancia, se han utilizado extrapolaciones habituales, del tipo

$$V_{\substack{\text{corta} \\ \text{distancia}}} = \frac{A}{r^n} + B, \quad \text{o} \quad V_{\substack{\text{corta} \\ \text{distancia}}} = F e^{-br} \quad [54]$$

para cortas distancias, y de la forma

$$V_{\substack{\text{larga} \\ \text{distancia}}} = D + \sum_n \frac{C_n}{r^n} \quad [55]$$

para largas distancias. Esta última expresión es en realidad el desarrollo multipolar del potencial, que podemos truncar para largas distancias. En ella, D es la energía de disociación del estado molecular en estudio. Los coeficientes A , B , F y C_n que aparecen en estas expresiones pueden, bien obtenerse de datos experimentales, o bien calcularse teóricamente.

El paso siguiente es la integración de la ecuación de Schrödinger para el potencial que hemos calculado, proceso que es en cierto modo inverso al de la construcción, por inversión de datos experimentales, de la curva de potencial. Se ha utilizado para la integración un algoritmo de Numerov (ecuación en diferencias finitas de sexto orden), junto con una fórmula de corrector-predictor para el autovalor a cada paso. El algoritmo fue originalmente propuesto por Cooley en [Co61].

Una vez disponemos de las funciones de onda, se puede proceder a calcular los factores de Franck-Condon, realizando, con cualquier método numérico estándar, la integral

$$q_{v''J''}^{v'J'} = \left| \int \psi^{v'J'} \psi_{v''J''} dr \right|^2 \quad [56]$$

Respecto a las fuerzas de línea rotacional, $S_{J''}^{J'}$, hemos utilizado para los cálculos las fórmulas analíticas que aparecen en el libro de Kovács [Ko69], con sus ampliaciones y correcciones que se realizaron más tarde en [Wh73]. En estas referencias están contemplados los factores de intensidad de líneas rotacionales para moléculas diatómicas en cualquier tipo de acoplamiento.

Tras realizar estos cálculos, las únicas incógnitas que restan en la ecuación [51] son en este momento las poblaciones de los niveles vibrorrotacionales del estado electrónico superior, $N^{v'J'}$, de modo que el siguiente paso es la aplicación del algoritmo de descomposición en valores singulares truncada. El algoritmo proporcionará un valor óptimo de valores singulares a despreciar, y asociado a él, un vector solución \mathbf{X} que contiene una estimación del conjunto de poblaciones vibrorrotacionales del estado emisor. Realizando la operación $\mathbf{A} \cdot \mathbf{X}$, obtendremos un vector \mathbf{B} que contiene la lista de intensidades a cada longitud de onda, es decir, un espectro. Estos vectores \mathbf{B} , o espectros simulados, son los que se representan en la sección II.3.1.6 para su comparación con los espectros experimentales.

VI.2. Apéndice B. Datos termoquímicos

A lo largo de la Memoria se describen a menudo los cálculos termoquímicos asociados a reacciones de fotofragmentación molecular. Para realizarlos ha sido necesario acudir a los valores de los calores de formación de moléculas y radicales que aparecen en la literatura. La **Tabla VI - 1** muestra las entalpías estándar de formación de todas las especies que intervienen en los procesos descritos en la Memoria en su estado fundamental. Se tabulan los valores para 298 K. En general las medidas están afectadas de un error considerable, y no siempre accesible en el material publicado. Por lo tanto, y ya que en nuestro caso no requerimos alta precisión en estos valores, hemos optado por tabular únicamente el valor central. Presentamos los datos en orden creciente en el número de átomos que constituyen la especie.

Tabla VI - 1. *Entalpías de formación estándar a 298 K de las especies de interés para la descripción de los procesos de fotofragmentación.*

COMPUESTO	$\Delta H_f^0_{298K} / \text{cm}^{-1}$	REFERENCIA
H ($1s^2S_{1/2}$)	18222	[CR96]
O ($2p^4^3P_2$)	20530	[CR96]
Cl ($3p^5^2P_{3/2}$)	10176	[CR96]
Si ($3p^2^3P_0$)	37616	[CR96]
H ₂ ($X^1\Sigma_g^+$)	0	[CR96]
CH ($X^2\Pi$)	49560	[Ok78]
CO ($X^1\Sigma^+$)	-9828	[Ok78]
C ₂ ($X^1\Sigma_g^+$)	69538	[CR96]
OH ($X^2\Pi$)	2900	[Ok78]
SiH ($X^2\Pi$)	30175	[CR96]
HCl ($X^1\Sigma^+$)	-7715	[CR96]

COMPUESTO	$\Delta H_f^0_{298K} / \text{cm}^{-1}$	REFERENCIA
$\text{CH}_2 (\tilde{X}^3B_1)$	32910	[Ha82]
$\text{C}_2\text{H} (\tilde{X}^2\Sigma^+)$	44000	[Su84]
$\text{C}_2\text{O} (\tilde{X}^3\Sigma^-)$	22180	[Pi81]
$\text{SiH}_2 (\tilde{X}^1A_1)$	22833	[Ja95]
$\text{H}_2\text{O} (\tilde{X}^1A_1)$	20212	[CR96]
$\text{HSiCl} (\tilde{X}^1A')$	3500	[Wa85]
$\text{C}_2\text{H}_2 (\tilde{X}^1\Sigma_g^+)$	19075	[CR96]
$\text{CHCO} (\tilde{X}^2A'')$	14515	[Oa83]
$\text{SiH}_4 (\tilde{X}^1A_1)$	2867	[CR96]
$\text{CH}_2\text{CO} (\tilde{X}^1A_1)$	-3728	[Ba94]
$\text{HC} \equiv \text{CSiH}$	37500	[Fr89]
$\text{C}_2\text{H}_4 (\tilde{X}^1A_g)$	4388	[CR96]
$\text{H}_2\text{C} = \text{CHCl} (\tilde{X}^1A')$	3117	[CR96]
$\text{H}_3\text{SiC} \equiv \text{CH}$	21400	[Do89]
$\text{H}_3\text{SiCH}=\text{CHCl}$	5350	([†])
$\text{C}_6\text{H}_6 (\tilde{X}^1A_{1g})$	6904	[CR96]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3 (\tilde{X}^1A_1)$	8750	[Io87]
$\text{C}_6\text{H}_{12} (\tilde{X}^1A_1)$	-10316	[CR96]

([†]) El calor de formación del cloroetenilsilano ($\text{H}_3\text{SiCH}=\text{CHCl}$) fue estimado a partir de los calores de formación del $\text{H}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$, el $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ y el $\text{CH}_2=\text{CHCl}$.

Por otra parte, en la **Tabla VI - 2** se recoge la información referente a la situación energética de los estados electrónicos relevantes de las especies que se consideran en el trabajo. Al tratarse de información espectroscópica, está afectada de errores mucho menores que los valores de las entalpías de formación. Todos los valores de la **Tabla VI - 2** son relativos al estado electrónico fundamental de la molécula o fragmento que se considere.

Tabla VI - 2. Energías de los estados electrónicos excitados de las especies implicadas en los distintos procesos descritos en el trabajo.

COMPUESTO	T_e / cm^{-1}	REFERENCIA
O ($2p^4 \ ^1D_2$)	15867	[Ra85]
Si ($4s \ ^3P_2^0$)	39955	[Ra85]
Si ($4s \ ^1P_1^0$)	40992	[Ra85]
Si ($3p \ ^3D_3^0$)	45322	[Ra85]
Si ($3d \ ^1D_2^0$)	47352	[Ra85]
Si ($3d \ ^1F_3^0$)	53362	[Ra85]
Si ($3d \ ^1P_1^0$)	53387	[Ra85]
CH ($A \ ^2\Delta$)	23190	[Ra85]
CH ($B \ ^2\Sigma^-$)	26044	[Ra85]
C ₂ ($a \ ^3\Pi_u$)	718.32	[Ma92]
C ₂ ($d \ ^3\Pi_g$)	20022.5	[Ma92]
SiH ($A \ ^2\Delta$)	24193	[Be86]
CH ₂ ($\tilde{a} \ ^1A_1$)	3156	[Bu86]
CH ₂ ($\tilde{b} \ ^1B_1$)	11539	[Bu86]
SiH ₂ ($\tilde{a} \ ^3B_1$)	6300	[Wi93]
SiH ₂ ($\tilde{A} \ ^1B_1$)	15995	[Wi93]

COMPUESTO	T_e / cm^{-1}	REFERENCIA
$\text{SiH}_2 (\tilde{A}^1\text{A}_2)$	38268	[Wi93]
$\text{SiH}_2 (\tilde{B}^1\text{A}_1)$	44616	[Wi93]
$\text{SiH}_2 (\tilde{B}^3\text{B}_1)$	60487	[Wi93]
$\text{SiH}_2 (\tilde{A}^3\text{A}_1)$	49019	[Wi93]
$\text{SiH}_2 (\tilde{B}^3\text{B}_2)$	53552	[Wi93]
$\text{HSiCl} (\tilde{A}^1\text{A}''')$	20717	[Ha97]

CAPÍTULO VII

Referencias

- [Ac77] "Rate equations versus Bloch equations in multiphoton ionization", J. R. Ackerhalt y B. W. Shore, **Phys. Rev. A** **16**, 277 (1977).
- [Ag78] "Saturation effects in resonant three-photon ionisation of sodium with a non-monochromatic field", P. Agostini, A. T. Georges, S. E. Wheatley, P. Lambropoulos y M. D. Levenson, **J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.** **11**, 1733 (1978).
- [Al93] "Non-linear optical properties of vapours of unsaturated hydrocarbons and VUV generation", A. S. Aleksandrovsky, S. V. Karpov, S. A. Myslivets, A. K. Popov y V. V. Slabko, **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.** **26**, 2965 (1993).
- [Ar67] "Measurement of picosecond laser pulse widths", J. A. Armstrong, **Appl. Phys. Lett.** **10**, 16 (1967).
- [As88] "Rydberg states of ketene revealed by multiphoton ionization spectroscopy", M. N. R. Ashfold, A. D. Couch, R. N. Dixon y B. Tutchter, **J. Phys. Chem.** **92**, 5327 (1988).
- [As93] "Multiphoton ionization spectroscopy of free radical species", M. N. R. Ashfold, S. G. Clement, J. D. Howe y C. W. Western, **J. Chem. Soc. Faraday Trans.** **89**, 1153 (1993).
- [Au78] "Pulse-width dependence on intracavity bandwidth in synchronously mode-locked cw dye lasers", C. P. Ausschnitt y R. K. Jain, **Appl. Phys. Lett.** **32**, 727 (1978).
- [Ba97] "Feedback quantum control of molecular electronic population transfer", C. J. Bardeen, V. V. Yakovlev, K. R. Wilson, S. D. Carpenter, P. M. Weber y W. S. Warren, **Chem. Phys. Lett.** **280**, 151 (1997).
- [Ba93] "Femtosecond real-time probing of reactions. XI. The elementary OCIO fragmentation", T. Baumert, J. L. Herek y A. H. Zewail, **J. Chem. Phys.** **99**, 4430 (1993).
- [Ba94] "Production of CH(X^2I) from the multiphoton dissociation of CH₂CO at wavelengths of 279.3 and 308 nm", S. M. Ball, G. Hancock y M. R. Heal, **J. Chem. Soc. Faraday Trans.** **90**, 523 (1994).
- [Be74] "Chloroethylene photochemical lasers: vibrational energy content of the HCl elimination products", M. J. Berry, **J. Chem. Phys.** **61**, 3114 (1974).

- [Be86] “*Infrared emission spectrum of the radical ^{28}SiH : Observation and analysis of the rovibrational bands 1-0, 2-1 and 3-2 in the $X^2\Pi$ ground state*”, M. Betrencourt, D. Boudjaadar, P. Chollet, G. Guelachvili y M. Morillon-Chapey, **J. Chem. Phys.** **84**, 4121 (1986).
- [Be88] “*Competition among collisional deactivation, ionization and dissociation in the multiphoton excitation of octafluorocyclooctatetraene*”, J. J. BelBruno, S. R. Greenfield, R. T. Carl y R. P. Hughes, **J. Phys. Chem.** **92**, 2480 (1988).
- [Be91] “*Multiphoton dissociation dynamics of dimethyl selenide*”, J. J. BelBruno, J. Spacek y E. Christophy, **J. Phys. Chem.** **95**, 6928 (1991).
- [Be92] “*Photodissociation of CH_2 . I. Potential energy surfaces of the dissociation into CH and H* ”, R. A. Beärda, M. C. van Hemert, E. F. van Dishoek, **J. Chem. Phys.** **97**, 8240 (1992).
- [Be96] “*ArF laser dissociation of trisilane*”, R. Becerra, M. Ponz, M. Castillejo, M. Oujja, J. Ruiz y M. Martín, **J. Photochem. & Photobiol. A: Chemistry** **101**, 1 (1996).
- [Bo80] *Principles of Optics*, M. Born y E. Wolf, Pergamon Press, Oxford, 1980.
- [Bo82] “*Secondary excitation of ions in a multiphoton mass spectrometer*”, U. Boesl, H. J. Neusser y E. W. Schlag, **Chem. Phys. Lett.** **87**, 1 (1982).
- [Br94] “*Giant resonances in free atoms and in clusters*”, C. Bréchnignac y J. P. Connerade, **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.** **27**, 3795 (1994).
- [Bu86] “*The potential surface of \tilde{X}^3B_1 methylene (CH_2) and the singlet-triplet splitting*”, P. R. Bunker, P. Jensen, W. P. Kraemer y R. Beardsworth, **J. Chem. Phys.** **85**, 3724 (1986).
- [Bu91] “*Laser-induced fluorescence spectroscopy of jet-cooled SiC_2* ”, T. J. Butenhoff y E. A. Rohlfing, **J. Chem. Phys.** **95**, 1 (1991).
- [Bu96] “*Photodissociation dynamics*”, L. J. Butler, D. M. Neumark, **J. Phys. Chem.** **100**, 12801 (1996).
- [Ca84] “ *$\text{C}_2(d^3\Pi_g)$ formation in the ArF laser multiphoton absorption of vinyl chloride. Quenching by O_2* ”, M. Castillejo, J. M. Figuera, M. Martín, **Chem. Phys. Lett.** **107**, 561 (1984).

- [Ca93] “Rate constants for removal by noble gases of selected rotational levels of methylene $^1B_1(0, 14, 0)$ ”, M. Castillejo, J. M. Figuera, H. A. Zeaiter y M. Oujja, **Chem. Phys. Lett.** **214**, 227 (1993).
- [Ca97a] “IR and UV laser-induced photolysis of 2-chloroethenylsilane”, M. Castillejo, R. de Nalda, M. Oujja, L. Díaz y M. Santos, **J. Photochem. & Photobiol. A: Chemistry** **110**, 107 (1997).
- [Ca97b] “Nanosecond versus picosecond near UV multiphoton dissociation of ketene”, M. Castillejo, M. Martín, R. de Nalda y J. Solís, **Chem. Phys. Lett.** **268**, 465 (1997).
- [Ca98a] “Subpicosecond ionization and dissociation of benzene and cyclic alkanes at 800 and 400 nm”, M. Castillejo, S. Couris, E. Koudoumas y M. Martín, **Chem. Phys. Lett.** **289**, 303 (1998).
- [Ca98b] “Nanosecond versus picosecond molecular multiphoton fragmentation of ketene and cyclohexane”, M. Castillejo, M. Martín y R. de Nalda, **Laser Chem.** **18**, 51 (1998).
- [Ch74] “Tunable dye laser pulse converter for production of picosecond pulses”, C. K. Chan y S. O. Sari, **Appl. Phys. Lett.** **25**, 403 (1974).
- [Ch86] “High power laser photochemistry. Production of neutral atomic and small molecular fragments by UV multiphoton dissociation”, P. Chen, J. B. Pallix, W. A. Chupka y S. D. Colson, **J. Chem. Phys.** **84**, 527 (1986).
- [Ch90] “Efficient molecular dissociation by a chirped ultrashort infrared laser pulse”, S. Chelkowski, A. D. Bandrauk y P. B. Corkum, **Phys. Rev. Lett.** **65**, 2355 (1990).
- [Co61] “An improved eigenvalue corrector formula for solving the Schrödinger equation for central fields”, J. W. Cooley, **Math. Comp.** **15**, 363 (1961).
- [Co77] “Reactions of silanes with halogens: chemiluminiscent products in the ultraviolet-visible spectrum”, C. P. Conner, G. W. Stewart, D. M. Lindsay y J. L. Gole, **J. Am. Chem. Soc.** **99**, 2540 (1977).
- [Co83] “Simple ionisation chambers for VUV detection”, A. Costela, R. G. Caro, C. E. Webb, **J. Phys. E: Sci. Instrum.** **16**, 742 (1983).

- [Cr82] “*UV short-pulse fragmentation of isotopically labeled acetylene: studies of emission with subnanosecond resolution*”, B. B. Craig, W. L. Faust, L. S. Goldberg y R. G. Weiss, **J. Chem. Phys.** **76**, 5014 (1982).
- [CR96] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76th edition, CRC Press, Inc., Boca Raton FL., 1996.
- [Cu93] “*Operation of a femtosecond Ti:sapphire solitary laser in the vicinity of zero group-delay dispersion*”, P. Curley, Ch. Spielmann, T. Brabec, F. Krausz, E. Wintner y A. J. Schmidt, **Opt. Lett.** **18**, 54 (1993).
- [Di82] “*A model for multiphoton ionisation mass spectroscopy with application to benzene*”, W. Dietz, H. J. Neusser, U. Boesl, E. W. Schlag y S. H. Lin, **Chem. Phys.** **66**, 105 (1982).
- [Do89] “*A theoretical investigation of the primary dissociation paths of ethynylsilane*”, J. J. W. McDouall, H. B. Schlegel y J. S. Francisco, **J. Am. Chem. Soc.** **111**, 4622 (1989).
- [Du93] “*Renner-Teller and spin-orbit interactions in SiH₂*”, G. Duxbury, A. Alijah y R. R. Trieling, **J. Chem. Phys.** **98**, 811 (1993).
- [Fl82] “*Temperature dependence of fluorescence lifetime of cyclic alkanes*”, L. Flamigni, F. Barigelletti, S. Dellonte y G. Orlandi, **Chem. Phys. Lett.** **89**, 13 (1982).
- [Fl86] *Chemical applications of ultrafast spectroscopy*, G. R. Fleming, Oxford University Press, New York, 1986.
- [Fr87] “*Above-threshold ionization with subpicosecond laser pulses*”, R. R. Freeman, P. H. Bucksbaum, H. Milchberg, S. Darack, D. Schumacher y M. E. Geusic, **Phys. Rev. Lett.** **59**, 1092 (1987).
- [Fr89] “*A study of competitive secondary dissociation in the thermal decomposition of ethynylsilane*”, J. S. Francisco, C. Kurz y J. J. W. McDouall, **Chem. Phys. Lett.** **162**, 79 (1989).
- [Fr95a] “*High harmonic generation in butane and butadiene*”, D. J. Fraser, M. H. R. Hutchinson, J. P. Marangos, Y. L. Shao, J. W. G. Tisch y M. Castillejo, **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.** **28**, L739 (1995).

- [Fr95b] “*The generation of ultrashort laser pulses*”, P. M. W. French, **Rep. Prog. Phys.** **58**, 169 (1995).
- [Fr96] “*A high intensity titanium-doped sapphire laser*”, D. J. Fraser y M. H. R. Hutchinson, **J. Mod. Opt.** **43**, 1055 (1996).
- [Fu92] “*Jet spectroscopy and excited state dynamics of SiH₂ and SiD₂*”, M. Fukushima, S. Mayama y K. Obi, **J. Chem. Phys.** **96**, 44 (1992).
- [Ga93] “*Radiative lifetimes of CH₂(\tilde{b}^1B_1)*”, I. García-Moreno, E. Lovejoy, C. B. Moore y G. Duxbury, **J. Chem. Phys.** **98**, 873 (1993).
- [Ga97] *Chemical reactions and their control on the femtosecond time scale*, XXth Solvay Conference on Chemistry, Advances in Chemical Physics, vol. 101, editado por P. Gaspard y I. Burghardt, Wiley, 1997.
- [Ge82] “*Nonlinear photochemistry in organic, inorganic and organometallic systems*”, A. Gedanken, M. B. Robin y N. A. Kuebler, **J. Phys. Chem.** **86**, 4096 (1982).
- [Go90] “*C₂ creation, emission and laser-induced fluorescence in flames and cold gases*”, J. E. M. Goldsmith y D. T. Biernacki Kearsley, **Appl. Phys. B** **50**, 371 (1990).
- [Go91] *Matrix computations*, G. H. Golub, C. F. Van Loan, Johns Hopkins University Press, London, 1991.
- [Ha64] “*Locking of He-Ne laser modes induced by synchronous intracavity modulation*”, L. E. Hargrove, R. L. Fork y M. A. Pollack, **Appl. Phys. Lett.** **5**, 4 (1964).
- [Ha71] “*A numerical method for solving Fredholm integral equations of the first kind using singular values*”, R. J. Hanson, **SIAM J. Numer. Anal.** **8**, 616 (1971).
- [Ha86] “*Vibrational relaxation of NCO (\tilde{X}) by rare gases, and rate constant measurement of the NCO + NO reaction*”, G. Hancock y K. G. McKendrick, **Chem. Phys. Lett.** **127**, 125 (1986).
- [Ha82] “*Methylene singlet-triplet energy splitting by molecular beam photodissociation of ketene*”, C. C. Hayden, D. M. Neumark, K. Shobatake, R. K. Sparks y Y. T. Lee, **J. Chem. Phys.** **76**, 3607 (1982).

- [Ha92] “*Analysis of discrete ill-posed problems by means of the L-curve*”, P. C. Hansen, **SIAM Review** **34**, 561 (1992).
- [Ha97] “*Reinvestigation of the HSiCl electronic spectrum: experimental reevaluation of the geometry, rotational constants, and vibrational frequencies*”, W. W. Harper y D. J. Clouthier, **J. Chem. Phys.** **106**, 9461 (1997).
- [He64] “*Spectra and structures of the free HSiCl and HSiBr radicals*”, G. Herzberg y R. D. Verma, **Can. J. of Phys.** **42**, 395 (1964).
- [He66] *Molecular spectra and molecular structure. III. Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*, G. Herzberg, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1966.
- [He69] “*Absorption spectrum of SiH in the vacuum ultraviolet*”, G. Herzberg, A. Laquerqvist, B. J. McKenzie, **Can. J. Phys.** **47**, 1889 (1969).
- [He79] “*Multiphoton ionization spectra of polycyclic alkanes*”, B. A. Heath, N. A. Kuebler y M. B. Robin, **J. Chem. Phys.** **70**, 3362 (1979).
- [He89] “*Laser-assisted deposition of thin films from gas-phase surface-adsorbed molecules*”, I. P. Herman, **Chem. Rev.** **89**, 1323 (1989).
- [He92] “*Giant plasmon excitation in free C₆₀ and C₇₀ molecules studied by photoionization*”, I. V. Hertel, H. Steger, J. de Vries, B. Weisser, C. Menzel, B. Kamke y W. Kamke, **Phys. Rev. Lett.** **68**, 784 (1992).
- [Hi89] “*Where are laser-molecule interactions headed?*”, J. O. Hirschfelder, **Adv. Chem. Phys.** **73**, 1 (1989).
- [Hi90] *A computational approach to chemistry*, D. M. Hirst, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1990.
- [Ho65] “*Anomalous rotational line intensities in electronic transitions of polyatomic molecules: axis-switching*”, J. T. Hougen y J. K. G. Watson, **Can. J. of Phys.** **43**, 298 (1965).
- [Ho83] “*Observation of HSiCl in a chemical vapour deposition reactor by laser-excited fluorescence*”, P. Ho y G. Breiland, **Appl. Phys. Lett.** **43**, 125 (1983).

- [Hs92] “*Ultraviolet laser-induced fluorescence of the C₂H radical*”, Y. C. Hsu, P- R. Wang, M. C. Yang, D. Papousek, Y. T. Chen y W. Y. Chiang, **Chem. Phys. Lett.** **190**, 507 (1992).
- [Hu87] “*Multiphoton ionization spectra of radical products in the F(²P) + ketene system: spectral assignments and formation reaction for CH₂F, observation of CF and CH*”, J. W. Hudgens, C. S. Dulcey, G. R. Long, D. J. Bogan, **J. Chem. Phys.** **87**, 4546 (1987).
- [Hu93] “*The ultraviolet photodissociation dynamics of d₁-vinyl chloride*”, Y. Huang, Y. Yang, G. He y R. J. Gordon, **J. Chem. Phys.** **99**, 2752 (1993).
- [Hu95] “*State resolved translational energy distributions of Cl and HCl in the ultraviolet dissociation of chloroethylenes*”, Y. Huang, Y. Yang, G. He, S. Hashimoto y R. J. Gordon, **J. Chem. Phys.** **103**, 5476 (1995).
- [In84] “*Laser-induced fluorescence of the SiH₂ radical*”, G. Inoue y M. Suzuki, **Chem. Phys. Lett.** **105**, 641 (1984).
- [In85] “*Reactions of SiH₂ (\tilde{X}^1A_1) with H₂, CH₄, C₂H₄, SiH₄ and Si₂H₆ at 298 K*”, G. Inoue y M. Suzuki, **Chem. Phys. Lett.** **122**, 361 (1985).
- [Io87] “*Spectroscopic VUV and MPI studies of phenylsilane; fragmentation and production of silicon*”, A. Ioannidou-Philis, J. G. Philis y A. A. Christodoulides, **J. Molec. Spectrosc.** **121**, 50 (1987).
- [Ip72] “*Passive mode-locking of the cw laser*”, E. P. Ippen, C. V. Shank y A. Dienes, **Appl. Phys. Lett.** **21**, 348 (1972).
- [Is93a] “*Vibrational analysis of SiH₂ (\tilde{A}^1B_1)*”, H. Ishikawa y O. Kajimoto, **J. Mol. Spectr.** **160**, 1 (1993).
- [Is93b] “*Formation and decay of SiC₂ radicals on the 193 nm photolysis of phenylsilane*”, H. Ishikawa y O. Kajimoto, **Chem. Phys. Lett.** **204**, 567 (1993).
- [Is94] “*Photolysis of phenylsilane at 193 nm: Energy distributions of the fragments*”, H. Ishikawa, O. Kajimoto, **J. Phys. Chem.** **98**, 122 (1994).
- [Ja95] “*Direct kinetic studies of silicon hydride radicals in the gas phase*”, J. M. Jasinski, R. Becerra y R. Walsh, **Chem. Rev.** **95**, 1203 (1995).

- [Jo86a] “Rare-gas electron-energy spectra produced by collision-free multi-quantum processes”, U. Johann, T. S. Luk, H. Egger y C. K. Rhodes, **Phys. Rev. A** **34**, 1084 (1986).
- [Jo86b] “Optically biased tunable femtosecond dye laser and spectral windowing of the compressed second harmonic of Nd:YAG”, A. M. Johnson y W. M. Simpson, **IEEE J. Quantum Electron.** **QE-22**, 133 (1986).
- [Ka91] “Direct observation of silicon (3P) following state-selected photofragmentation of \tilde{A}^1B_1 silylene”, R. I. McKay, A. S. Uichanco, A. J. Bradley y J. R. Holdsworth, **J. Chem. Phys.** **95**, 1688 (1991).
- [Ka94] “Competing C-Br and C-C bond fission following $^1[n(O), \pi^*(C=O)]$ excitation in bromoacetone: conformation dependence of nonadiabaticity at a conical intersection”, P. W. Kash, G. C. G. Waschewsky, R. E. Morss, L. J. Butler y M. M. Francl, **J. Chem. Phys.** **100**, 3463 (1994).
- [Kh87] “Picosecond photofragment spectroscopy. I. Microcanonical state-to-state rates of the reaction $NCNO \rightarrow CN + NO$ ”, L. R. Khundkar, J. L. Knee y A. H. Zewail, **J. Chem. Phys.** **87**, 77 (1987).
- [Ki83] “Roles of the Rydberg transitions in fast excitation transfer studied in cyclohexane and n-heptane using synchrotron radiation”, K. Kimura y J. Hormes, **J. Chem. Phys.** **79**, 2756 (1983).
- [Ki91] “Determination of the singlet/triplet branching ratio in the photodissociation of ketene”, S. K. Kim, Y. S. Choi, C. D. Pibel, Q. K. Zheng y C. B. Moore, **J. Chem. Phys.** **94**, 1954 (1991).
- [Km91] “0.5-TW, 125-fs Ti:sapphire laser”, J. D. Kmetec, J. J. Macklin y J. F. Young, **Opt. Lett.** **18**, 1001 (1991).
- [Ko69] *Rotational structure in the spectra of diatomic molecules*, I. Kovács, Adam Hilger Ltd., London, 1969.
- [Ko98] “UV laser multiphoton ionization – dissociation of phenylsilane and its homogeneous dimers”, C. Kosmidis, J. G. Philis, **Int. J. of Mass Spectrometry and Ion Processes** **173**, 143 (1998).
- [Kr90] “Studies of the gas-phase reactive intermediates formed by heterogeneous processes in chlorosilane chemical vapor deposition using photoelectron

- spectroscopy and mass spectrometry*”, G. H. Kruppa, S. K. Shin y J. L. Beauchamp, **J. Phys. Chem.** **94**, 327 (1990).
- [Kr92] “*Femtosecond solid-state lasers*”, F. Krausz, M. E. Fermann, T. Brabec, P. F. Curley, M. Hofer, M. H. Ober, Ch. Spielmann, E. Wintner y A. J. Schmidt, **IEEE J. Quantum Electron.** **QE-28**, 2097 (1992).
- [Kr98] “*Extreme nonlinear optics: exposing matter to a few periods of light*”, F. Krausz, T. Brabec, M. Schnürer y C. Spielmann, **Optics & Photonics News**, pág. 46, julio 1998.
- [La24] “*Spectres d’absorption ultra-violetes de quelques cétènes et de leurs dimères*”, G. C. Lardy, **J. Chim. Phys.** **21**, 353 (1924).
- [La69] “*Photolysis of ketene. Mechanism of hydrogen production and the reaction of methylene with methane*”, A. H. Laufer, **J. Phys. Chem.** **73**, 959 (1969).
- [Le83] “*Laser-induced fluorescence of the HSiF radical*”, H. U. Lee y J. P. Deneufville, **Chem. Phys. Lett.** **99**, 394 (1983).
- [Le95] “*A comparison of the femto-, pico- and nano-second multiphoton ionization and dissociation processes of NO₂ at 248 and 496 nm*”, K. W. D. Ledingham, C. Kosmidis, S. Georgiou, S. Couris y R. P. Singhal, **Chem. Phys. Lett.** **247**, 555 (1995).
- [LH92] *Atoms in intense laser fields*, A. L’Huillier, L. A. Lompré, G. Mainfray y C. Manus, ed. M. Gavrilá, Orlando FL: Academic.
- [Li81] “*Ionization and excitation in non-polar organic liquids*”, S. Lipsky, **J. Chem. Educ.** **58**, 94 (1981).
- [Li89] “*Multiple-harmonic generation in rare gases at high laser intensity*”, X. F. Li, A. L’Huillier, M. Ferray, L- A. Lompré y G. Mainfray, **Phys. Rev. A** **39**, 5751 (1989).
- [Li94a] “*Product yields from multiphoton processes in cyclohexane and solutions of aromatic compounds*”, A. Liu, M. C. Sauer, Jr. y A. D. Trifunac, **J. Phys. Chem.** **98**, 9546 (1994).
- [Li94b] “*High harmonic generation in atomic and diatomic molecular gases using intense picosecond laser pulses – a comparison*”, Y. Liang, S. Augst, S. L.

- Chin, Y. Beaudoin y M. Chaker, **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.** **27**, 5119 (1994).
- [Li97] “*Comparison of high harmonic conversion efficiency in atomic and diatomic molecular gases*”, Y. Liang, A. Talebpour, C. Y. Chien, S. Augst y S. L. Chin, **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.** **30**, 1369 (1997).
- [Lo91] “*Kinetics of intramolecular carbon atom exchange in ketene*”, E. R. Lovejoy, S. K. Kim, R. A. Álvarez y B. Moore, **J. Chem. Phys.** **95**, 4081 (1991).
- [Lu85] “*Collision-free multiple photon ionization of atoms and molecules at 193 nm*”, T. S. Luk, U. Johann, H. Egger, H. Pummer y C. K. Rhodes, **Phys. Rev. A** **32**, 214 (1985).
- [Ma60] “*Stimulated optical radiation in ruby*”, T. H. Maiman, **Nature** **187**, 493 (1960).
- [Ma88] “*Generation of ultrahigh peak power pulses by chirped pulse amplification*”, P. Maine, D. Strickland, P. Bado, M. Pessot y G. Morou, **IEEE J. Quantum Electron.** **24**, 398 (1988).
- [Ma92] “*C₂ spectroscopy and kinetics*”, M. Martín, **J. Photochem. & Photobiol. A: Chemistry** **66**, 263 (1992).
- [Mi85] “*Multiphoton dissociation of Ga(CH₃)₃*”, S. A. Mitchell, P. A. Hackett, D. M. Rayner y M. R. Humphries, **J. Chem. Phys.** **83**, 5028 (1985).
- [Mi93] “*State-specific unimolecular reaction of NO₂ just above the dissociation threshold*”, J. Miyawaki, K. Yamanouchi y S. Tsuchiya, **J. Chem. Phys.** **99**, 254 (1993).
- [Mi95] “*High-order harmonic generation with high-intensity femtosecond laser pulses*”, K. Miyazaki, **J. Nonlin. Opt. Phys. and Mat.** **4**, 567 (1995).
- [Na84] *Compact numerical methods for computers: linear algebra and function minimisation*, J. C. Nash, Wiley, Chichester 1984.
- [Ne83] “*The generation of ultrashort laser pulses*”, G. H. C. New, **Rep. Prog. Phys.** **46**, 877 (1983).
- [Ne90] “*Femtofascination*”, G. New, **Physics World**, pág. 33, julio 1990.

- [Ne95] "Primary reaction channels and kinetics of the thermal decomposition of phenylsilane", H. E. O'Neal, M. A. Ring, D. Kim y K. D. King, **J. Phys. Chem.** **99**, 9397 (1995).
- [Oa83] "Photoelectron spectroscopy of CCO y HCCO", J. M. Oakes, M. E. Jones, V. M. Blerbaum y G. B. Ellison, **J. Phys. Chem.** **87**, 4810 (1983).
- [Ob94] "Detection of silylene and germylene radicals by laser-induced fluorescence", K. Obi, M. Fukushima y K. Saito, **Applied Surface Science** **79/80**, 465 (1994).
- [Ok75] "Photodissociation of acetylene and bromoacetylene in the vacuum ultraviolet: production of electronically excited C₂H and C₂", H. Okabe, **J. Chem. Phys.** **62**, 2782 (1975).
- [Ok78] *Photochemistry of small molecules*, H. Okabe, *Wiley Interscience Publications, New York, 1978.*
- [Ou96a] "Multiphoton dissociation of phenylsilane upon excitation at 212.5 nm", M. Oujja, M. Martín, R. de Nalda y M. Castillejo, **Laser Chem.** **16**, 157 (1996).
- [Ou96b] *Fotodisociación multifotónica en el ultravioleta lejano de moléculas poliatómicas: cetena, fenilsilano y haluros de vinilo*, M. Oujja, Tesis Doctoral. *Universidad Complutense, Madrid, 1996.*
- [Ou96c] "HCl (*B* ¹Σ⁺) y HBr (*B* ¹Σ⁺) emission from the ultraviolet multiphoton dissociation of vinyl chloride and bromide", M. Oujja, J. Ruiz, R. de Nalda y M. Castillejo, **Laser Chem** **16**, 207 (1996).
- [Pa86] "Photoelectron spectroscopy of the excited states of the CH radical", J. B. Pallix, P. Chen, W. A. Chupka y S. D. Colson, **J. Chem. Phys.** **84**, 5208 (1986).
- [Pe70] "CW operation of an organic dye solution laser", O. G. Peterson, S. A. Yuccio y B. B. Snavely, **Appl. Phys. Lett.** **17**, 245 (1970).
- [Pi81] "C₂O ($\tilde{A}^3\Pi_i \leftrightarrow \tilde{X}^3\Sigma^-$): laser induced excitation and fluorescence spectra", **Chem. Phys.** **61**, 451 (1981).
- [Po89] "Picosecond dissociation of ketene: experimental state-to-state rates and tests of statistical theories", E. D. Potter, M. Gruebele, L. R. Khundkar y A. H. Zewail, **Chem. Phys. Lett.** **164**, 463 (1989).

- [Po95] “*ArF laser photolysis of tetraethyl- and tetravinyl-silane*”, J. Pola, J. P. Parsons y R. Taylor, **J. Organometallic Chem.** **489**, C9 (1995).
- [Po96] “*Laser-induced chemical vapour deposition of Si/C/H materials from monoorganosilanes*”, J. Pola, Z. Bastl, J. Šubrt, J. Rasika-Abeyasinghe y R. Taylor, **J. Mater. Chem.** **6**, 155 (1996).
- [Pr92] *Numerical recipes. The art of scientific computing*, W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Cambridge University Press, Cambridge, 1992*.
- [Ra71] “*Electronic spectroscopy of isoelectronic molecules. II. Linear triatomic groupings containing sixteen valence electrons*”, J. W. Rabelais, J. M. McDonald, V. Sherr y S. P. McGlynn, **Chem. Rev.** **71**, 73 (1971).
- [Ra72] “*Rydberg states in cyclic alkanes*”, J. W. Raymond, **J. Chem. Phys.** **56**, 3912 (1972).
- [Ra85] *Reference data on atoms, molecules and ions*, A. A. Radzig y B. M. Smirnov, *Springer Series Chem. Phys., Springer, 1985*.
- [Ra86] “*Time-resolved LIF detection of silylene in the IR MPD of ethylsilane*”, D. M. Rayner, R. P. Steer, P. A. Hackett, C. L. Wilson y P. John, **Chem. Phys. Lett.** **123**, 449 (1986).
- [Ra97] “*Internal conversion in highly excited benzene and benzene dimer: femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy*”, W. Radloff, V. Stert, Th. Freudenberg, I. V. Hertel, C. Jouvet, C. Dedonder-Lardeux y D. Solgadi, **Chem. Phys. Lett.** **281**, 20 (1997).
- [Re91] “*Product state distribution in the photodissociation of vinyl chloride at 193 nm*”, P. T. A. Reilly, Y. Xie y R. J. Gordon, **Chem. Phys. Lett.** **178**, 511 (1991).
- [Ro73] “*Fluorescence of saturated hydrocarbons. III. Effect of molecular structure*”, W. Rothman, F. Hirayama y S. Lipsky, **J. Chem. Phys.** **58**, 1300 (1973).
- [Ro85a] *Higher excited states of polyatomic molecules*, vol. III, M. B. Robin, *Academic Press Inc., Orlando, Florida, 1985*.
- [Ro85b] “*Antibonding σ^* orbitals in molecular spectroscopy*”, M. B. Robin, **Can. J. Chem.** **63**, 2032 (1985).

- [Ru94] “Structured emission induced by ArF laser excitation of ketene in a molecular beam”, J. Ruiz y M. Martín, **Chem. Phys. Lett.** **226**, 300 (1994).
- [Ru95a] “Application of the truncated singular value decomposition method to the obtention of rovibrational population distributions from electronic spectra of diatomic molecules”, J. Ruiz y M. Martín, **Comp. Chem.** **19**, 417 (1995).
- [Ru95b] *Fotodisociación de un haz molecular de cetena a 193 nm. Procesos de uno y dos fotones*, J. Ruiz, Tesis Doctoral. Universidad Complutense, Madrid, 1995.
- [Sa88] “Quenching of C₂H emission produced by vacuum ultraviolet photolysis of acetylene”, R. K. Sander, J. J. Tjee, C. R. Quick y R. J. Romero, **J. Chem. Phys.** **89**, 3495 (1988).
- [Sa96] “IR laser-induced decomposition of 2-chloroethylsilane for chemical vapour deposition of Si/C phases”, M. Santos, L. Díaz, Z. Bastl, V. Hulínský, M. Urbanová, J. Vitek y J. Pola, **J. Mater. Chem.** **6**, 975 (1996).
- [Sa97] “Visible luminiscence study of the infrared multiphoton dissociation of 2-chloroethylsilane”, M. Santos, L. Díaz, J. A. Torresano y J. Pola, **J. Photochem. & Photobiol. A: Chemistry** **104**, 19 (1997).
- [Sc81] “The fluorescence and photofragmentation of liquid saturated hydrocarbons at energies above the photoionization threshold”, F. P. Schwarz, D. Smith, S. G. Lias y P. Ausloos, **J. Chem. Phys.** **75**, 3800 (1981).
- [Sc82] “Laser Doppler spectroscopy of atomic hydrogen in the photodissociation of HP”, R. Schmeidl, H. Dugan, W. Meier, K. H. Welge, **Z. Phys. A** **304**, 137 (1982).
- [Sc88] *Atomic and molecular beam methods*, editado por G. Scoles, Associate Editors Davide Bassi et al., New York, Oxford University Press, 1988.
- [Sc90] “Photodissociation dynamics of H₂S at 121.6 nm and a determination of the potential energy function of SH(A²Σ⁺)”, L. Schnieder, W. Meier, K. H. Welge, M. N. R. Ashfold y C. M. Western, **J. Chem. Phys.** **92**, 7027 (1990).
- [Sc95] *Photodissociation dynamics*, R. Schinke, Cambridge monographs on atomic, molecular and chemical physics, Cambridge University Press, 1995.
- [Sh77] “Narrowband operation of a pulsed dye laser without intracavity expansion”, I. Shoshan, N. N. Danon y U. P. Oppenheim, **J. Appl. Phys.** **48**, 4495 (1977).

- [Sh90] “*Optimal control of selective vibrational excitation of harmonic molecules: analytic solution and restricted forms for the optimal fields*”, S. Shi y H. J. Rabitz, **J. Chem. Phys.** **92**, 2927 (1990).
- [Si89] “*Population rate equations modelling of a resonant ionisation process*”, R. P. Singhal, A. P. Land, K. W. D. Ledingham y M. Towrie, **J. Anal. Atom. Spectrom.** **4**, 599 (1989).
- [Si99] *Structural transformation dynamics in Ge films upon ultrashort laser pulse irradiation*, Jan Siegel, Tesis Doctoral. Universidad Autónoma, Madrid, 1998.
- [Sm77] “*Inelastic light scattering studies of chemical vapor deposition systems*”, J. E. Smith y T. O. Sedgwick, **Thin Solid Films** **40**, 1 (1977).
- [Sp70] “*On the possibility of observing photochemical reactions induced by multiphoton absorption*”, S. Speiser y S. Kimel, **Chem. Phys. Lett.** **7**, 19 (1970).
- [Sp76] “*The 3/2 power law for high order multiphoton processes*”, S. Speiser y J. Jortnep, **Chem. Phys. Lett.** **44**, 399 (1976).
- [St88] “*Numerical analysis of pulse generation in synchronously mode-locked cw dye lasers*”, U. Stamm, **Appl. Phys. B** **45**, 101 (1988).
- [St90] “*Reactions of laser-generated free radicals in silicon deposition processes*”, J. I. Steinfeld, **Spectrochimica Acta** **6A**, 589 (1990).
- [Su84] “*Quantitative photoexcitation and fluorescence studies of C₂H₂ in vacuum ultraviolet*”, M. Suto y L. C. Lee, **J. Chem. Phys.** **80**, 4824 (1984).
- [Sz88] “*Kinetic energy and formation mechanisms of I⁺ and CH₃⁺ from 266-nm picosecond versus nanosecond laser multiphoton absorption*”, D. M. Szaflarski y M. A. El-Sayed, **J. Phys. Chem.** **92**, 2234 (1988).
- [Th86] “*Laser-excited fluorescence detection of SiH₂ produced in IR MPD of organosilanes*”, J. W. Thoman Jr. y J. I. Steinfeld, **Chem. Phys. Lett.** **124**, 35 (1986).
- [Th87] “*Wide fluctuations in fluorescence lifetimes of individual rovibronic levels in SiH₂ (\tilde{A}^1B_1)*”, J. W. Thoman, Jr. y J. I. Steinfeld, **J. Chem. Phys.** **86**, 5909 (1987).

- [Va73] “On the numerical solution of ill-conditioned linear systems with applications to ill-posed problems”, J. M. Varah, **SIAM J. Numer. Anal.** **10**, 257 (1973).
- [Wa85] “Emission spectra of $\text{SiH}(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi)$ and $\text{SiCl}_2(\tilde{A}^1B_1 \rightarrow \tilde{X}^1A_1)$ in the VUV photolyses of silane and chlorinated silanes”, N. Washida, Y. Matsumi, T. Hayashi, T. Ibuki, A. Hiraya y K. Shobatake, **J. Chem. Phys.** **83**, 2769 (1985).
- [Wa93] “Coherent control of quantum dynamics: the dream is alive”, W. S. Warren, H. Rabitz y M. Dahleh, **Science** **259**, 1581 (1993).
- [Wa94] “High-order harmonic generation using high-power lasers”, C. G. Wahlström, **Physica Scripta** **49**, 201 (1994).
- [We94] “Femtosecond versus nanosecond multiphoton ionization and dissociation of large molecules”, R. Weinkauff, P. Aicher, G. Wesley, J. Grotemeyer y E. W. Schlag, **J. Phys. Chem.** **98**, 8381 (1994).
- [Wh73] “Computer checking of rotational line intensity factors for diatomic transitions”, E. E. Whiting, J. A. Paterson, I. Kovács y R. Nicholls, **J. Mol. Spectrosc.** **47**, 84 (1973).
- [Wi55] “Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution”, W. C. Wiley y I. H. McLaren, **Rev. of Scient. Instr.** **26**, 1150 (1955).
- [Wi60] “Fine structure of short-lived states of hydrogen by a microwave-optical method”, L. R. Wilcox y W. E. Lamb Jr., **Phys. Rev.** **119**, 1915 (1960).
- [Wi80] *Wavelengths and transition probabilities for atoms and atomic ions. Part II: Transition probabilities*, W. L. Wiese y G. A. Martin, US Government Printing Office, Washington DC, 1980.
- [Wi93] “Theoretical study of small hydrogenated silicon compounds. I. Theoretical study of the SiH_2 dissociation channels up to 8 eV excitation energy”, C. Winter y P. Millie, **Chem. Phys.** **174**, 2334 (1993).
- [Wi97] “Ultrafast rainbow: tunable ultrashort pulses from a solid-state kilohertz system”, K. R. Wilson y V. V. Yakovlev, **J. Opt. Soc. Am. B** **14**, 444 (1997).
- [Ya85] “Change in the mechanism of laser multiphoton ionization-dissociation in benzaldehyde by changing the laser pulse width”, J. J. Yang, D. A. Gobeli y M. A. El-Sayed, **J. Phys. Chem.** **89**, 3426 (1985).

- [Ya89] *Quantum Electronics*, 3rd edition, A. Yariv, *John Wiley & Sons, Inc., New York, 1989.*
- [Za94] “266 nm CH₃I photodissociation: CH₃ spectra and population distributions by coherent Raman spectroscopy”, M. Zahedi, J. A. Harrison y J. W. Nibler, **J. Chem. Phys.** **100**, 4043 (1994).
- [Ze88] “*Laser femtochemistry*”, A. H. Zewail, **Science** **242**, 1645 (1988).
- [Ze90] “*The birth of molecules*”, A. H. Zewail, **Sci. Am.** **262**, 76 (1990).
- [Ze93] “*Femtochemistry*”, A. H. Zewail, **J. Phys. Chem.** **97**, 12427 (1993).
- [Ze94] *Estudios de estados vibro-rotacionales del metileno ¹B₁ preparado por excitación bifotónica secuencial con láseres*, H. A. Zeaiter, Tesis Doctoral. *Universidad Complutense, Madrid, 1994.*
- [Ze94b] “*Femtochemistry: Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond*”, vols. I y II, A. H. Zewail, *World Scientific, Singapur, 1994.*
- [Ze96] “*Femtochemistry: Recent progress in studies of dynamics and control of reactions and their transition states*”, A. H. Zewail, **J. Phys. Chem.** **100**, 12701 (1996).
- [Zh94] “*Pulse evolution in a broad-bandwidth Ti:sapphire laser*”, J. P. Zhou, G. Taft, C. P. Huang, M. M. Murnane y H. C. Kapteyn, **Opt. Lett.** **19**, 1149 (1994).

Lista de publicaciones

“*Photodissociation of ketene with a tunable laser around 212 nm*”, M. Castillejo, M. Martín, R. de Nalda y M. Oujja. **Chem. Phys. Lett.** **237**, 367 (1995).

“*Multiphoton Dissociation of Phenylsilane upon excitation at 212.5 nm*”, M. Oujja, M. Martín, R. de Nalda y M. Castillejo. **Laser Chem.** **16**, 157 (1996).

“*HCl($B^1\Sigma^+$) and HBr($B^1\Sigma^+$) emission from the ultraviolet multiphoton dissociation of vinyl chloride and bromide*”. M. Oujja, J. Ruiz, R. de Nalda y M. Castillejo. **Laser Chem.** **16**, 207 (1996).

“*Nanosecond versus picosecond near UV multiphoton dissociation of ketene*”, M. Castillejo, M. Martín, R. de Nalda y J. Solís. **Chem. Phys. Lett.** **268**, 465 (1997).

“*Infrared and ultraviolet laser induced photolysis of 2-chloroethenylsilane*”, M. Castillejo, R. de Nalda, M. Oujja, L. Díaz y M. Santos. **J. Photochem. & Photobiol. A: Chemistry** **110**, 107 (1997).

“*Nanosecond versus picosecond molecular multiphoton fragmentation of ketene and cyclohexane*”, M. Castillejo, M. Martín y R. de Nalda, **Laser Chem.** **18**, 51 (1998).

“*Multiphoton ionization and fragmentation of CS₂ under intense short pulse laser radiation*”, E. Koudoumas, R. de Nalda, C. Fotakis y S. Couris. *En prensa en Laser Chem.*

“*High harmonic generation in benzene and cyclohexane*”, N. Hay, E. Springate, M. B. Mason, J. W. G. Tisch, R. de Nalda, M. Castillejo y J. Marangos, en preparación.

“*Observation of HSiCl in the UV photodissociation of 2-chloroethenylsilane*”, R. de Nalda, A. Mavromanolakis, M. Oujja, S. Couris y M. Castillejo, en preparación.

