

## **14. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA: ELECTRONES DE VALENCIA E INTERNOS**



## 14.1 Introducción

A pesar de la abundante información disponible respecto a sustancias de la familia de los sulfenilcarbonilos, poco o nada se conoce acerca de las propiedades electrónicas de estos compuestos. En efecto, se conoce la geometría molecular del estado electrónico fundamental que presentan un gran número de exponentes de esta familia, las propiedades vibracionales de muchas especies han sido estudiadas con profundo detalle, las preferencias conformacionales han sido dilucidadas para un grupo importante de moléculas y se conoce tanto la reactividad como la cinética que siguen estas especies en reacciones químicas de diferente tipo. Sin embargo, propiedades electrónicas básicas como energías de ionización son desconocidas para este tipo de moléculas. En particular, exceptuando un trabajo muy antiguo donde se reportó el potencial de ionización del ácido tioacético,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$  [1], no se encuentran reportados datos en la literatura acerca de espectros fotoelectrónicos de compuestos conteniendo el grupo  $-\text{C}(\text{O})\text{S}-$ .

Más allá del interés *per se* que presenta el conocimiento de nuevas propiedades moleculares, el caso particular del estudio de la estructura electrónica, representa un aspecto de relevancia primaria a fin de lograr una comprensión acabada del resto de las propiedades antes mencionadas.

En el presente trabajo de tesis de doctorado se presentan los primeros resultados sistemáticos tendientes al conocimiento de la estructura electrónica tanto de electrones internos como de electrones de valencia de especies sulfenilcarbonílicas. Para el estudio de los electrones de valencia se utilizó la técnica usual de espectroscopia fotoelectrónica, mientras que en el caso de electrones internos se utilizó como fuente de fotones la radiación proveniente del sincrotrón de Campinas (Brasil), conjuntamente con la utilización de un conjunto de técnicas de detección especiales para este tipo de estudios.

A continuación se describen los fundamentos básicos asociados con procesos de excitación e ionización de especies moleculares. Se establecen las semejanzas y diferencias relacionadas con la excitación de electrones de la capa valencia e internos y el destino de la especie formada durante el proceso de excitación electrónica. Se comentan asimismo, las características salientes de las técnicas de detección de

---

electrones e iones llamadas “coincidentes” y los fundamentos que subyacen a su idoneidad para el estudio de mecanismos de fotodisociación.

## 14.2 Fenómenos de ionización y excitación electrónica

Los fenómenos de ionización o excitación electrónicos en átomos o moléculas pueden ser producidos tanto mediante el uso de partículas (especialmente electrones, pero también átomos excitados) como de radiación electromagnética (fotones de cierta energía). No obstante, existe una diferencia muy importante entre los fenómenos inducidos por el bombardeo de un blanco con fotones o con partículas. Esta diferencia consiste en el hecho de que un fotón debe ser aniquilado en el evento, mientras que una partícula, por ejemplo un electrón, mantiene su identidad luego de la excitación o la ionización del blanco. Así, en un proceso típico, el llamado electrón primario, con energía  $E_p$ , choca con el blanco y es dispersado con energía  $E_s$ , la diferencia de energía  $E_p - E_s$  se imparte al blanco causando la excitación o ionización del mismo. En cambio, en el caso de impacto fotónico toda la energía del fotón es transferida al blanco molecular (excepto en el caso especial del fenómeno de dispersión Compton). Así, tanto los fenómenos de excitación o de ionización causados por radiación electromagnética son procesos “resonantes”, que solo pueden ocurrir cuando la energía del fotón,  $h\nu$ , es coincidente con la diferencia de energía entre los estados de energía final e inicial de la especie que actúa como blanco de la radiación.

En la presente tesis de doctorado se utilizaron diferentes tipos de técnicas experimentales que hacen uso de radiación electromagnética ya sea para producir la excitación o la ionización de distintas moléculas estudiadas.

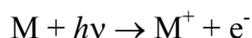
## 14.3 Espectroscopía Fotoelectrónica

Una vez introducido -a mediados de los años 20 del siglo pasado- el concepto cuántico que establece que en átomos y moléculas los electrones existen en orbitales que poseen una energía definida, resultó claro que era necesario el conocimiento de esas energías orbitales para comprender muchos fenómenos de diferentes campos de la ciencia. Experimentalmente, el parámetro que se relaciona de manera más cercana a la energía de un orbital es el potencial de ionización de un electrón ocupando dicho

orbital. Fueron utilizadas varias técnicas a fin de estimar los potenciales de ionización. Por ejemplo, fueron comunes las medidas de “curvas de eficiencia de ionización” que dan cuenta de la variación de la corriente de iones producida por una sustancia a medida que varía la energía de la partícula incidente (fotones o electrones). Sin embargo esta técnica sólo provee información de la energía de enlace de los electrones más externos.

Un avance significativo en el estudio de la estructura electrónica de fue la introducción la técnica conocida como espectroscopia fotoelectrónica. Según la IUPAC [2], la espectroscopia fotoelectrónica (PES, Photoelectron Spectroscopy) es la *técnica espectroscópica que consiste en la medida de la energía cinética de los electrones emitidos en la ionización de una sustancia por la incidencia de fotones energéticos (monocromáticos)*. El rango de energías que abarca la técnica se encuentra comprendida entre 10 y 45 eV por lo que la técnica también se conoce como “espectroscopia fotoelectrónica de ultravioleta (UPS, Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)

Los fundamentos que subyacen la utilización de la espectroscopia fotoelectrónica como técnica que permite obtener información de los potenciales de ionización de los electrones en un orbital, puede considerarse como asociados a principios del Efecto Fotoeléctrico [3]. Si un fotón que incide sobre un átomo o una molécula tiene suficiente energía, puede ionizar a la especie en cuestión:



La energía cinética del electrón eyectado (fotoelectrón) no dependerá de la intensidad de la radiación fotónica incidente. La Ley de Einstein del Efecto Fotoeléctrico da la relación existente entre la energía del fotón impactante,  $h\nu$ , con la energía de ionización  $I$  de la especie que actúa como blanco y la energía cinética  $K$  del fotoelectrón eyectado:

$$K = h\nu - I, \quad h\nu \geq I$$

Este valor de la energía cinética corresponde a un valor aproximado, ya que se está despreciando la energía cinética remanente en el ión que se forma, y tampoco tiene en cuenta el hecho de que en el caso de moléculas, el ión resultante puede ser formado en estados vibracional o rotacionalmente excitados. La primera de estas aproximaciones usualmente no tiene consecuencias importantes ya que los fenómenos de ionización no escapan al principio de conservación del momento, que requiere que

el electrón eyectado –la especie más liviana– sea quien acarree consigo la mayor parte de la energía cinética. La segunda de las limitaciones puede ser importante, en cuyo caso la expresión anterior debe explicitar el contenido de energía vibracional y/o rotacional de ión formado.

Para la obtención de un espectro fotoelectrónico se irradia la muestra con luz monocromática (normalmente proveniente de una lámpara de helio,  $h\nu = 21,2 \text{ eV}^1$ ). Como esta energía puede ser suficiente para la ionización de varios electrones, el efecto neto de la irradiación de una muestra dada es la formación de “racimos” de electrones, cada uno de ellos consistentes en una cierta cantidad de electrones de igual energía provenientes de un mismo orbital (obviamente todos estos orbitales tienen un valor de  $I$  menor que la energía de la radiación incidente) de diferentes moléculas de la muestra. La cantidad de electrones presentes en cada uno de estos racimos dependerá de la probabilidad de ionización (sección eficaz de ionización), una propiedad intrínseca del orbital en estudio. La probabilidad que ocurra un proceso que involucre a dos fotones actuando en una misma molécula es despreciablemente baja, al menos en las condiciones de trabajo de los espectrofotómetros comúnmente utilizados. Entonces, para el estudio de moléculas mediante espectroscopia fotoelectrónica, la Ley de Einstein del Efecto Fotoeléctrico es:

$$K_n = h\nu - I_n - E^{\text{vib}} - E^{\text{rot}}$$

Donde  $n$  representa al racimo  $n$ ésimo de electrones y  $E^{\text{vib}}$  y  $E^{\text{rot}}$  son respectivamente los valores de energía vibracional y rotacional de los estados vibracionales y rotacionales en que queda formado el ión luego de la ionización.

Mediante la espectroscopia fotoelectrónica es posible medir la intensidad y la energía cinética de los diferentes racimos de electrones formados en el proceso de ionización. Los analizadores de energía comúnmente utilizados en un espectrofotómetro son del tipo de deflexión electrostática o magnética. Una vez que llegan al analizador, los electrones recorren diferentes caminos dependiendo de la velocidad con que entraron y el valor del campo deflector. Este campo se varía progresivamente de manera que todos los racimos de electrones hacen foco en una

---

<sup>1</sup> Se utiliza como fuente de excitación la radiación proveniente de una lámpara de descarga conteniendo helio a baja presión. En las condiciones normalmente utilizadas de voltajes aplicados y presión de gas, el 97 % de los átomos de He sufren una excitación electrónica del estado fundamental electrónico  $1s^2$  al estado electrónico excitado  $1s^1 2p^1$ , cuya relajación emite fotones de energía 21,2 eV.

---

rendija de salida. Los electrones que pasan la rendija de salida chocan contra un detector dando origen a una señal. De esta manera, un espectro fotoelectrónico consiste en una gráfica que da cuenta del número de electrones que se registran para diferentes valores de campo aplicado en el analizador, o diferentes valores de energía cinética de los electrones.

Una dada transición de ionización directa no está restringida por ninguna regla de selección de simetría debido a que el electrón eyectado puede adoptar el momento angular necesario y hacer que el proceso tenga un dipolo eléctrico permitido. Por tanto, puede observarse la ionización hacia cualquier estado excitado catiónico obtenido mediante la remoción de un electrón dentro del rango de energías fotónicas utilizado. Esto es, pueden observarse ionizaciones correspondientes a la eyección de electrones de cualquiera de los orbitales ocupados.

La remoción de un electrón produce un cambio en la estructura electrónica y de enlace de una molécula, resultando en un cambio de sus separaciones internucleares de equilibrio. Si el cambio geométrico es suficientemente grande, la transición más probable desde el estado fundamental de la molécula neutra corresponde a estados vibracionales excitados del estado iónico final. Cuando estos estados vibracionales están resueltos, el cambio en el espaciado vibracional del estado inicial y final, da una medida del cambio en las frecuencias vibracionales y las constantes de fuerza asociadas con la excitación. El patrón de intensidades de transición hacia los niveles vibracionales excitados, relacionado con los factores de Franck-Condon (Apéndice III), da una medida del cambio en las distancias de enlace.

La probabilidad de ionización depende de la energía del fotón incidente, el carácter atómico de los orbitales ionizados, el ángulo al cual son colectados los fotoelectrones y la naturaleza o estado de polarización de los fotones incidentes. Estas probabilidades de fotoionización son entendidas en términos de secciones eficaces de fotoionización. La dependencia de las secciones eficaces de ionización con la energía de ionización es particularmente útil en la asignación de espectros fotoelectrónicos de moléculas poliatómicas.

De manera similar a lo referido en los párrafos anteriores, la absorción de radiación con energías fotónicas mayores produce la ionización de electrones internos o de carozo atómico, dando lugar a la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS

“X-ray Photoelectron Spectroscopy”) aproximadamente en el rango de 200 a 2000 eV<sup>2</sup> (Esta técnica también conocida con el nombre de ESCA Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, fue desarrollada por Kai M. Siegbahn, Premio Nóbel de Química 1981). Para esta región de energías, se encuentra que una molécula absorbe radiación en zonas muy específicas del espectro, correspondientes a los bordes de absorción de los átomos que componen la molécula. Estas transiciones corresponden a excitaciones de electrones de capas internas, donde los orbitales pueden representarse como pertenecientes al tipo orbitales atómicos. Sin embargo, en cada región de ionización de electrones internos se encuentran manifestaciones de una gran cantidad de fenómenos “moleculares”. De esta manera, a través de la excitación de electrones internos pueden estudiarse las características de la estructura electrónica de la molécula.

#### 14.4 Destino de la especie excitada

A pesar de las similitudes existentes entre los procesos primarios de ionización involucrando electrones internos y de valencia, existen diferencias importantes respecto al destino final del ión formado en dicho proceso. En efecto, para elementos del primer período de la tabla periódica, la vida media de un estado de carozo excitado es sumamente corto, cerca de 10 femtosegundos, por lo que la velocidad de los procesos involucrados en la desexcitación electrónica es de aproximadamente  $10^{14}$  por segundo.

De manera general, los procesos de desexcitación más comunes son los siguientes:

##### 14.4.1 Fluorescencia de rayos-X

La radiación incidente ioniza un electrón interno o de carozo de la especie (nivel K). Un electrón externo (inicialmente en un nivel X) puede llenar el hueco generado por el fotoelectrón. La diferencia de energía entre los niveles exterior e

---

<sup>2</sup> La utilización de radiación electromagnética en la zona comprendida entre aproximadamente 50 y 200 eV, en el extremo del ultravioleta lejano y el comienzo de los rayos X suaves, da origen a las denominadas técnicas de ultravioleta de vacío (VUV Vacuum ultraviolet) o espectroscopia fotoelectrónica de rayos X suaves SXPS (Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy).

interior  $E_X - E_K$  es emitida como radiación de fluorescencia, con fotones de energía correspondientes a dicha diferencia energética.

#### 14.4.2 Emisión de Electrones Auger

Mediante este mecanismo, el hueco producido inicialmente es llenado por un electrón externo, inicialmente en un nivel X, como en el caso anterior, pero el fotón producido en este decaimiento ioniza a un segundo electrón de energía igual o menor al anterior (electrón en un nivel X o V), que es eyectado de la especie blanco con una cierta energía cinética. Este electrón se denomina “electrón Auger” y en una primera aproximación, consistente en despreciar efectos de relajación electrónica en las especies cargadas, su energía cinética,  $K^{\text{Auger}}$ , estará dada por:

$$K^{\text{Auger}} = E_K - E_X - E_V$$

Como se observa de la ecuación anterior, la energía del electrón Auger será independiente de la energía del fotón incidente. Otra característica importante es que el estado final de la especie que actúa como blanco corresponderá a un ión doblemente cargado. A diferencia de la ionización directa, en la cual el estado final de la especie diana es debido a un efecto directo de la radiación incidente, el proceso Auger se dice es un proceso secundario. Este esquema de relajación Auger corresponde a una descripción general del proceso, que puede mostrar distintas características dependiendo de los electrones y orbitales particulares que intervienen en el proceso, como se verá más adelante.

La probabilidad del decaimiento Auger respecto a la fluorescencia de rayos-X es mayor para elementos livianos. Como una estimación grosera, la contribución del decaimiento por fluorescencia de rayos-X para el átomo de carbono es de menos del 1 %, alcanzando un 10 % para el átomo de argón.

#### 14.4.3 Autoionización

En este proceso, el fotón incidente causa la excitación de un electrón desde el carozo atómico hacia un nivel desocupado para formar una especie excitada electrónicamente. Si esta energía de excitación excede la energía necesaria para la ionización de cualquier otro electrón, la molécula puede sufrir un rearrreglo electrónico para formar un ion mediante la expulsión de un electrón. Este electrón eyectado se conoce como electrón de autoionización. El estado final del proceso es

una especie iónica simplemente cargada. El proceso se origina a partir de un fenómeno resonante, esto es, la energía del fotón incidente debe ser igual a la diferencia de energía existente entre la especie en su estado excitado y el estado electrónico fundamental. Se observa comúnmente este proceso en experiencias en las que la energía fotónica se varía de forma continua apareciendo como respuesta picos bien definidos superpuestos a las bandas de ionización. Nuevamente este esquema del proceso de Autoionización corresponde a una descripción general, que puede mostrar distintas características dependiendo de los electrones y orbitales particulares que intervienen en el proceso, como se verá seguidamente.

#### 14.5 Relajación electrónica de estados de hueco de carozo excitado

A partir de la discusión anterior, resulta claro que la excitación o ionización de electrones internos sigue una dinámica de procesos diferente a los observados en el caso de la excitación o ionización de electrones de valencia. Conviene ahondar en la descripción de las formas de relajación electrónica de los estados de hueco de carozo excitado. Para una descripción más detallada de estas dinámicas se seguirá el artículo de revisión escrito por Hanson [4], complementado con el aporte de otros autores [5].

En la Tabla 14.1 se presentan algunos de los procesos de relajación electrónica asociados con el decaimiento de un hueco de carozo excitado. En estas ecuaciones **c** representa un orbital de carozo, **v** un orbital ocupado de valencia, **u** un orbital de valencia desocupado o bien un orbital Rydberg y **s** representa un orbital del tipo “shape-resonance”<sup>3</sup>. El término orbital se usa de manera general para significar una función de onda uni-electrónica. Un electrón libre de la influencia del potencial molecular se representa por  $e^-$ . Por ejemplo, la “configuración electrónica” de la molécula en su estado fundamental se representa como  $\mathbf{c}(2)\mathbf{v}(n)\mathbf{u}(0)$ , donde por simplicidad se supone que los orbitales de carozo corresponden a niveles K (orbitales  $ns$ ), hay  $n$  electrones ocupando orbitales de valencia, mientras los orbitales de valencia por encima del orbital ocupado de mayor energía, HOMO (Highly Occupied Molecular Orbital) están desocupados.

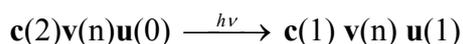
---

<sup>3</sup> Un orbital del tipo “shape-resonance” corresponde a un orbital con energías por encima del umbral de ionización, pero cuya función de onda tiene una amplitud larga en la vecindad de la molécula, por lo que no puede considerarse perteneciente a la región del continuo.

**Tabla 14.1.** Procesos de relajación electrónica asociados con el decaimiento de un hueco de carozo excitado

Proceso	Estado inicial	Estado final	Carga
Autoionización Participante	$c(1)v(n)u(1)$	$c(2)v(n-1)u(0)+e^-$	+1
Autoionización Espectador	$c(1)v(n)u(1)$	$c(2)v(n-2)u(1)+e^-$	+1
Doble autoionización participante	$c(1)v(n)u(1)$	$c(2)v(n-2)u(0)+2e^-$	+2
Autoionización doble espectador	$c(1)v(n)u(1)$	$c(2)v(n-3)u(1)+2e^-$	+2
Autoionización de cascada	$c(2)v(n-2)u(1)$	$c(2)v(n-2)u(0)+e^-$	+2
Decaimiento Auger	$c(1)v(n)$	$c(2)v(n-2)+e^-$	+2
Decaimiento Auger con shake-up	$c(1)v(n)$	$c(2)v(n-3)u(1)+e^-$	+2
Doble decaimiento Auger	$c(1)v(n)$	$c(2)v(n-3)+2e^-$	+3
Decaimiento Intercanal	$c(1)v(n)s(1)$	$c(2)v(n-1)s(0)+e^-$	+1

Se considerará en primer lugar el caso de una excitación resonante hacia un orbital inicialmente vacante, con la generación de un hueco de carozo:



Son posibles varios canales de desexcitación, los más importantes son: Decaimiento Auger Participante, Decaimiento Auger Espectador, Autoionización en Cascada y los Dobles Procesos Auger Participante y Espectador.

En el llamado Decaimiento Auger Participante, el electrón excitado en el proceso primario sufre un proceso del tipo Auger y la molécula pierde un electrón de valencia dando lugar a una especie denominada estado de “1-hueco” ( $c(2)v(n-1)u(0)$ ). En el proceso Decaimiento Auger Espectador, el electrón del orbital de mayor energía no está involucrado en el proceso de relajación electrónica y el estado final corresponde a un estado denominado “2-huecos 1-electrón” ( $c(2)v(n-2)u(1)$ ). Ambos procesos dejan a la especie con un estado de carga +1.

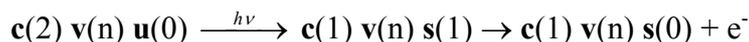
Debe notarse que estos estados finales pueden alcanzarse mediante fotoemisión directa. Por tanto se espera que el espectro electrónico muestre señales ubicadas a valores correspondientes a la energía de la transición de resonancia menos los potenciales de ionización de los electrones de valencia tales como se miden en un espectro fotoelectrónico estándar. En el caso de procesos de Decaimiento Auger Espectador, la molécula queda con dos huecos en sus orbitales de valencia y un electrón en un orbital de mayor energía. Estos mismos estados se alcanzan en fotoemisión directa mediante fenómenos de “shake-up”, por lo que los valores de las transiciones deben ser similares. Si bien las intensidades de procesos equivalentes de

fotoionización y autoionización serán diferentes, las diferencias de energías observadas en los espectros electrónicos deben ser coincidentes, ayudando a la asignación de estas transiciones.

También pueden ocurrir procesos de relajación que involucren la emisión de más de un electrón, como en los decaimientos Auger Doble Participante y Doble Espectador. Estos canales dejan la molécula con una carga +2 y estados “2-huecos” ( $\mathbf{c}(2) \mathbf{v}(n-2) \mathbf{u}(0)$ ) y “3-huecos 1-electrón” ( $\mathbf{c}(2) \mathbf{v}(n-3) \mathbf{u}(1)$ ), respectivamente.

Ya que la relajación del hueco de carozo puede dejar a la especie ya sea con un hueco profundo en sus niveles de valencia, o también con un electrón en un orbital de alta energía, pueden ocurrir adicionalmente procesos de autoionización subsecuentes, denominados “retardados” o Autoionización en Cascada ( $\mathbf{c}(2)\mathbf{v}(n-2)\mathbf{u}(0)$ ).

Las especies excitadas por fenómenos de “shape-resonance” decaen rápidamente a estados del continuo:



Este diagrama representa la ionización de un electrón de carozo *vía* un orbital del tipo “shape-resonance”. En el primer paso un electrón de carozo interno es excitado a un orbital ubicado por encima del umbral de ionización que tiene una amplitud larga en la vecindad de la molécula. El segundo paso representa la separación del electrón de la molécula. La relajación subsecuente es idéntica a la situación donde el electrón interno es ionizado directamente ( $\mathbf{c}(1) \mathbf{v}(n)$ ). Estos canales se corresponden con los decaimientos Auger de tipo Normal ( $\mathbf{c}(2) \mathbf{v}(n-2)$ ), “Shake-up” ( $\mathbf{c}(2) \mathbf{v}(n-3)\mathbf{u}(1)$ ) y Decaimiento Auger Doble ( $\mathbf{c}(2) \mathbf{v}(n-3)$ ).

Los procesos uni electrónicos arriba mencionados pueden estudiarse mediante espectroscopia electrónica ya que los electrones son eyectados con una energía bien definida. Los eventos que involucran la emisión de dos electrones son más difíciles de detectar de forma aislada, ya que la energía cinética se comparte entre ambos electrones y produce una distribución ancha y continua de energías electrónicas. Para dilucidar proceso multi-electrónicos se necesita utilizar técnicas relativamente sofisticadas, tales como las espectroscopias de electrones de baja energías o técnicas de coincidencia electrón –electrón.

## 14.6 Fragmentación ultra rápida. Modelo de carozos equivalentes

Los estados finales producidos por la desexcitación de un estado de carozo excitado corresponden a estados iónicos altamente excitados y pueden ser iones múltiplemente cargados. Se verá más adelante que estas especies son inestables y se fragmentan formando finalmente especies iónicas más pequeñas.

Es posible, no obstante, que la disociación ocurra directamente desde el estado excitado primario, esto es, previamente a la desexcitación electrónica. La fuerza impulsora de esta disociación puede entenderse en términos del modelo de carozos equivalentes. En este modelo, un átomo con un hueco de carozo y una carga nuclear  $Z$  tiene las propiedades del ión con número atómico  $Z+1$ , debido a la pérdida de la protección electrónica causada por el electrón de carozo ionizado. En particular, si  $Z$  es un átomo que forma parte de una molécula ionizada a nivel de sus electrones de carozo atómico, las propiedades de valencia del átomo  $Z+1$  determina si el estado de hueco de carozo será enlazante o disociativo.

En 1986 Morín y Nenner [6] reportaron la observación de un fenómeno de disociación rápida en competencia con procesos de autoionización para la molécula de HBr excitada al nivel de electrones 3d internos del átomo de bromo. El modelo de carozos equivalentes transforma a la molécula de HBr excitada al nivel del átomo de bromo en  $\text{HAr}^+$ . La superficie potencial para esta especie es altamente repulsiva y el átomo de hidrógeno escapa con una alta velocidad. Este fenómeno ocurre en una escala de tiempo comparable a la desexcitación de un estado de carozo excitado, del orden de  $10^{-14}$  segundos. Las evidencias para este mecanismo consisten de una serie de estructuras en el espectro electrónico del HBr que no pueden explicarse como producidas por el estado iónico de la molécula, sino en términos del estado iónico del átomo.

Cuando se reemplaza un átomo de hidrógeno por grupos más pesados, la escala de tiempo para la disociación aumenta y la autoionización molecular compite más eficientemente con el proceso de disociación. Por tanto, los procesos de fragmentación ultra rápida requieren átomos o grupos livianos unidos a centros atómicos cuya valencia no tolere un incremento en el número atómico.

## 14.7 Fotofragmentación

Siguiendo la recomendación de Greene y Zare [7], se designa con el término fotofragmentación al *conjunto de procesos que dan como resultado la eyección de una o varias partículas (que pueden ser de diferente naturaleza: iones, electrones o fragmentos neutros), luego que un sistema originariamente en su estado fundamental absorbe un fotón de una dada longitud de onda.*

Debe notarse que de acuerdo con esta definición, la fotofragmentación no tiene particularmente en cuenta el estado intermediario a partir del cual se fragmenta la especie excitada, interesándose solamente en los procesos que dan lugar a la formación de las partículas provenientes del sistema originario.

De una manera esquemática, para el estudio de los procesos de fotoionización y fotofragmentación se puede dividir la región espectral “electrónica” en 3 dominios:

- (i) Dominio de baja energía (1-10 eV): corresponde a la zona de energías por debajo del primer potencial de ionización, donde los procesos dominantes corresponden a excitaciones de los electrones de valencia.
- (ii) Rango de energía intermedia (10-50 eV): los electrones de valencia son excitados hacia orbitales desocupados, orbitales Rydberg y también se producen excitaciones que conducen a estados correspondientes al continuo de energía.
- (iii) Dominio de alta energía (50-1000 eV): además de los anteriores fenómenos es posible la excitación de electrones de carozo.

En el presente trabajo se han realizado estudios de fotofragmentación de moléculas irradiadas con fotones de longitud de onda correspondientes a las zonas de alta energía. La desexcitación de la especie irradiada conduce a la fragmentación y la concomitante formación de iones, que pueden ser simple o múltiplemente cargados. La naturaleza del estado electrónico de la especie diana previo a la fotofragmentación no será el objeto de estudio directo. Se estudiará la ocurrencia de mecanismos de fotodisociación concertados y secuenciales.

A continuación se describen los procesos principales que dan lugar a la aparición de iones, los fundamentos de las técnicas de detección y la información que puede obtenerse de los métodos experimentales utilizados en este trabajo.

## 14.8 Explosión coulombica

La investigación de la fragmentación de moléculas seguida a una excitación de un electrón de carozo fue iniciada por Carlson y White en 1966 [8]. Estos autores irradiaron HI, DI y CH<sub>3</sub>I con rayos X de 8-9 keV de energía provenientes de una fuente de tungsteno. La distribución espectral de la fuente convolucionada con las secciones eficaces de ionización para las diferentes capas electrónicas mostró que, aún cuando la energía incidente era capaz de ionizar capas electrónicas K, la mayoría de las vacancias electrónicas se producían en la capa L del yodo. A partir de un proceso de cascada Auger se origina un ión molecular altamente cargado que posteriormente se disocia en fragmentos cargados, mediante un proceso que se denominó “explosión coulombica”. Para CH<sub>3</sub>I, la reacción más probable resultó ser: CH<sub>3</sub>I → C<sup>+2</sup> + I<sup>+5</sup> + 3 H<sup>+</sup> + 10 e<sup>-</sup>. Se calcularon las energías cinéticas que resultan a partir de una repulsión coulombica de estos iones a partir de las posiciones iniciales de los átomos en la molécula. Los resultados obtenidos mostraron un acuerdo cualitativo con la distribución de energía cinética medida a partir del espectro de masas.

Este tipo de estudios fue extendido en el año 1972 por Carlson y Kruse [9] para el caso de moléculas conteniendo sólo elementos del primer periodo de la Tabla Periódica de los Elementos. Para estas moléculas con solamente dos capas electrónicas, no puede ocurrir una cascada Auger ya que cada vacancia en una capa K produce un solo evento Auger con la pérdida total de dos electrones de valencia. En general, el comportamiento para moléculas poliatómicas conteniendo este tipo de átomos, excitadas a niveles de sus electrones de carozo no puede explicarse simplemente como una separación de fragmentos cargados. En particular, el rendimiento de iones atómicos cae bruscamente para este tipo de sistemas.

Para enfatizar este punto, el mecanismo de “Explosión Coulombica” se define en los siguientes términos: *la fragmentación de una molécula luego de la excitación de un electrón interno siguiendo un mecanismo de explosión coulombica se caracteriza por un rendimiento extremadamente alto (>90%) de iones atómicos, producidos con altas energías cinéticas.* En este mecanismo, esencialmente todos los canales de relajación de huecos de carozo electrónicos colocan a la especie en zonas de la superficie de energía potencial que son repulsivas para todos los enlaces de la molécula y en las cuales dominan fuerzas de Coulomb entre cargas positivas.

#### 14.9 Detección de iones. Espectrometría de masa de tiempo de vuelo

La probabilidad de que una molécula irradiada con fotones de energía mayor que 10 eV sufra un proceso de ionización es muy alta y eventualmente el correspondiente rendimiento cuántico alcanza un valor cercano a la unidad. Para el caso ideal que el rendimiento cuántico de ionización es igual a la unidad y no ocurren procesos de ionización múltiple, el rendimiento total de iones coincide con la sección eficaz de absorción. Consecuentemente la detección de todos los iones producidos (ion “padre” y posibles fragmentos) en función de la energía de los fotones incidentes es una herramienta complementaria a las espectroscopías de absorción y emisión.

La radiación sincrotrón ofrece la posibilidad de contar con radiación electromagnética monocromática, la cual puede sintonizarse de forma continua en un amplio rango de energías. Sin embargo, la medida de espectros de absorción en la zona de UV de vacío o de rayos X suaves de sustancias gaseosas es complicada de realizar debido a la necesidad de contar con una presión de muestra elevada en la cámara de trabajo. Como la mayoría de las líneas de luz que operan en esta zona espectral no contienen ventanas de ningún tipo entre la zona de trabajo, los monocromadores y el anillo de electrones, es fácilmente entendible que los problemas que acarrear dichas medidas no son triviales (Apéndice V). Es así que se utilizan comúnmente técnicas espectroscópicas de detección de iones (generalmente cationes).

Entre estas técnicas se destacan las espectrometrías de masas, especialmente la técnica de tiempo de vuelo. El fundamento de esta técnica se desarrolla en detalle en el apéndice VI. Para obtener un espectro de masas de tiempo de vuelo es necesario un origen temporal, un tiempo cero del experimento. En un espectrómetro de masas usual, este tiempo cero está dado por la aplicación del voltaje acelerador de los iones en forma de pulso. Como se mencionó anteriormente, el efecto de la radiación incidente sobre una molécula conduce generalmente a la eyección de uno o más electrones. Se han desarrollado métodos en los cuales estos electrones son colectados y su detección es utilizada como disparador del tiempo de vuelo de los iones. Se tiene así que es posible la detección de electrones e iones que son producidos en un mismo evento disociativo. Las técnicas de este tipo se denominan de detección en COINCIDENCIA, las que utilizadas conjuntamente con una fuente de energía de excitación variable, brindan la posibilidad de obtener información detallada acerca de

---

los niveles electrónicos y los canales de disociación que siguen a la ionización de electrones situados a un nivel de energía particular de una molécula.

#### 14.10 Espectros de coincidencias

Se considera el proceso de fotoionización simple mediante el cual se producen un fotoelectrón y un ión cargado  $M^{+1}$  como consecuencia de la incidencia de un fotón sobre una molécula  $M$ . La energía del fotón se comparte entre la energía interna del ión residual y la energía cinética del electrón. Así, para una cierta energía del fotón incidente, el ión molecular puede ser formado en varios estados energéticos diferentes. Si un estado particular del ión decae vía un proceso disociativo, la detección de los productos puede hacerse en coincidencia con el electrón eyectado en el proceso de ionización primario.

Así las técnicas de detección en coincidencia se basan esencialmente en la correlación temporal de estos eventos [10]. La detección del fotoelectrón, la partícula más liviana, da la señal que indica que entre aproximadamente 20 y 100 ns antes ha tenido lugar un proceso de ionización molecular. Cualquier ión producido en el mismo evento arribará al detector con un de retardo específico con respecto a la señal del fotoelectrón. Todas las partículas que no estén temporalmente correlacionadas con dicho evento llegarán al detector con un tiempo de retardo no específico, a intervalos de tiempo azarosos y no darán origen a una señal estructurada. Estrictamente esto es correcto si la fuente de luz es esencialmente continua en el tiempo, o en otras palabras si el período de tiempo entre dos pulsos de luz sucesivos es corto comparado con el tiempo de vuelo de las partículas correlacionadas temporalmente, de otra forma la detección de partículas no correlacionadas temporalmente puede dar lugar a una señal estructurada denominada “falsa coincidencia”. Una manera muy efectiva de reducir estas falsas coincidencias es utilizar condiciones experimentales que aseguren que el tiempo de separación entre dos eventos de ionización sucesivos sea mucho mayor que el tiempo de análisis de la partícula más lenta. Esto requiere mantener el número de eventos de ionización a un nivel bajo, situación que se consigue generalmente mediante el control de la presión de la muestra.

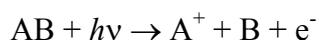
Otro factor adicional importante es lograr una alta eficiencia en la recolección tanto de electrones como de iones, por lo que el uso de analizadores de alta

transmisión (por ejemplo espectrómetros de tiempo de vuelo para la detección de iones) se hace indispensable para estos experimentos.

#### 14.11 Espectros PEPICO (Photoelectron Photoion Coincidence)

Los procesos de fotoionización molecular pueden estudiarse exitosamente utilizando la técnica de espectroscopia fotoelectrónica, que permite determinar la probabilidad relativa de excitar un estado electrónico específico mediante la determinación de la sección eficaz de excitación. No obstante, para conocer lo que sucede con el ión molecular formado en estos procesos, deben utilizarse técnicas de coincidencia.

Los experimentos de espectroscopia PEPICO permiten conocer mecanismos de disociación de iones simplemente cargados que se disocian para dar un fragmento iónico y otro fragmento neutro. El método de coincidencias dobles PEPICO involucra la detección de un fragmento iónico particular y un electrón originados en un evento de disociación elemental del tipo:



La detección del electrón provee el tiempo inicial a partir del cual puede medirse el tiempo de vuelo del ión producido en el evento disociativo.

Sin embargo, a medida que aumenta la energía fotónica, pueden ocurrir fenómenos de doble ionización. Los iones doblemente cargados se fragmentan rápidamente siguiendo mecanismos que pueden involucrar varios cuerpos (fragmentos). La técnica conocida con el nombre de PIPICO (Photoion Photoion Coincidence) permite estudiar fenómenos de este tipo que involucran la generación de dos fragmentos iónicos. Los fragmentos son detectados usando un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo y se determina y correlaciona la diferencia entre los tiempos de vuelo de los diferentes iones detectados. Si bien la introducción de esta técnica resultó un avance importante para el estudio de la fotofragmentación de especies doblemente cargadas, en el caso de moléculas de media y alta complejidad, no es posible obtener conclusiones definitivas, ya que una misma diferencia de tiempo puede deberse a la producción de distintos pares de iones con diferente liberación de energía.

### 14.12 Espectros PEPIPICO (Photoelectron Photoion Photoion Coincidence)

La técnica de triples coincidencias conocida como PEPIPICO ofrece la posibilidad de solucionar este problema mediante la medida de tiempos de vuelo absolutos para cada fragmento iónico, permitiendo la identificación clara de los pares iónicos coincidentes, brindando además información adicional acerca del restante fragmento que puede ser creado durante el proceso. Para la medida absoluta de los tiempos de vuelo de cada fragmento se utiliza la señal de detección de un fotoelectrón (generado en el mismo proceso), de aquí el nombre de técnica de triple coincidencia. Fue introducida casi al mismo tiempo por dos grupos de investigación independientes, liderados por Eland [11] y Frasinski [12]. Este último realizó un estudio acerca de la fotofragmentación de la molécula de SF<sub>6</sub> doblemente cargada, mientras que Eland reportó los primeros espectros de dobles coincidencias para una serie de especies, entre ellas OCS, NO<sub>2</sub>, las comparó con estudios anteriores utilizando la técnica PIPICO y además esbozó una teoría acerca de los mecanismos de disociación y sus consecuencias observables a partir de la nueva técnica disponible.

Los primeros estudios acerca de descripciones de procesos de disociaciones de tres cuerpos siguieron un desarrollo teórico del tipo clásico, basándose en el cálculo de trayectorias de iones y en un modelo de ruptura de tipo estadístico. Una cuestión inherente a estos modelos es el hecho de analizar si la disociación es una explosión instantánea o una secuencia de pasos unimoleculares de fragmentación. Esta cuestión es difícil de resolver experimentalmente cuando sólo uno de los fragmentos es detectado, como en la mayoría de las técnicas convencionales. No obstante, como se mencionó antes, el método de coincidencias triples PEPIPICO involucra la detección de 2 fragmentos iónicos originados en el mismo evento de disociación elemental. Más detalladamente, las 3 partículas detectadas son: un electrón y 2 de los iones positivos que resultan de un evento de doble fotoionización Auger del tipo:



La detección del electrón provee el tiempo inicial a partir del cual puede medirse el tiempo de vuelo de los iones producidos. Bajo condiciones de focalización espacial de Wiley y McLaren, el tiempo de vuelo de un ión es una función lineal de la componente de la cantidad de movimiento inicial a lo largo del eje del espectrómetro

$$t = t^0 + p \cos\theta$$

donde:

$t$ = tiempo de vuelo

$t^0$ = tiempo de vuelo para un ión inicialmente en reposo

$p$ = magnitud de la cantidad de movimiento inicial

$\theta$ = ángulo formado por la dirección del vector cantidad de movimiento y el eje del espectrómetro.

Toda la información provista por un experimento PEPIPICO está contenida en la intensidad de la señal de coincidencia como función de los dos tiempos de vuelo de los iones detectados, T1 y T2. Estos datos pueden ser presentados como un diagrama tridimensional o como diagramas bidimensionales del tipo de gráficas de contorno. Asimismo pueden obtenerse distintos tipo de proyecciones mediante la integración de la señal a diferentes tiempos. Una de estas da información acerca de la distribución temporal para cada fragmento individual. La desviación del tiempo de vuelo,  $\delta t$ , de un ion (respecto del tiempo estándar  $t^0$ ) es directamente proporcional al componente de la cantidad de movimiento a lo largo del eje del espectrómetro, y, ya que el momento lineal a lo largo de cada eje cartesiano se conserva, la desviación temporal del fragmento neutro no detectado puede deducirse de:

$$\delta t_1 + \delta t_2 + \delta t_3 = 0$$

El tiempo estándar  $t^0$  se determina a partir del centro de gravedad de cada ión. Desafortunadamente, debido a limitaciones de resolución temporal en los aparatos utilizados, imperfecciones en la uniformidad del campo eléctrico aplicado y al movimiento térmico de las moléculas antes de la ionización, la ecuación anterior no es obedecida exactamente y aún en el caso de disociaciones de dos cuerpos,  $\delta t_3 = 0$  para cada evento, se obtiene una distribución de valores  $\delta t_3$ .

La distribución de las desviaciones temporales es equivalente a la distribución de los componentes momento angular inicial en la dirección del eje del espectrómetro. Si el fragmento se forma con un único valor de cantidad de movimiento, isotrópicamente distribuido sobre todos los valores de ángulo de laboratorio, la correspondiente distribución temporal es un pico del tipo “meseta plana”, similar a los obtenidos mediante la técnica de espectrometría de masas de tiempo de vuelo. Cuando este ideal se aproxima, la cantidad de movimiento inicial puede deducirse directamente del ancho de la distribución. Para el estudio de mecanismos de fotodisociación, el parámetro vital a ser derivado del conjunto de datos de un espectro

PEPIPICO es la pendiente de la regresión lineal entre T1 y T2 para un par de iones detectados en coincidencia.

Por ejemplo, para el caso de una reacción de dos cuerpos, es relativamente sencillo demostrar que la condición de conservación del momento requiere que la pendiente de la regresión en T1 y T2 del pico de coincidencia del espectro PEPIPICO entre los iones, tenga un valor igual a  $-1$ .

El poder diagnóstico que provee el método de triples coincidencias es mayor que las anteriores técnicas (PEPICO, PIPICO) y se requiere utilizar modelos de disociación dinámicos elaborados. Hasta la introducción de esta técnica, las deducciones más detalladas acerca de mecanismos de disociación obtenidas a partir de datos experimentales se referían a evaluar si la disociación tomaba lugar reteniendo una configuración lineal de los fragmentos. Usualmente la técnica PEPIPICO permite obtener mucha más información acerca del proceso de fotofragmentación basándose en evidencias estrictamente experimentales. No obstante, se requieren dos suposiciones básicas acerca de los vectores cantidad de movimiento iniciales:

- 1) Todos los productos de decaimiento tienen sus vectores cantidad de movimiento iniciales isotrópicamente distribuidos en las coordenadas de laboratorio.
- 2) Todos los vectores de cantidad de movimiento iniciales de iones generados en distintos eventos equivalentes tienen un único valor, o al menos que estos valores están distribuidos según una distribución suficientemente angosta para que puedan representarse por sus promedios.

Para el caso de moléculas en fase gaseosa, a bajas presiones y orientadas azarosamente estas suposiciones pueden considerarse válidas, y resultan además avaladas por los resultados obtenidos en sistemas similares mediante la utilización de la técnica PIPICO.

Si se considera la ruptura de una molécula ABC en tres fragmentos A, B y C con momentos  $p_A$ ,  $p_B$  y  $p_C$ , la conservación de la cantidad de movimiento requiere que la trayectoria de los tres fragmentos se mantenga en un plano. Asimismo, si el vector cantidad de movimiento del fragmento A define un eje y los ángulos que forman los otros vectores cantidad de movimiento son  $\theta_B$  y  $\theta_C$ , se requiere que:

$$p_A + p_B \cos\theta_B + p_C \cos\theta_C = 0$$

$$p_B \sin\theta_B + p_C \sin\theta_C = 0$$

Si se conoce la magnitud de  $p_A$ ,  $p_B$  y  $p_C$ , pueden resolverse estas ecuaciones para obtener:

$$\cos \theta_B = \frac{p_A^2 + p_B^2 - p_C^2}{2 p_A p_B}$$

Pueden obtenerse experimentalmente las desviaciones temporales  $\delta t_A$ ,  $\delta t_B$  y  $\delta t_C$ , que resultan proporcionales a las magnitudes de la cantidad de movimiento en la dirección del eje del espectrómetro de los respectivos iones. Como ya se mencionó, si los momentos tienen un valor único y están isotrópicamente distribuidos, la distribución de desviaciones temporales debe ser tener una forma “de meseta”, con anchos correspondientes a los valores del momento lineal.

Un segundo test de linealidad está representado por la correlación de la desviación de tiempo máxima. En efecto, en una disociación lineal, la desviación temporal máxima para una partícula, correspondiente a la alineación de su momento inicial con el eje del espectrómetro, orientados en un evento hacia y en otro evento contra el detector, debe correlacionarse con una alineación equivalente y por lo tanto con una desviación temporal máxima idéntica para las otras dos partículas.

### 14.13 Modelos de disociación iónica

La información contenida en los espectros de triple coincidencia permite conocer detalles del proceso de fotofragmentación. Como se desprende de las consideraciones anteriores, resulta de especial interés el análisis de la forma y orientación de la coincidencia en el espectro PEPICO. A continuación se describen modelos que permiten conocer si el mecanismo de disociación es concertado o procede según una serie de pasos o eventos sucesivos.

#### 14.13.1 Explosión instantánea o ruptura concertada de enlaces

Para el caso de una especie ABC, una explosión instantánea es entendida como una reacción en la cual los enlaces que mantienen unidas a las partículas A, B y C se rompen simultáneamente inmediatamente después de la doble ionización que dio origen al catión  $ABC^{+2}$ . Los fragmentos comienzan a separarse debido a la influencia de fuerzas electrostáticas repulsivas. Puede haber colisiones entre los fragmentos, por lo que no se considera necesariamente un movimiento independiente de los

fragmentos. En el caso más simple estas colisiones no suceden y ambos fragmentos iónicos, por ejemplo  $A^+$  y  $C^+$  se separan con momentos iniciales iguales y opuestos, mientras que el fragmento neutro B no recibe impulso. Es evidente que este mecanismo es idéntico a la fragmentación de dos cuerpos y la pendiente de la regresión lineal debe ser exactamente igual a  $-1$  y todos los ángulos iguales a cero. Este caso se denomina “espectador neutral”. El caso extremo, una explosión instantánea obstruida involucra una colisión del tipo cabeza-cola, que impediría separar los fragmentos hasta que se produzca algún efecto de desalineación. Si esto ocurre fuera de la zona de Coulomb, la dinámica de reacción es indistinguible de una reacción secuencial (*vide infra*) con una separación inicial de cargas. Si  $A^+$  es el ión no obstruido y  $C^+$  el ión que sufrió obstrucción, la pendiente de la regresión de desviación temporal  $b_{CA}$  será igual a la relación de masas  $-m_C/m_{BC}$ . Los ángulos son iguales a cero ya que una colisión cabeza-cola requiere linealidad entre los fragmentos que chocan. El caso intermedio de una colisión entre B y  $C^+$  a distintos ángulos de incidencia producirá un conjunto de trayectorias no lineales, con ángulos  $\theta_B$  y  $\theta_C$  distintos de cero. La pendiente de la regresión medida en el espectro PEPIICO será intermedia entre  $-1$  y el valor  $-m_C/m_{BC}$ . Un mecanismo de explosión instantánea involucrando choques del fragmento neutro con ambos iones antes de la separación final es altamente improbable y no ha sido considerado.

#### 14.13.2 Reacciones secuenciales

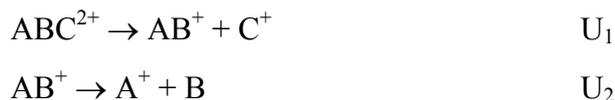
Se entiende por reacción secuencial aquellas dinámicas de disociación que involucran dos pasos con energías bien definidas:



Generalmente el paso en el cual se produce la separación de cargas es el dominante en cuanto al comportamiento energético del sistema, dando lugar a dos tipos de mecanismos secuenciales. Como se mostrará en los párrafos siguientes, también resulta de importancia el espacio de tiempo requerido para cada paso.

##### 14.13.2.1 Decaimiento Secundario

La secuencia de reacciones para este proceso es la siguiente:



Si se desprecia la energía liberada en la segunda etapa, las consecuencias observables de este mecanismo son las mismas que aquellas de una explosión instantánea obstruída, pero la interpretación es diferente. En el caso límite donde  $AB^+$  permanezca intacto hasta abandonar la zona de repulsión de Coulomb con  $C^+$ , la pendiente  $b_{AC}$  de la regresión de  $\delta t_{A^+}$  en  $\delta t_{C^+}$  será  $-m_A/m_{AB}$ . Si la pendiente observada se encuentra entre esta relación de masas y el valor  $-1$ , se infiere que  $AB^+$  se rompió a una distancia interpartícula menor, donde existe una importante interacción coulóbica con  $C^+$ .

Si la energía  $U_2$  es pequeña, pero no nula, las consecuencias dependen críticamente del ángulo formado entre la trayectoria de  $C^+$  y el eje  $AB^+$  al tiempo de ruptura. Debido a la imposibilidad de determinar experimentalmente este ángulo, se considerarán dos casos límite, para los cuales se definen las siguientes magnitudes:

$$\text{Impulso de la primera etapa } p_1 = \sqrt{\frac{2 U_1 m_C m_{AB}}{m_{ABC}}}$$

$$\text{Impulso de la segunda etapa } p_2 = \sqrt{\frac{2 U_2 m_A m_B}{m_{AB}}}$$

$$\text{Relación de energía } \kappa = U_2/U_1$$

$$\text{Factor de masa } \mu = \frac{m_A m_B m_{ABC}}{m_C m_{AB}^2}$$

A partir de la ley de conservación de la cantidad de movimiento se tiene:

$$p_C = p_1$$

$$p_B = -m_B/m_{AB} p_1 + p_2$$

$$p_A = -m_A/m_{AB} p_1 - p_2$$

La regresión lineal de  $\delta t_{A^+}$  en  $\delta t_{C^+}$  tendrá una pendiente

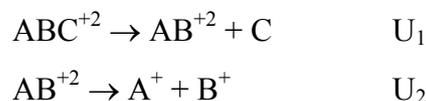
$$b_{AC} = -\left[ \frac{m_B}{m_{AB}} - \sqrt{\kappa\mu} \right]$$

Este valor de pendiente está más alejado del valor  $-1$  que de la relación de masas y permite identificar el mecanismo. Otro requisito es la linealidad, esto es  $\theta_A$  y  $\theta_B$  deben ser nulos.

En el otro caso límite de un mecanismo de reacción de Decaimiento Secundario, se supone que el intermediario  $AB^+$  es capaz y subsiste por el tiempo suficiente para rotar libremente antes del decaimiento. Para el caso en cual el vector cantidad de movimiento del ión  $A^+$ , tiene un ancho de distribución más grande que los fragmentos restantes, la pendiente de la regresión  $b_{AC}$  será igual a la relación de masa, pero una de las distribuciones temporales será muy ancha comparada con las otras dos.

#### 14.13.2.2 Separación de Cargas Diferida

En este caso la secuencia de reacción es:



Si  $U_1$  es cero, este mecanismo es experimentalmente indistinguible del esquema más simple de una explosión instantánea con un fragmento neutral actuando como fragmento espectador. En contraste con el modelo secuencial con una separación de cargas inicial, la pendiente de las desviaciones temporales ión-ión de procesos que siguen una separación de carga diferida es siempre cercana a  $-1$  y la distancia a la cual el intermediario se disocia tiene un efecto pequeño en la trayectoria de los iones. Nuevamente pueden considerarse 2 situaciones límites respecto de la orientación relativa entre la dirección de movimiento entre  $C$  y  $AB^{+2}$ :

Configuración lineal:

$$\begin{aligned} P_C &= -p_1 \\ P_{B^+} &= (m_B/m_{AB}) p_1 + p_2 \\ P_{A^+} &= -(m_A/m_{AB}) p_1 + p_2 \end{aligned}$$

La pendiente de la regresión será:

$$b_{BA} = -1 + 1/\sqrt{\kappa\mu} - m_C/(\kappa m_{ABC})$$

Se espera que la distribución obtenida sea muy definida, con anchos diferentes. Una pendiente con un valor muy cercano a  $-1$ , con valores de ángulos  $\theta$  iguales a cero son características distintivas de este mecanismo.

Si el intermediario  $AB^{+2}$  sobrevive un tiempo suficientemente largo para rotar libremente, el efecto de la liberación de energía en la primera etapa es equivalente al

efecto observado causado por las velocidades térmicas en disociaciones de dos cuerpos, obteniéndose distribuciones temporales anchas para ambos iones.

El propósito del desarrollo de estos modelos mecanísticos es el de facilitar la interpretación de los datos experimentales y es evidente que tienen graves defectos como descripciones de la dinámica real de la reacción. Además de la suposición poco realista pero necesaria acerca de un único valor para la energía de disociación, la idea de la existencia de estadios o pasos de reacción que puedan separarse en diferentes etapas es una aproximación cruda. No obstante, la virtud de la aproximación reside en la posibilidad de obtener a partir del espectro PEPIICO datos del proceso de fotodisociación de una forma relativamente simple.

#### 14.14 Referencias

- [1] Watanabe, K.; Nakayama, T.; Mottl, J., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1962**, 2, 369-382.
- [2] Chemistry, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. 2<sup>o</sup> Edition.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 1997; 'Vol.' p.
- [3] Einstein, A., On a Heuristic Point of View Concerning the Production and Transformation of Light. *Ann. Phys.* **1905**, 17, 549.
- [4] Hanson, D. M., Chemistry Induce by Core Electron Excitation. *Adv. Chem. Phys.* **1990**, 77, 1-38.
- [5] Baker, A. D.; Brundle, C. R., An Introcution to Electron Spectroscopy. In *Electron Spectroscopy: Theory and Applications*, Edidtors Brundle, C. R.; Baker, A. D., Academic Press: 1977; Volume 1, pp 1-73.
- [6] Morin, C.; Nenner, I., Atomic Autoionization Following Very Fast Dissociation of Core-Excited HBr. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, (5), 1913-1916.
- [7] Greene, C. H.; Zare, R. N., Photofragment Alignment and Orientation. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1982**, 33, 119-150.
- [8] Carlson, T. A.; White, R. M., Measurement of the Relative Abundances and Recoil-Energy Spectra of Fragment Ions Produced as the Initial Consequences of X-Ray Interaction with CH<sub>3</sub>I, HI, and DI. *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, (12), 4510-4520.

- 
- [9] Carlson, T. A.; Krause, M. O., Relative Abundances and Recoil Energies of Fragment Ions Formed from the X-Ray Photoionization of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, NO, CO<sub>2</sub>, and CF<sub>4</sub>. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, (7), 3206-3209.
- [10] Continetti, R. E., Coincidence Spectroscopy. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **2001**, 52, (1), 165-192.
- [11] Eland, J. H. D., The dynamics of three-body dissociations of dications studied by the triple coincidence technique PEPIICO. *Mol. Phys.* **1987**, 61, 725.
- [12] Frasinski, L. J.; Stankiewicz, M.; Randall, K. J.; Hatherly, P. A.; Codling, K., Dissociative photoionisation of molecules probed by triple coincidence; double time-of-flight techniques. *J. Phys. B: At. Mol. Phys* **1986**, 19, L819-L824.