

20. APÉNDICES

20.1 Apéndice I. Definición y nomenclatura de ángulo diedro

De acuerdo con las recomendaciones de la International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC [1], en una cadena de átomos A–B–C–D se define como ángulo de torsión o ángulo diedro, al ángulo que existe entre el plano que contiene los átomos A, B y C y aquel que contiene a los átomos B, C y D. En una proyección de Newman, el ángulo de torsión es el ángulo entre los enlaces de dos grupos especificados, uno próximo al observador y el otro distante. De esta manera, el ángulo de torsión existente entre los grupos A y D se considera positivo si el enlace cercano A–B se encuentra rotado en una dirección siguiendo las agujas del reloj hasta un valor de 180° , mientras que un ángulo de torsión negativo requiere una rotación en el sentido inverso.

Los arreglos correspondientes a ángulos de torsión entre 0° y $\pm 90^\circ$ son llamados *syn*, aquellos correspondientes a ángulos entre $\pm 90^\circ$ y 180° son llamados *anti*. Similarmente, para ángulos de torsión comprendidos entre 30° y 150° ó entre -30° y -150° , los arreglos moleculares se denominan *clinal*, y aquellos entre 0° y $\pm 30^\circ$ ó $\pm 150^\circ$ y 180° , se designan como *periplanar*. Los dos tipos de términos pueden combinarse de manera que definen cuatro rangos de ángulos de torsión, de 0° a $\pm 30^\circ$ *synperiplanar (sp)*; de 30° a 90° y de -30° a -90° *synclinal (sc)*, de 90° a 150° y de -90° a -150° *anticlinal (ac)* y de $\pm 150^\circ$ a 180° *antiperiplanar (ap)*. En la Figura 20.1 se muestra una proyección de Newman a lo largo del enlace B–C, con el enlace C–D alejado del observador y diferentes posiciones del enlace A–B, conjuntamente con las correspondientes definiciones y ángulos diedros.

Las conformaciones *synperiplanar* y *antiperiplanar* son también conocidas como conformaciones *syn* y *anti*, respectivamente, y las conformaciones definidas anteriormente como *synclinal* se conocen como *gauche*. Esta nomenclatura fue la utilizada mayormente a lo largo de la presente tesis doctoral. Para macromoléculas se recomienda la utilización de los símbolos T, C, G^+ , G^- , A^+ y A^- (*ap*, *sp*, *+sc*, *-sc*, *+ac* y *-ac*, respectivamente)

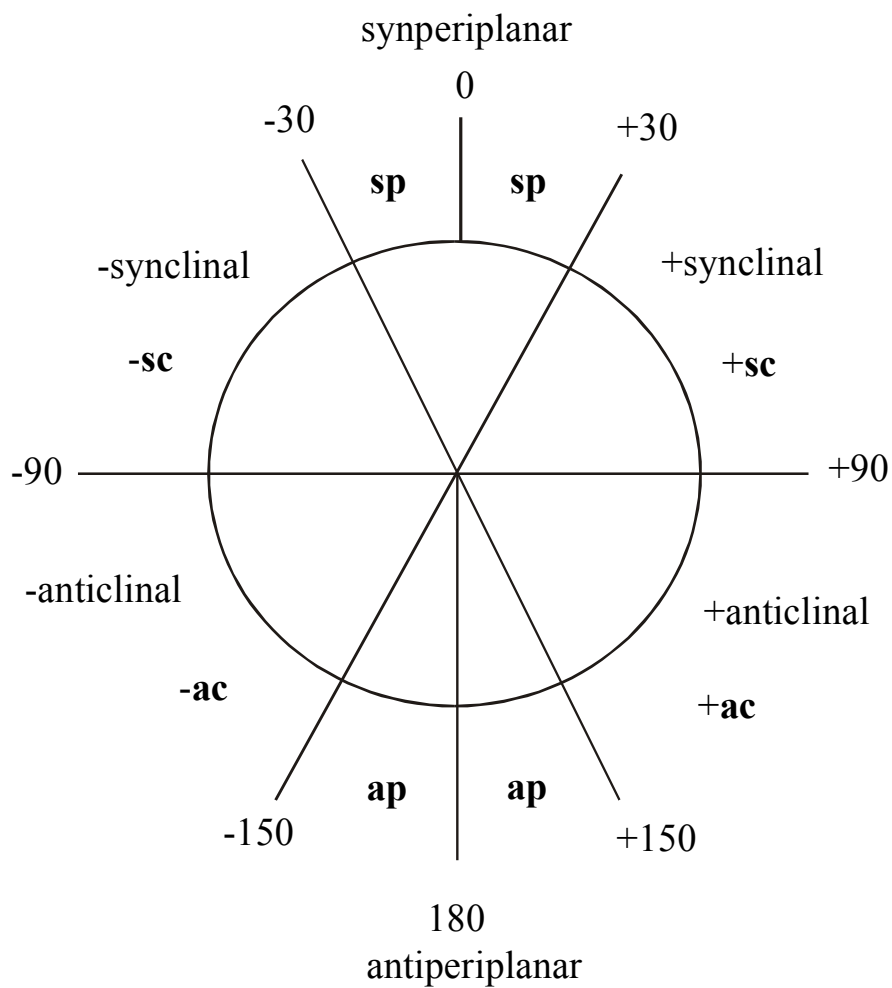


Figura 20.1. Proyección de Newman y definiciones para ángulos diedros recomendadas por la IUPAC

20.2 Apéndice II. Estructuras cristalinas

20.2.1 Aspectos generales

Como se mencionó en el capítulo dedicado a la parte experimental de este trabajo de tesis, las medidas de estructura cristalina fueron realizadas utilizando un procedimiento de fusión zonal, mediante la utilización de radiación infrarroja láser focalizada [2]. Las intensidades de difracción son medidas con un difractor Nicolet R3m/V de cuatro ciclos.

El software de control del difractor es el programa Bruker AXS SMART Vers. 5.054 1997/1998. El dispositivo de medida del difractor consiste en el sistema detector de área Siemens SMART CCS. El sistema cuenta con una serie de programas de software para el manejo de datos. Para la resolución y refinamiento de las estructuras se utilizó el programa Bruker AXS SHELXTL Vers. 5.10 DOS/WIN95/NT. El método de medida difractométrico típicamente utilizado consistió en la colección en barridos de ángulos omega de 0,3 grados de ancho ($\phi = 0^\circ$, $\chi = 0^\circ$). Para la reducción de datos se utilizó el programa Bruker AXS SAINT Versión 6.02, mientras que el cómputo para la corrección de absorción se realizó con el programa Bruker AXS SADABS V2.03 multiscan. El refinamiento utilizado se basó en el método de cuadrados mínimos (full-matrix) en F^2 y la corrección detallada por absorción se basó en el método propuesto por Blessing [3].

20.2.2 Datos cristalográficos y cristalinos

A continuación se muestran los datos cristalográficos resultantes del análisis estructural y del refinamiento de la estructura cristalina de las sustancias medidas utilizando la técnica de difracción de rayos X a bajas temperaturas. Asimismo se muestran las coordenadas atómicas, coeficientes de los desplazamientos isotrópicos equivalentes y los parámetros de desplazamientos anisotrópicos obtenidos.

20.2.2.1 CH₃OC(O)SCI**Tabla 20.1.** Datos cristalográficos del análisis estructural y refinamiento de la estructura de CH₃OC(O)SCI

Densidad (calculada)	1,676 g cm ⁻³
F(000)	256
Temperatura	173(2) K
Tamaño del cristal	0,3 mm
Color del cristal	amarillo
Descripción del cristal	cilíndrico
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>
Dimensiones celda unidad	<i>a</i> = 7,7364(18) Å <i>b</i> = 8,807(2) Å <i>c</i> = 8,200(2) Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 116,121(18)^\circ$
Volumen	501,7(2) Å ³
Z	4
Reflexiones utilizadas	50
Ángulos theta min./máx.	20/25°
Rango de medida de Theta	de 2,54° hasta 28,32°
Completitud de theta = 28,32°	69,7 %
Rango de índices	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -6 ≤ <i>k</i> ≤ 6, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Coefficiente de absorción	0,741 mm ⁻¹
Transmisión Max./min.	1,00 / 0,94
R(merg) antes/después de la corrección	0,0372 / 0,0217
Reflecciones colectadas	3621
Reflecciones independientes	1721 [<i>R</i> (int) = 0,0158]
Datos/restricciones/parametros	1357 / 0 / 146
Bondad de ajuste en F ²	1,121
Detalles de Weighting	$w = 1/[\sigma^2 (Fo^2) + (0,0784 * P)^2 + 0,5553 * P]$, donde $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$
Índices finales de R [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0424, <i>wR</i> 2 = 0,1157
Índices R (datos completos)	<i>R</i> 1 = 0,0559, <i>wR</i> 2 = 0,1445
Coefficiente de extinción	0,026(4)

Tabla 20.2. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de los desplazamientos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X a baja temperatura de $\text{CH}_3\text{OC(O)SCL}$. $U(\text{eq})$ definido como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado

	x	y	z	$U(\text{eq})^a$
S(1)	8896(1)	9443(1)	1596(1)	37(1)
Cl(1)	8254(1)	7546(1)	101(1)	50(1)
O(1)	6118(2)	10417(1)	-1548(1)	49(1)
O(2)	7565(1)	12065(1)	771(1)	37(1)
C(1)	6437(2)	13318(2)	-360(2)	41(1)
C(2)	7251(2)	10723(1)	-39(2)	30(1)

Tabla 20.3. Parámetros de desplazamientos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X para $\text{CH}_3\text{OC(O)SCL}$. El factor exponencial de los desplazamientos anisotrópicos toma la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S(1)	43(1)	33(1)	30(1)	3(1)	10(1)	5(1)
Cl(1)	60(1)	32(1)	52(1)	-4(1)	20(1)	0(1)
O(1)	48(1)	45(1)	34(1)	-5(1)	0(1)	0(1)
O(2)	41(1)	32(1)	28(1)	1(1)	7(1)	5(1)
C(1)	45(1)	35(1)	39(1)	6(1)	14(1)	9(1)
C(2)	30(1)	33(1)	28(1)	1(1)	12(1)	-1(1)

Tabla 20.4. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de los desplazamientos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para los átomos de hidrógenos de $\text{CH}_3\text{OC(O)SCL}$, obtenidos del análisis de difracción de Rayos X a baja temperatura. $U(\text{eq})$ definido como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado

	x	y	z	$U(\text{eq})^a$
H(1A)	6918	13581	-1246	62
H(1B)	6552	14201	408	62
H(1C)	5083	13015	-1002	62

20.2.2.2 FC(O)SSC(O)CF₃Tabla 20.5. Datos cristalográficos del análisis estructural y refinamiento de la estructura de FC(O)SSC(O)CF₃.

Densidad (calculada)	1,986 g cm ⁻³
F(000)	408
Temperatura	198(2) K
Tamaño del cristal	0,3 mm
Color del cristal	Incoloro
Descripción del cristal	Cilíndrico
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>
Dimensiones celda unidad	<i>a</i> = 5,240(4) Å <i>b</i> = 23,319(17) Å <i>c</i> = 6,196(4) Å $\sigma = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 113,14(3)^\circ$
Volumen	696,2(8) Å ³
Z	4
Reflexiones utilizadas	1036
Ángulos theta min./máx.	3,47° a 27,06°
Rango de medida de Theta	3,49° a 28,24°
Completitud de theta = 28,32°	71,5 %
Rango de índices	-6 < h < 6, -31 < k < 11, -6 < l < 6
Coefficiente de absorción	0,787 mm ⁻¹
Transmisión Max./min.	1,00 / 0,27
R(merg) antes/después de la corrección	0,198 / 0,029
Reflecciones colectadas	2703
Reflecciones independientes	1227 [R(int) = 0,0333]
Datos/restricciones/parametros	892 / 0 / 101
Bondad de ajuste en F ²	1,012
Detalles de Weighting	$w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (0,1146 * P)^2]$, donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Índices finales de R [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0592, wR2 = 0,1474
Índices R (datos completos)	R1 = 0,0787, wR2 = 0,1639
Coefficiente de extinción	0,003(5)

Tabla 20.6 Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de los desplazamientos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X a baja temperatura de FC(O)SSC(O)CF_3 . $U(\text{eq})$ definido como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado

	x	y	z	U(eq)
F(1)	3980(7)	2249(1)	-229(6)	66(1)
F(2)	8536(7)	316(1)	6397(6)	77(1)
F(3)	9653(6)	663(1)	9821(6)	79(1)
F(4)	5613(6)	323(1)	7985(6)	73(1)
S(1)	2769(2)	1961(1)	3150(2)	46(1)
S(2)	3103(2)	1190(1)	4709(2)	46(1)
O(1)	5438(7)	1389(1)	975(6)	62(1)
O(2)	8244(6)	1585(1)	6978(6)	51(1)
C(1)	4295(9)	1795(2)	1161(8)	45(1)
C(2)	6658(8)	1196(2)	6627(8)	39(1)
C(3)	7636(10)	613(2)	7769(10)	49(1)

Tabla 20.7 Parámetros de desplazamientos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X para FC(O)SSC(O)CF_3 . El factor exponencial de los desplazamientos anisotrópicos toma la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
F(1)	87(2)	51(2)	63(3)	20(1)	33(2)	-1(1)
F(2)	114(2)	43(1)	81(3)	-8(1)	46(2)	17(2)
F(3)	93(2)	47(2)	57(3)	-4(2)	-14(2)	7(1)
F(4)	86(2)	52(2)	76(3)	19(2)	27(2)	-11(1)
S(1)	57(1)	40(1)	43(1)	-1(1)	21(1)	10(1)
S(2)	48(1)	49(1)	36(1)	3(1)	13(1)	-9(1)
O(1)	83(2)	53(2)	62(3)	4(2)	42(2)	16(2)
O(2)	49(2)	38(2)	60(3)	-4(1)	14(2)	-10(1)
C(1)	54(2)	40(2)	43(4)	4(2)	22(2)	-4(2)
C(2)	48(2)	38(2)	29(4)	-6(2)	13(2)	-1(2)
C(3)	61(3)	37(2)	37(4)	-8(2)	7(3)	-4(2)

20.2.2.3 CIC(O)OCF₃**Tabla 20.8.** Datos cristalográficos del análisis estructural y refinamiento de la estructura de CIC(O)OCF₃

Densidad (calculada)	1,986 g cm ⁻³
F(000)	576
Temperatura	138(2) K
Tamaño del cristal	0,3 mm
Color del cristal	incoloro
Descripción del cristal	cilíndrico
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Dimensiones celda unidad	<i>a</i> = 8,917(3) Å <i>b</i> = 8,085(2) Å <i>c</i> = 13,960(4) Å $\gamma = \alpha = 90^\circ$ $\beta = 99,260(7)^\circ$
Volumen	993,3(5) Å ³
<i>Z</i>	8
Reflexiones utilizadas	2189
Ángulos theta min/max	2,504° < θ < 28,324°
Completitud de theta = 28,32°	69,7 %
Rango de índices	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -6 ≤ <i>k</i> ≤ 6, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Coefficiente de absorción	0,741 mm ⁻¹
Transmisión Max./min.	1,00 / 0,94
R(merg) antes/después de la corrección	0,0372 / 0,0217
Reflecciones colectadas	3621
Reflecciones independientes	1721 [<i>R</i> (int) = 0,0158]
Datos/restricciones/parametros	1357 / 0 / 146
Bondad de ajuste en F ²	1,121
Detalles del "Weighting" utilizado	$w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (0,0784 * P)^2 + 0,5553 * P]$, donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Índices finales de R [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0424, <i>wR</i> 2 = 0,1157
Índices R (datos completos)	<i>R</i> 1 = 0,0559, <i>wR</i> 2 = 0,1445
Coefficiente de extinción	0,026(4)

Tabla 20.9. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de los desplazamientos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de Rayos X a baja temperatura de ClC(O)OCF_3 . $U(\text{eq})$ definido como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado

	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	3891(1)	761(1)	5876(1)	59(1)
O(1)	3469(2)	566(3)	7602(1)	45(1)
O(2)	4792(3)	2813(4)	7251(2)	56(1)
F(1)	2931(3)	2455(3)	8659(1)	72(1)
F(2)	2810(2)	-122(3)	8972(1)	69(1)
F(3)	4973(2)	1055(3)	9009(1)	61(1)
C(1)	3563(4)	1019(5)	8565(2)	48(1)
C(2)	4153(3)	1592(5)	7022(2)	41(1)
Cl(11)	8910(1)	1136(1)	8985(1)	62(1)
O(11)	9345(2)	1421(3)	7270(1)	43(1)
O(12)	7210(2)	13(4)	7458(2)	57(1)
F(11)	10156(3)	2046(4)	5947(2)	85(1)
F(12)	7759(3)	2077(3)	5918(1)	69(1)
F(13)	8946(3)	-216(3)	5965(1)	67(1)
C(11)	9027(4)	1313(5)	6265(2)	50(1)
C(12)	8310(3)	739(4)	7777(2)	43(1)

Tabla 20.10. Parámetros de desplazamientos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X para ClC(O)OCF_3 . El factor exponencial de los desplazamientos anisotrópicos

toma la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cl(1)	68(1)	72(1)	35(1)	-5(1)	5(1)	-13(1)
O(1)	51(1)	45(2)	38(1)	-1(1)	7(1)	-10(1)
O(2)	72(2)	43(2)	53(1)	-1(1)	8(1)	-14(1)
F(1)	91(2)	66(2)	64(1)	-6(1)	24(1)	27(1)
F(2)	75(1)	82(2)	55(1)	12(1)	23(1)	-8(1)
F(3)	60(1)	79(2)	40(1)	2(1)	-1(1)	-3(1)
C(1)	52(2)	54(3)	40(1)	3(1)	9(1)	5(2)
C(2)	43(1)	40(3)	39(1)	3(1)	6(1)	2(2)
Cl(11)	75(1)	76(1)	35(1)	-6(1)	7(1)	8(1)
O(11)	50(1)	42(2)	38(1)	0(1)	5(1)	-3(1)
O(12)	47(1)	69(2)	54(1)	5(1)	2(1)	-9(1)
F(11)	96(2)	104(3)	62(1)	17(1)	30(1)	-17(2)
F(12)	87(1)	69(2)	46(1)	10(1)	-1(1)	25(1)
F(13)	100(2)	56(2)	41(1)	-8(1)	4(1)	14(1)
C(11)	61(2)	54(3)	37(1)	3(1)	9(1)	3(2)
C(12)	50(2)	41(3)	37(1)	2(1)	7(1)	10(1)

20.2.2.4 CF₃OSO₂Cl**Tabla 20.11.** Datos cristalográficos del análisis estructural y refinamiento de la estructura de CF₃OSO₂Cl

Densidad (calculada)	2,197 g cm ⁻³
F(000)	360
Temperatura	143(2) K
Tamaño del cristal	0,3 mm diámetro
Color del cristal	incoloro
Descripción del cristal	cilíndrico
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Dimensiones celda unidad	<i>a</i> = 5,079(2) Å <i>b</i> = 22,922(9) Å <i>c</i> = 5,192(2) Å <i>β</i> = 112,651(6)° <i>α</i> = <i>γ</i> = 90°
Volumen	557,8(4) Å ³
Z	4
Reflexiones utilizadas	1218
Ángulos theta min./máx.	3,55°/28,31°
Rango de medida de Theta	1,78°/28,31°
Completitud de theta = 28,32°	68,9 %
Rango de índices	-6 < <i>h</i> < 6, -30 < <i>k</i> < 17, -4 < <i>l</i> < 4
Coefficiente de absorción	1,057 mm ⁻¹
Transmisión Max./min.	1,00 / 0,79
R(merg) antes/después de la corrección	0,136 / 0,077
Reflecciones colectadas	2069
Reflecciones independientes	958 [<i>R</i> (int) = 0,0317]
Datos/restricciones/parametros	777 / 0 / 82
Bondad de ajuste en F ²	1,118
Detalles de Weighting	$w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (0,0472 * P)^2 + 0,4756 * P]$, donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Índices finales de R [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0444, <i>wR</i> 2 = 0,1081
Índices R (datos completos)	<i>R</i> 1 = 0,0549, <i>wR</i> 2 = 0,1192

Tabla 20.12. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de los desplazamientos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X a baja temperatura de $\text{CF}_3\text{OSO}_2\text{Cl}$. $U(\text{eq})$ definido como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado

	x	y	z	U(eq)
S(1)	4700(2)	6631(1)	10079(2)	31(1)
Cl(1)	1129(2)	6901(1)	7117(2)	36(1)
O(1)	3478(6)	6298(1)	12081(7)	35(1)
O(2)	6036(6)	6231(1)	8925(8)	43(1)
O(3)	6113(6)	7116(1)	11661(7)	44(1)
C(1)	2862(8)	5698(2)	11777(11)	37(1)
F(1)	5236(6)	5398(1)	12697(7)	58(1)
F(2)	1328(5)	5561(1)	9226(7)	46(1)
F(3)	1456(5)	5596(1)	13395(7)	48(1)

Tabla 20.13. Parámetros de desplazamientos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X para $\text{CF}_3\text{OSO}_2\text{Cl}$. El factor exponencial de los desplazamientos anisotrópicos

toma la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	25(1)	36(1)	27(1)	4(1)	4(1)	0(1)
Cl(1)	28(1)	39(1)	32(1)	5(1)	2(1)	1(1)
O(1)	43(1)	36(1)	26(2)	1(1)	15(1)	1(1)
O(2)	35(1)	56(2)	39(3)	6(1)	18(1)	9(1)
O(3)	41(1)	48(2)	29(3)	2(1)	-2(1)	-10(1)
C(1)	39(2)	35(2)	40(4)	5(2)	18(2)	5(1)
F(1)	56(1)	49(1)	72(3)	25(1)	29(2)	24(1)
F(2)	54(1)	42(1)	41(3)	-7(1)	18(2)	-6(1)
F(3)	50(1)	53(1)	44(3)	10(1)	24(1)	-3(1)

20.3 Apéndice III. Espectroscopia electrónica: teoremas relacionados

El objetivo de este apéndice es dar una descripción del Principio de Franck-Condon y del Teorema de Koopmans, dos aproximaciones de la mecánica cuántica que atraviesan de manera transversal varios de los conceptos utilizados en el desarrollo de capítulos precedentes. Asimismo se describe muy sucintamente el método de las Funciones de Green utilizado en la interpretación de los espectros fotoelectrónicos.

20.3.1 Principio de Franck-Condon

El principio de Franck-Condon establece que la intensidad de una banda vibracional en una transición electrónica permitida es proporcional al cuadrado de las integrales de solapamiento de las funciones de onda vibracionales de los estados inicial y final $|\langle \Psi_v''(\mathbf{R}) | \Psi_v'(\mathbf{R}) \rangle|^2$, donde Ψ_v' y Ψ_v'' son respectivamente, las funciones vibracionales de los estados fundamental y excitado. El término $\langle \Psi_v''(\mathbf{R}) | \Psi_v'(\mathbf{R}) \rangle$, correspondiente a las integrales de solapamiento de las funciones de onda vibracionales de los estados inicial y final, se denomina factor de Franck-Condon (FC).

El principio implica la aproximación de Condon, la cual establece que las transiciones electrónicas ocurren en una escala de tiempo corta comparada con el movimiento nuclear. Así, una transición electrónica ocurrirá sin que se produzcan cambios en la estructura nuclear de la entidad molecular, esto es, en las posiciones de los núcleos. El estado resultante de la transición se denomina “estado de Franck-Condon” y a la transición involucrada se la llama transición vertical. El movimiento de los electrones en una transición es tan rápido que los núcleos no relajan a una nueva posición de equilibrio. De esta manera, la transición se puede representar en un diagrama de energía mediante una flecha vertical que se origina en el mínimo del estado electrónico fundamental hasta llegar a la superficie del estado electrónico excitado (que puede ser el de un catión o de una molécula neutra, dependiendo del fenómeno estudiado).

Para el caso de ionización directa, medida a partir de los espectros fotoelectrónicos, según el Principio de Franck-Condon los valores máximos de las bandas corresponden a las transiciones para las cuales las geometrías de la molécula neutra en su estado electrónico fundamental y del catión formado en el proceso de ionización son iguales. El valor de energía derivado corresponde a la llamada “Energía de ionización vertical”¹. Debe notarse que la geometría del estado catiónico alcanzado no necesariamente corresponde a la estructura del mínimo de la superficie de energía potencial del catión. El valor correspondiente a la transición electrónica conducente a estados correspondientes a los mínimos de las curvas de energía potencial de ambas formas se denomina “Energía de ionización adiabática”, y es el utilizado para calcular propiedades termodinámicas, como las entalpías de formación de especies iónicas.

Se acepta que la técnica de espectroscopia fotoelectrónica convencional aplicada para compuestos conteniendo azufre no es capaz de brindar información acerca de la energía de ionización adiabática de dichos compuestos, debido a los bajos valores de factores de Franck-Condon de las especies.

20.3.2 El Teorema de Koopmans

La ionización de una especie está explícitamente definida en términos de una transición entre el estado fundamental de una molécula y un estado iónico. No obstante, la información obtenida a partir de la espectroscopia fotoelectrónica se discute típicamente en términos de la estructura electrónica y de las propiedades de enlace de la molécula en su estado neutro (fundamental). Se habla de la ionización de electrones provenientes de “orbitales moleculares de enlace”, “pares libres” o “carozos atómicos”, entre otros. Esta descripción refleja la relación existente entre la energía de ionización de un electrón y el modelo de orbitales moleculares de la estructura electrónica. El “puente” entre la información empírica obtenida de un espectro fotoelectrónico y su interpretación en términos de energías orbitales está

¹ La “Energía de Ionización, EI” es a veces denominada “Potencial de ionización, PI”. Esta última denominación obedece a razones históricas, que guardan relación con las técnicas experimentales utilizadas. Actualmente se continúa utilizando ambas expresiones debido a que la magnitud del PI expresado en voltios (V), es igual la magnitud de la EI en unidades de electrón-voltio (eV).

dado por el llamado Teorema de Koopmans [4]. Este teorema establece que el autovalor (ε) con signo negativo de un orbital ocupado que es solución de un cálculo autoconsistente de Hartree-Fock, (SCF Self Consistent Field) es igual a la energía de ionización vertical del estado iónico formado por la remoción de un electrón desde dicho orbital, con la condición que la distribución de los restantes electrones no sufre cambios durante el proceso de ionización. En otras palabras, la de ionización de un electrón n (PI_n) es igual a la energía del orbital molecular enésimo ε_n con signo contrario. Este teorema correspondió a una de las aproximaciones más famosas que surgieron en los albores de la teoría de los orbitales moleculares. Luego, con el advenimiento de las técnicas computacionales aplicadas a la química, la aproximación fue utilizada ampliamente para la interpretación de los resultados experimentales obtenidos de medidas de Espectros Fotoelectrónicos.

El Teorema de Koopmans provee una descripción cruda del proceso de fotoionización, correspondiendo a una aproximación que se denomina “de una partícula”, esto es, el teorema supone que el proceso de ionización es instantáneo y no existe ningún tipo de correlación entre los electrones. Otra suposición tácita que está implícita en el teorema es que la diferencia de los efectos de relajación de orbitales y núcleos entre la molécula en su estado fundamental y el catión-radical producido en el proceso de ionización se cancelan mutuamente [5].

20.3.3 El método de las Funciones de Green para los Orbitales de Valencia Externos (OVGF)

La descripción del fenómeno de ionización electrónica en el marco del Teorema de Koopmans tiene la ventaja de ser cualitativamente satisfactoria. No obstante, aproximar los valores de energía de ionización con aquellos calculados para las energías orbitales de la molécula en su estado electrónico fundamental resulta insatisfactoria desde un punto de vista cuantitativo. Recientes estudios llevados a cabo utilizando métodos químico cuánticos de una elevada sofisticación, demostraron que el Teorema de Koopmans resulta ser una aproximación inexacta para el cálculo de la energía de ionización [6].

Una forma de obtener mejores estimaciones teóricas para los valores de energías de ionización consiste en la utilización de las llamadas “Funciones de Green” [7]. Este formalismo va más allá del método SCF y permite la evaluación del espectro

fotoelectrónico (energías de ionización e intensidades) con exactitud. Esta aproximación de cálculo está incluida en el paquete de programas desarrollado por Gaussian Inc., mediante el método denominado “Outer Valence Green’s Function” (OVGF). El desarrollo teórico del método de las funciones de Green escapa a los objetivos de este trabajo de tesis, sin embargo, pueden encontrarse en la literatura revisiones claras del mismo [8].

20.4 Apéndice IV. Estructura y conformación de FC(O)SSSC(O)F y FC(O)SSCH_3^+

Se muestran a continuación una serie de resultados provenientes de cálculos teóricos que sirven como complemento del estudio de los espectros fotoelectrónicos de FC(O)SSCH_3 y FC(O)SSSC(O)F . En particular se presentan los resultados obtenidos en el análisis de la estructura y del espacio conformacional de FC(O)SSSC(O)F en sus estados electrónico y catiónico fundamental y de FC(O)SSCH_3 en su estado catiónico de menor energía. Para este último, se reproducen los valores de frecuencias de vibración calculados.

En la búsqueda de claridad expositiva y teniendo en cuenta su carácter de complementarios, es que estos resultados no se introdujeron en los capítulos correspondientes, sino sólo con una referencia a este apéndice.

20.4.1 Espacio conformacional de FC(O)SSSC(O)F

La superficie de energía potencial del estado electrónico fundamental de la molécula FC(O)SSSC(O)F muestra la existencia de 6 mínimos. Estos conformeros correspondieron a dos grupos de estructuras, llamadas cis (C) y trans (T) dependiendo de la orientación relativa de ambos grupos $-\text{C(O)F}$. Además, la curva de energía potencial alrededor de los enlaces simples S-C muestra dos mínimos que corresponden a los conformeros synperiplanar (syn) y antiperiplanar (anti), dependiendo de la orientación mutua de los doble enlaces carbonilo (C=O) y los enlaces simple azufre-azufre (S-S). La representación de las 6 formas, llamadas T_{S-S} , T_{S-A} , T_{A-A} , C_{S-S} , C_{S-A} y C_{A-A} , se muestra en la Figura 20.2.

Asimismo, en la Tabla 20.14 se muestran los valores de energía relativa calculados para estas conformaciones según un conjunto de aproximaciones teóricas utilizadas.

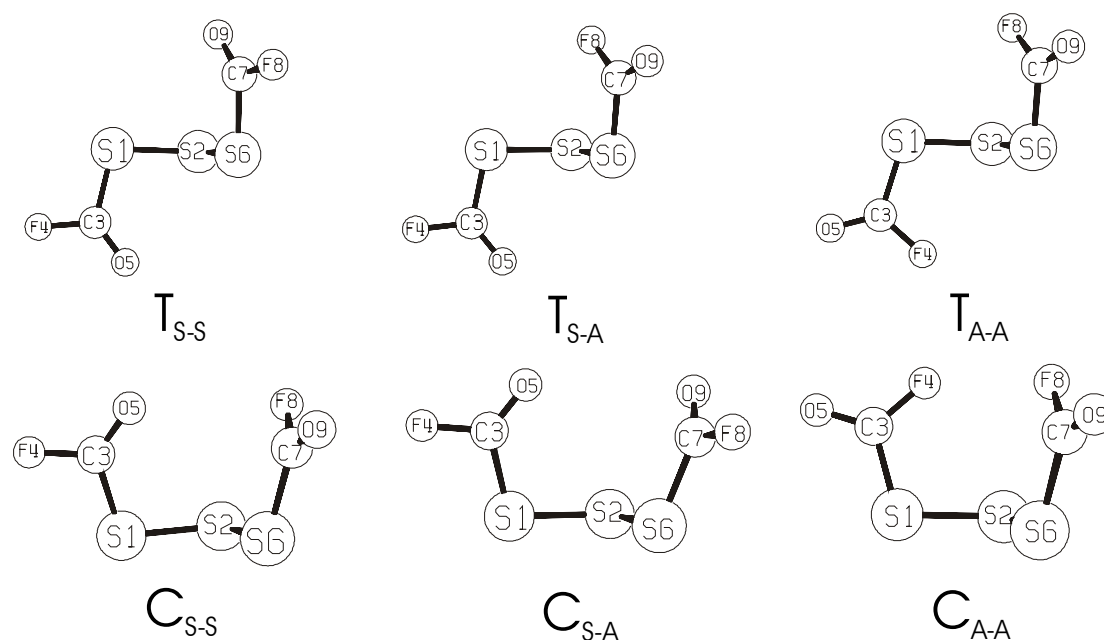


Figura 20.2. Representación esquemática de las distintas configuraciones posibles de FC(O)SSSC(O)F dependiendo de la orientación mutua de los grupos $-\text{C(O)F}$ y el plano del grupo $-\text{SSS}-$ (Trans (T) y cis (C)) y de la orientación relativa de los enlaces C=O y S-S , syn (S) y anti (A)

Tabla 20.14. Energías relativas calculadas para las distintas conformaciones de FC(O)SSSC(O)F utilizando diversos métodos de aproximación teórica

	$\text{T}_{\text{S-S}}$	$\text{T}_{\text{S-A}}$	$\text{T}_{\text{A-A}}$	$\text{C}_{\text{S-S}}$	$\text{C}_{\text{S-A}}$	$\text{C}_{\text{A-A}}$
HF/6-31G	0,00	1,52	3,02	1,50	1,94	3,51
HF/6-31+G*	0,00	1,95	3,87	2,36	2,88	4,72
B3LYP/6-31G	0,00	0,85	1,70	1,17	1,43	2,08
B3LYP/6-31+G*	0,00	1,38	2,73	1,71	2,34	3,36
MP2/3-21+G*	0,00	2,32	4,66	1,27	3,30	5,02
MP2/6-31G	0,00	1,51	3,02	0,58	1,86	3,15

Puede observarse que los valores de energías relativas obtenidos dependen tanto del método de cálculo, como del conjunto de funciones bases utilizado. Se observó el siguiente ordenamiento $\text{T}_{\text{S-S}} < \text{T}_{\text{S-A}} < \text{C}_{\text{S-S}} < \text{C}_{\text{S-A}} < \text{T}_{\text{S-A}} < \text{C}_{\text{A-A}}$ para ambos métodos HF y B3LYP, aunque el método MP2 predice una estabilidad mayor para el conformero $\text{C}_{\text{S-S}}$ con una inversión en los valores de energía relativa entre las formas $\text{T}_{\text{S-A}}$ y $\text{C}_{\text{S-S}}$. Sin embargo, todos los métodos arrojan como estructura más estable a la correspondiente a la forma $\text{T}_{\text{S-S}}$, con simetría molecular C_2 , orientación trans entre los

grupos $-C(O)F$ y el plano formado por el grupo $-SSS-$, en la que ambos ángulos diedros alrededor de los enlaces $C-S$ valen cero, $\delta(SS-C=O) = 0^\circ$. Los parámetros geométricos para la forma más estable se muestran en la Tabla 20.15.

Tabla 20.15. Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) calculados para el conformero T_{S-S} de $FC(O)SSSC(O)F$, perteneciente al grupo puntual de simetría C_2

Parámetro	HF/ 6-31+G*	B3LYP/ 6-31+G*	MP2/ 3-21+G*
C-F	1,316	1,358	1,441
C=O	1,162	1,185	1,219
S-C	1,7763	1,7962	1,7711
S-S	2,052	2,087	2,054
S-C=O	129,6	130,6	132,5
C-S-S	101,8	101,6	100,1
S-C-F	107,4	106,4	105,7
S-S-S	105,8	107,1	105,3
O=C-F	123,0	123,0	121,8
$\delta(SS-C(O))$	5,1	5,0	5,9
$\delta(SS-SC)$	-82,9	-84,9	-80,2

20.4.2 Estructura y conformación de las especies radical catión $FC(O)SSCH_3^+$ y $FC(O)SSSC(O)F^+$

Según las curvas de energía potencial calculadas con el modelo teórico HF/6-31+G*, el radical catión $FC(O)SSCH_3^+$ puede presentarse, adoptando en principio, cuatro conformaciones estables diferentes, llamadas syn-syn, syn-anti, anti-syn y anti-anti, dependiendo de la orientación relativa de los pares de enlaces $S-S/C=O$ y $C(sp^2)-S/C(sp^3)-S$, respectivamente. La representación esquemática de estas formas se muestra en la Figura 20.3.

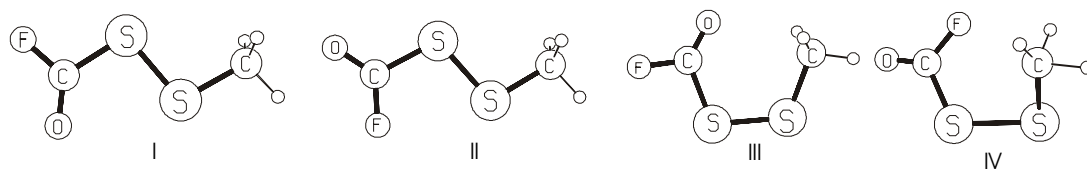


Figura 20.3. Representación esquemática de las conformaciones syn-anti (I), anti-anti (II), syn-syn (III) y anti-syn (IV) de $FC(O)SSCH_3^+$

Las conformaciones syn-anti (I) y anti-anti (II) presentan un plano de simetría que contiene al esqueleto FC(O)SSC, con una simetría molecular C_s . Por el contrario las formas syn-syn (III) y anti-syn (IV) poseen simetría molecular C_1 , con valores de ángulos diedros $\delta(\text{CS}-\text{SC})$ cercanos a 20° , posiblemente debido a efectos estéricos entre los grupos $-\text{CH}_3$ y $-\text{C}(\text{O})\text{F}$. En la Tabla 20.16 se muestran los parámetros geométricos calculados para las conformaciones estables del radical catión $\text{FC}(\text{O})\text{SSCH}_3^+$ utilizando diferentes métodos de cálculo con el conjunto de funciones base 6-311++G**.

Por su parte la conformación más estable del radical catión $\text{FC}(\text{O})\text{SSSC}(\text{O})\text{F}^+$ se discutió oportunamente. En la Tabla 20.17 se muestran los parámetros geométricos calculados para esta especie utilizando diferentes métodos de cálculo con el conjunto de funciones base 6-31+G*.

Finalmente en la Tabla 20.18 se muestran los resultados provenientes del cálculo de frecuencias para el conformero más estable del radical catión $\text{FC}(\text{O})\text{SSCH}_3^+$ utilizando distintos niveles de aproximación teórica.

Tabla 20.16. Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) calculados para los conformeros estables de la especie radical catiónica $\text{FC(O)SSCH}_3^{+\cdot a}$

	UHF/6-311++G**				UB3PW91/6-311++G**				MP2/6-311++G**			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
C–F	1,278	1,288	1,280	1,291	1,302	1,310	1,305	1,312	1,308	1,315	1,310	1,317
C=O	1,147	1,143	1,150	1,143	1,166	1,165	1,168	1,165	1,175	1,171	1,176	1,172
S–C2	1,825	1,826	1,816	1,818	1,864	1,851	1,852	1,846	1,861	1,856	1,851	1,859
S–S	2,015	2,011	2,029	2,022	2,023	2,027	2,031	2,037	1,985	1,991	1,990	1,990
S–C6	1,824	1,823	1,830	1,828	1,809	1,810	1,806	1,807	1,806	1,806	1,803	1,805
(C–H) _{promedio}	1,081	1,081	1,080	1,080	1,092	1,092	1,092	1,091	1,901	1,092	1,091	1,091
F–C=O	127,8	127,7	127,0	127,0	128,9	128,7	127,9	128,2	129,0	128,8	128,2	128,6
S–C=O	125,1	119,4	126,7	113,8	125,2	119,0	127,4	117,5	125,4	119,4	126,6	120,7
S–S–C2	97,3	102,6	105,1	113,7	96,4	101,8	107,4	114,3	96,4	102,3	106,3	112,1
S–S–C6	100,5	100,6	112,5	111,9	100,9	101,0	112,5	112,5	99,7	99,7	111,2	109,0
(S–C–H) _{promedio}	107,6	107,5	107,0	109,2	108,4	108,3	108,0	108,0	108,3	108,1	108,1	108,4
$\delta(\text{SS–C(O)})$	0,0	180,0	4,1	180,0	0,0	180,0	5,6	-178,0	0,0	180,0	17,5	-12,3
$\delta(\text{CS–SC})$	180,0	180,0	27,4	27,1	180,0	180,0	12,7	4,8	180,0	180,0	17,0	-47,2

^a Se resaltan en **negritas** los resultados obtenidos para la forma más estable syn-anti

Tabla 20.17. Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) calculados para los conformeros estables de la especie radical catiónica $\text{FC(O)SSSC(O)F}^{+\cdot}$

Parámetro ^a	HF/6-31+G*	B3LYP/6-31+G*
C–F	1,288 (1,283)	1,319 (1,316)
C=O	1,158 (1,153)	1,180 (1,178)
S–C	1,807 (1,832)	1,849 (1,861)
S–S	2,076 (1,989)	2,071 (2,064)
S–C=O	125,8 (124,4)	127,4 (128,4)
C–S–S	97,1 (97,4)	93,9 (103,4)
S–C–F	107,2 (107,1)	105,2 (106,0)
S–S–S	102,4	107,3
$\delta(\text{SS–C(O)})$	6,7	7,7
$\delta(\text{SS–SC})$	-82,8 (180,0)	-81,0 (177,1)

^a En paréntesis se listan los valores calculados para los parámetros geométricos equivalentes del extremo FC(O)S –opuesto.

Tabla 20.18. Valores de números de onda (cm^{-1}) e intensidades (km mol^{-1}) calculados para el conformero syn-anti del radical catión $\text{FC(O)SSCH}_3^{+\cdot}$

UHF/6-311++G**	UB3PW91/6-311++G**	Simetría/ Asignación
3318,7 (7)	3160,4 (9)	A'/v ₁
3196,7 (10)	3048,9 (34)	A'/v ₂
2141,4 (370)	1979,5 (247)	A'/v ₃
1556,7 (10)	1426,1 (10)	A'/v ₄
1482,3 (11)	1356,2 (6)	A'/v ₅
1278,8 (677)	1129,7 (568)	A'/v ₆
1102,5 (1)	997,7 (1)	A'/v ₇
816,3 (175)	718,2 (164)	A'/v ₈
712,6 (30)	672,8 (7)	A'/v ₉
588,4 (37)	584,6 (10)	A'/v ₁₀
521,8 (16)	450,2 (14)	A'/v ₁₁
378,6 (3)	342,0 (0,1)	A'/v ₁₂
253,8 (6)	234,2 (3)	A'/v ₁₃
149,7 (1)	129,6 (0,6)	A'/v ₁₄
3310,0 (6)	3158,2 (9)	A''/v ₁₅
1562,8 (25)	1427,0 (26)	A''/v ₁₆
1022,4 (0,08)	939,8 (2)	A''/v ₁₇
675,3 (9)	624,9 (15)	A''/v ₁₈
133,0 (0,04)	126,7 (0,0002)	A''/v ₁₉
84,7 (0,2)	79,0 (0,2)	A''/v ₂₀
78,5 (0,02)	72,7 (0,0001)	A''/v ₂₁

20.5 Apéndice V. Radiación sincrotrón y líneas de luz

“Considering that a ring is used by several groups in parallel, a disruption is totally unacceptable [...]. Fast valves are not a substitute for the skill, carefulness, and common sense which must be part of the professional background of each user of synchrotron radiation”

Margaritondo, G., *Introduction to Synchrotron Radiation*.

En este apéndice se presentan algunos aspectos básicos del funcionamiento de un anillo de almacenamiento de electrones utilizado como fuente de luz sincrotrón. Si bien los usuarios de estaciones experimentales no intervienen en cuestiones inherentes al funcionamiento, manejo y cuidado de este componente, el conocimiento de sus características principales es de fundamental importancia a fin de poder explotar las posibilidades que ofrece este tipo de fuente de radiación, conocer también sus limitaciones, y tal vez lo más importante, comprender los procesos que pueden originarse en el sistema estudiado a partir de la incidencia de dicha radiación. En este sentido, se ha hecho hincapié en los aspectos más relevantes para el trabajo desarrollado en el marco de la presente tesis de doctorado. Asimismo se comentan aspectos básicos relacionados con las líneas de trabajo, especialmente los monocromadores utilizados.

20.5.1 Radiación sincrotrón

Los procesos de fotodisociación y fotofragmentación de moléculas pueden ser estudiados utilizando una gran variedad de técnicas experimentales. Durante los últimos años, el campo de estudio de estos fenómenos ha registrado un crecimiento muy importante debido a la construcción en varios países de sincrotrones que son utilizados como fuentes de radiación electromagnética, especialmente en la región espectral que abarca el ultravioleta de vacío y los rayos X suaves.

La llamada “radiación sincrotrón” (RS) es la radiación electromagnética emitida por electrones o positrones moviéndose a velocidades relativísticas a lo largo de una trayectoria curva con un radio de curvatura grande. Aquí “grande” implica que los efectos cuánticos son despreciables. El nombre sincrotrón deriva de un tipo específico de aceleradores, los aceleradores de electrones, pero es utilizado ampliamente para designar todos los tipos de aceleradores de partículas.

La definición anterior no explica inmediatamente el por qué de la amplia utilización de la RS en física, química, tecnología, biología y las ciencias médicas, entre otras. Esta explicación se encuentra en una característica única que poseen los sincrotrones: la distribución espectral de la radiación emitida. Un acelerador de electrones típico emite RS en un rango muy amplio de energías fotónicas, desde la región de microondas hasta los rayos X duros y rayos γ , proveyendo de esta manera radiación electromagnética en regiones espectrales para las cuales no existen otras fuentes. En particular, no se cuenta con dispositivos adecuados para la emisión de radiación electromagnética en la zona de energías fotónicas denominadas de ultra violeta de vacío y rayos X suaves. Justamente estas energías poseen longitudes de onda adecuadas para el estudio de la estructura atómica de sólidos, moléculas e importantes estructuras biológicas, ya que pueden estudiarse tanto los electrones de las capas de valencia como los electrones de nivel de carozo atómico.

La historia del desarrollo de la RS como fuente emisora de energía está emparentada con el advenimiento de los aceleradores de electrones y se remonta al año 1940, cuando la RS fue identificada como un factor limitante de la energía máxima que podía alcanzarse con aceleradores de partículas como el betatrón [9]. Es así como la RS apareció esencialmente como un problema técnico en el área de la física de aceleradores. Desde el punto de vista experimental, la radiación electromagnética emitida por un sincrotrón fue observada por primera vez en el año 1946 en el laboratorio de la General Electric de Schenectady, Nueva York, en un sincrotrón de electrones acelerados a 70 MeV [10]. A partir de este descubrimiento varios grupos se dedicaron a investigar la distribución espectral y otras propiedades de la RS en distintos aceleradores de electrones, motivados por el rol negativo de esta emisión para la tecnología de aceleradores de electrones. En 1956, un artículo publicado por Tombouliau y Hartman [11] inició una nueva área de investigación

científica, al considerar la potencialidad de la RS para ser utilizada como una herramienta en estudios de absorción de radiación UV lejana y de rayos X suaves.

Además de la amplia distribución espectral, existen otros factores importantes cuando se compara la RS con otras fuentes de radiación. El carácter relativístico del proceso de emisión confina la radiación emitida a un rango de direcciones muy cercanas al plano de la órbita del anillo de almacenamiento de electrones. Así, se concentra una alta intensidad de radiación en un área muy pequeña. Otra propiedad muy importante de la RS es su estado de polarización, consistente en radiación electromagnética linealmente polarizada, con su vector eléctrico paralelo al plano de la órbita del anillo de almacenamiento.

En un anillo del tipo utilizado comúnmente, los electrones pueden almacenarse y hacer que circulen en una órbita cerrada durante varias horas. La intensidad del haz de electrones decae de una manera tan lenta que; para la mayoría de los experimentos, puede considerarse que la intensidad de radiación es constante (o bien puede corregirse este decaimiento).

Estrictamente, la radiación emitida por un anillo de almacenamiento de electrones no es continua, sino pulsada. En efecto, los electrones son inyectados y circulan por el anillo en grupos o racimos de electrones. Consideremos una línea de trabajo ubicada tangencialmente a la órbita de los electrones en el anillo, conectada al mismo mediante una apertura. Se observa la emisión de radiación cada vez que un racimo de electrones pasa por la apertura. Debido a que la velocidad de los electrones es cercana a la velocidad de la luz y la longitud del haz de electrones (o sea la dispersión espacial del racimo de electrones) es típicamente de unos pocos centímetros, los fotones son emitidos en pulsos con una duración del orden de nanosegundos, o fracción de nanosegundos. La velocidad de repetición depende, obviamente, del radio de curvatura del anillo y de la cantidad de racimos que circulan por el mismo. Típicamente el período de repetición es del orden de nanosegundos, o decenas de nanosegundos. Esta estructura pulsada de la radiación puede ser explotada por un número de técnicas especializadas, siendo también posible hacer funcionar el anillo en el llamado “modo de racimo único” (single bunch). Sin embargo, en la mayoría de los casos, y en particular en las experiencias relacionadas con el desarrollo de la presente Tesis de Doctorado, las constantes de tiempo de los procesos estudiados

son mucho mayores que el tiempo de duración entre dos pulsos subsecuentes, por lo que la radiación puede considerarse continua en el tiempo.

20.5.2 Instrumentación

Los componentes más importantes utilizados o necesarios para producir y procesar RS son el anillo de almacenamiento de electrones y las estaciones de trabajo.

20.5.2.1 Anillo de almacenamiento

Un anillo de almacenamiento es un dispositivo diseñado para mantener circulando partículas cargadas, generalmente electrones, en órbitas cerradas a velocidades relativísticas. Los componentes más importantes de un anillo de almacenamiento de electrones son:

Sistema de inyección: consta de un dispositivo generador de electrones y de inyección en la cámara de vacío.

Sistema de vacío: consiste en un tubo metálico a lo largo del cual circulan los electrones siguiendo una trayectoria cerrada bajo condiciones de ultra alto vacío, alcanzando presiones típicas del orden de 10^{-10} - 10^{-11} bar.

Cavidad de radiofrecuencias: sistema que actúa periódicamente sobre los electrones circulantes restableciendo la pérdida de energía causada por la emisión de RS.

Imanes o magnetos dipolares de “bending”: se utilizan para desviar la trayectoria recta de los electrones, forzándolos a circular en una órbita cerrada dentro del anillo.

Otros imanes o magnetos cuadrupolares, y hexapolares: se utilizan arreglos de imanes de distintas geometrías para focalizar el haz de electrones.

Dispositivos de inserción: se trata de arreglos periódicos de imanes que modifican la trayectoria de los electrones en secciones rectas del anillo.

Sistemas de control y seguridad: distintos sistemas de monitoreo del estado del anillo, involucrando medidores de presión, válvulas, medidores de corriente, etc.

Sistema de protección de radiación: se trata de bloques de cemento que actúan como escudos, previniendo la llegada de radiación, especialmente de rayos γ , a las áreas accesibles a usuarios y del staff del laboratorio.

20.5.3 Líneas de trabajo

Las líneas de trabajo (LT) permiten que la radiación emitida pueda ser utilizada por los usuarios. En general están diseñadas para seleccionar una cierta porción de la energía del espectro total emitido en cada magneto dipolar. Los componentes principales de una LT son:

Monocromador: permite seleccionar la energía fotónica deseada. Más exactamente, el monocromador elimina los fotones de las restantes energías excepto aquellas dentro de una banda estrecha de energía centrada en el valor de energía deseada.

Sistema de Vacío: generalmente permiten controlar los monocromadores y monitorear el estado de la presión dentro de la LT.

Cámara experimental: Cada cámara se diseña para un tipo de experimento específico, prescrito mayoritariamente por la adquisición específica de datos.

Componentes misceláneos: consistente en diversos dispositivos específicos y necesarios para una operación efectiva de cada línea, puede tratarse de filtros, colimadores, válvulas, medidores y controladores de presión, etc.

20.6 Parámetros de la fuente.

Los parámetros de calidad más importantes para una fuente de RS son:

Potencia total irradiada, P_{tot} : es la potencia que irradia la fuente en todas las direcciones y sobre todo el rango espectral. Ya que sólo una fracción de esta cantidad se emite en dirección de la estación de trabajo y con la longitud de onda requerida, esta magnitud no resulta un parámetro útil para la planificación de experiencias.

Brillo espectral, b : esta magnitud se define como:

$$b = \frac{\partial n_{0,1\%}(x, z, \psi, \theta, h\nu)}{i \partial x \partial y \partial \Omega \partial t}$$

donde $\partial n_{0,1\%}$ es el número de fotones emitidos por el área $\partial x \partial y$ de la fuente, localizada en el punto (x, y) , sobre un ancho de banda espectral $\Delta h\nu = 0,1\% h\nu$, centrado a la energía fotónica $h\nu$, sobre un ángulo sólido $\partial \Omega$ en la dirección definida por los ángulos θ y ψ , durante un intervalo de tiempo ∂t . Por tanto, b es la emisión

correspondiente a una fracción al 0,1% del ancho de banda a una energía $h\nu$, normalizado por el tiempo, ángulo sólido, área de la fuente emisora y corriente de electrones del anillo, i .

Se deben enfatizar algunos puntos importantes de la anterior definición. Primeramente debe notarse que el brillo espectral es un flujo de fotones por unidad de área (de fuente emisora). Si se asume que el anillo de almacenamiento de electrones es un emisor uniforme de área A_0 , y si todos los demás parámetros se mantienen constantes, el brillo se incrementa cuando A_0 decrece. Un tamaño pequeño de fuente permite al sistema óptico concentrar los fotones en un área pequeña del espécimen bajo investigación.

Brillo central, b_c : la definición de b dada por la ecuación anterior es una función de varias variables. Aunque esto incrementa la información, hace complicado el entendimiento inmediato de la calidad de un anillo de almacenamiento de electrones particular. Para una rápida comparación, se suele utilizar el denominado "brillo central" b_c que corresponde al brillo espectral en la órbita de referencia ($x=z=0$), a lo largo de la dirección en el plano de la órbita electrónica y tangencial a ella. Esta es la dirección a lo largo de la cual se concentra la radiación emitida por magnetos de "bending". De esta manera, el brillo resulta sólo una función de $h\nu$ y el rendimiento de dos anillos puede compararse uno con otro considerando la magnitud de b_c para la energía fotónica específica de acuerdo al interés particular.

20.7 Instrumentación óptica para fotones en el rango de energías Ultra Violeta de Vacío y rayos X suaves.

A diferencia de la luz visible, la radiación ultravioleta y los llamados rayos X suaves, sólo pueden viajar distancias muy pequeñas en cualquier medio material. La materia en cualquiera de sus estados absorbe la radiación electromagnética comprendida en estas regiones del espectro. Solamente para energías fotónicas correspondientes a unos pocos eV, algunos sólidos (el cuarzo, por ejemplo) no absorben fuertemente y pueden utilizarse como componentes ópticos en sistemas que trabajan en el modo transmisión. De manera similar, para el rango espectral de rayos X duros pueden utilizarse materiales ópticos (por ejemplo metales livianos como el Berilio) que ofrecen la posibilidad de trabajar en modo transmisión. No obstante en la

mayor parte del espectro ultravioleta de rayos X suaves, sólo pueden utilizarse componentes ópticos que trabajen en modo reflexión y las líneas de trabajo (“camino óptico”) deben mantenerse en alto vacío. Por este motivo se llama a esta región del espectro electromagnético “Ultravioleta de Vacío”.

El diseño de componentes ópticos cuyo funcionamiento se basa en el principio de reflexión, debe tomar en consideración la ecuación de Fresnel para la reflexión en una interface entre un sólido y el vacío. Para una energía dada, la reflectividad de un material varía con el ángulo de incidencia θ de la radiación respecto a la superficie del material. Se define asimismo el “ángulo rasante” $\vartheta = \pi - \theta$. Existe un valor de ángulo crítico ϑ_c a partir del cual la reflectividad cae dramáticamente. Este ángulo está dado por la ecuación de Lorentz-Drude:

$$\vartheta_c = \text{sen}^{-1} \left[\lambda \sqrt{(e^2 D / m_0 c^2 \pi)} \right]$$

donde D es el número de electrones libres por unidad de volumen del material reflector. De la ecuación anterior, para un material dado, ϑ_c se incrementa con la longitud de onda de la radiación incidente, esto es, decrece con la energía fotónica. Para altas energías, el valor de ϑ_c resulta tan bajo que sólo se logra una buena reflectividad para configuraciones de ángulos de incidencia muy bajos, de ahí el calificativo de “rasante” para el ángulo ϑ . Para valores de energía por debajo de 30 eV se utilizan ópticas del tipo de incidencia normal ($\vartheta_c \geq 30^\circ$).

Los componentes ópticos de incidencia rasante deben tener un área de reflexión grande a fin de evitar pérdidas de fotones. Además la calidad de las superficies debe ser extremadamente alta. Esto explica las dificultades para la producción y el alto costo asociado con estos dispositivos.

Monocromadores:

De manera general, la monocromatización de la radiación se basa en la difracción de la radiación por un arreglo periódico. El orden de magnitud del espaciado periódico del arreglo determina la longitud de onda seleccionada. Para la monocromatización de la radiación utilizada en experiencias llevadas a cabo en la presente Tesis de Doctorado, se utilizaron monocromadores basados en rejillas de difracción. En particular, los monocromadores utilizados para la realización de las medidas que forman parte del presente trabajo, fueron los denominados TGM (Toroidal Grating Monochromator) y SGM (Spherical Grating Monochromator). De

una manera general, estos monocromadores se clasifican como pertenecientes al tipo de dispositivos de reflexión de incidencia rasante. Las rejillas de difracción se producen mediante métodos holográficos sobre una superficie de geometría adecuada (esférica o toroidal). Los detalles de construcción y funcionamiento de estos dispositivos se hallan fuera de los alcances de este trabajo y pueden ser consultados en la bibliografía específica de la temática [12].

Sucintamente, estos dispositivos trabajan en modo reflexión y consisten en una superficie reflectora con un arreglo periódico de líneas. Los parámetros más importantes que caracterizan las rejillas de difracción son:

1) El período o espacio entre dos líneas adyacentes, d , el cual es inversamente proporcional a la densidad de líneas (número de líneas por milímetro) de la rejilla de difracción. El período determina las propiedades difractoras de la rejilla. La condición de difracción está dada por la conocida ecuación de Bragg:

$$d(\sin \theta_i + \sin \theta_d) = m\lambda,$$

donde θ_i y θ_d son respectivamente los ángulos de incidencia y difracción, medidos perpendicularmente a la superficie de la rejilla y m es un número entero positivo, el cual especifica el orden de difracción.

2) El número total de líneas, N . El poder de resolución de una rejilla depende del número de líneas:

$$\Delta h\nu/h\nu = [(mN)(\sin \theta_i + \sin \theta_d)]^{-1}$$

Por otro lado, la tarea de producción de rejillas de alta calidad superficial se vuelve más difícil a medida que aumenta el número de líneas.

3) El perfil de líneas: las rejillas más eficientes tienen un perfil de tipo dentado, como se muestra en la Figura 20.4. El parámetro que caracteriza este perfil es el ángulo de brillo, θ_b . Las caras del perfil actúan como espejos, reflejando la radiación en una dirección preferencial. Las rejillas son extremadamente eficientes para la longitud de onda que es difractada en una dirección preferencial, llamada longitud de onda de brillo, λ_b .

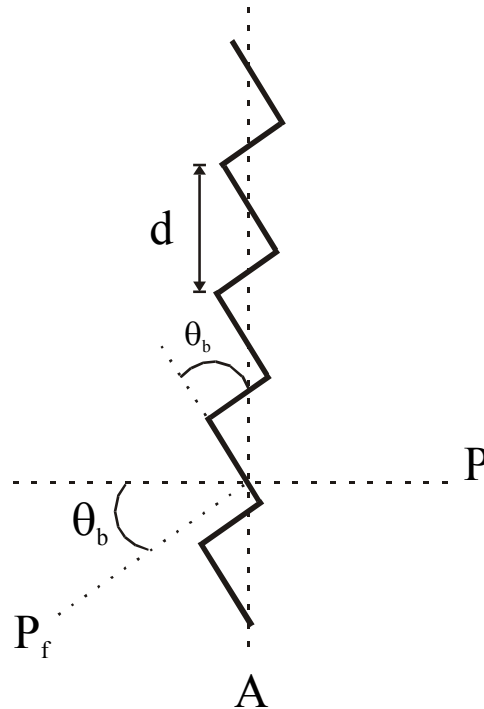


Figura 20.4. Representación esquemática típica de un perfil dentado de una rejilla de difracción. La superficie promedio de la rejilla se representa por A, y P es la dirección perpendicular a ella. θ_b es el ángulo de brillo, d es el período de la rejilla y P_f la dirección perpendicular a las caras

La relación entre θ_b y λ_b se deriva de la ecuación general de difracción, utilizando $\theta_d = 2\theta_b - \theta_i$

$$m\lambda_b = 2d \sin \theta_b \cos (\theta_i - \theta_b)$$

La configuración más simple para el montaje de una rejilla es la llamada configuración de Littrow, para la cual $\theta_i = \theta_d$, o sea, las caras de la rejilla son normales a la dirección de incidencia de la radiación. Para la condición de difracción de primer orden, $m = 1$ se tiene

$$\lambda_b^L = 2d \sin \theta_b$$

Esta ecuación define la longitud de onda de brillo de Littrow, λ_b^L , y muestra que está directamente relacionada con el ángulo de brillo. Insertando λ_b^L en la ecuación anterior resulta

$$m\lambda_b = \lambda_b^L \cos (\theta_i - \theta_b)$$

de donde se obtiene que la longitud de onda correspondiente a la difracción de primer orden está dada por la λ_b^L multiplicada por el coseno del ángulo de incidencia respecto a la superficie de la rejilla

20.8 Apéndice VI. Espectrometría de masas de tiempo de vuelo

En este Apéndice se derivará la expresión para el tiempo que requiere un ión para llegar al detector luego de su creación en la región de ionización. Este tiempo es el llamado tiempo de vuelo (TOF).

En la Figura 20.5 se muestra una representación esquemática de un espectrómetro de tiempo de vuelo utilizado para la obtención de espectros de coincidencia y el sistema de coordenadas utilizado.

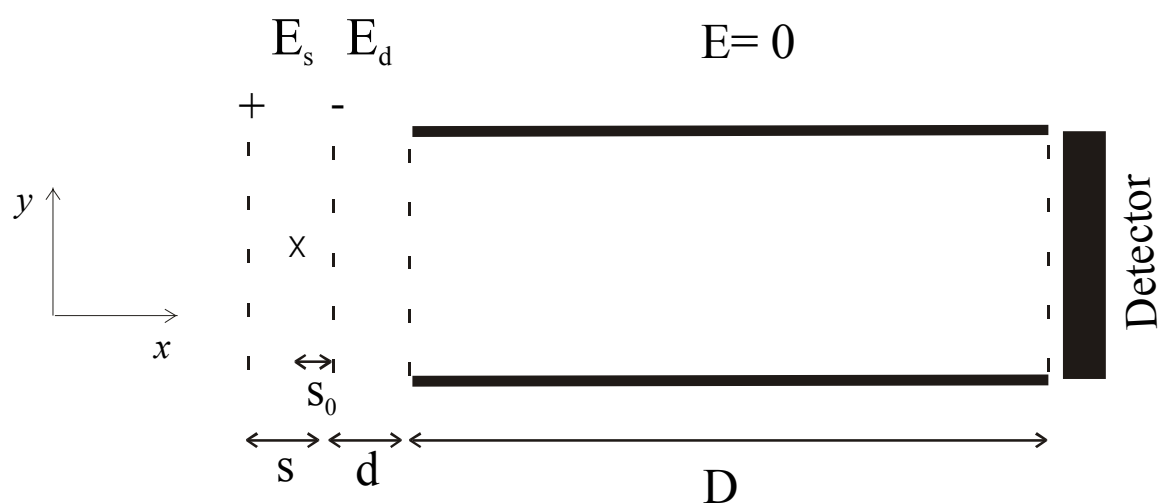


Figura 20.5. Representación esquemática de un espectrómetro de tiempo de vuelo

La región de ionización está marcada con una “x”, para el arreglo utilizado estaría dada por la intersección del flujo de moléculas entrando a la cámara de vacío y el haz de radiación sincrotrón proveniente del monocromador utilizado para seleccionar la longitud de onda de interés. La distancia simbolizada por la letra “s” corresponde a la separación entre las grillas que aceleran los electrones (+) e iones positivos (-). La distancia “d” corresponde a la zona de separación entre la grilla aceleradora de iones positivos y el comienzo del tubo de vuelo, y D es la longitud de este tubo, donde los iones viajan en una zona libre de campo ($E=0$) hasta chocar al detector ubicado en el otro extremo. Se llamará V_s y V_d a las diferencias de voltaje en

las regiones **s** y **d** respectivamente. Utilizando estas definiciones, los campos eléctricos en las regiones s y d pueden expresarse como:

$$\vec{E}_s = \frac{V_s}{s} \hat{x}$$

$$\vec{E}_d = \frac{V_d}{s} \hat{x}$$

donde \hat{x} es el vector normalización en la dirección del eje x.

20.8.1 Tiempo de vuelo en la región **s**

La fuerza que actúa sobre un ión de carga q está dada por:

$$\vec{F} = q\vec{E}_s = m \frac{d\vec{v}}{dt} \Rightarrow \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{q \cdot \vec{E}_s}{m} = \frac{q \cdot V_s}{m \cdot s} \hat{x}$$

A partir de las ecuaciones de movimiento:

$$\vec{v} = \frac{q \cdot V_s}{m \cdot s} t + \vec{v}_0 = \frac{d\vec{r}}{dt}$$

Tomando sólo la dirección de movimiento a lo largo del eje x:

$$r = \frac{q \cdot V_s}{2 \cdot m \cdot s} t^2 + v_{0x} t + r_0$$

$$\frac{q \cdot V_s}{2 \cdot m \cdot s} t^2 + v_{0x} t + (r_0 - r) = 0$$

Si se define la posición donde el fragmento comienza a moverse como:

$$-s_0 = r_0 - r$$

el tiempo de vuelo en la región **s** está dado por:

$$t_s = \frac{-v_{0x} + \sqrt{v_{0x}^2 + 2 \frac{q \cdot V_s \cdot s_0}{m \cdot s}}}{\frac{q \cdot V_s}{m \cdot s}}$$

20.8.2 Tiempo de vuelo en la región **d**

Se define como E a la energía cinética que tiene el fragmento iónico al final de la región **s** y como E_0 a la energía cinética al comienzo de esta región. Teniendo en cuenta que \vec{E} y \vec{s}_0 tienen la misma dirección, dada por \hat{x} , se tiene que:

$$E - E_0 = q\vec{E} \cdot \vec{s}_0 = q \frac{V_s \cdot s_0}{s}$$

Utilizando la expresión para la energía cinética, se tiene que:

$$\frac{1}{2}mv_{1x}^2 = q \frac{V_s \cdot s_0}{s} + \frac{1}{2}mv_{0x}^2$$

de donde puede despejarse la velocidad del ión al final de la región **s** en la dirección **x**, v_{1x} , como:

$$v_{1x} = \sqrt{\frac{2 \cdot q \cdot V_s \cdot s_0}{m \cdot s} + v_{0x}^2}$$

Por tanto el tiempo de vuelo en la región **d** está dado por:

$$t_d = \frac{-v_{1x} + \sqrt{v_{1x}^2 + 2 \frac{q \cdot V_d}{m}}}{\frac{q \cdot V_d}{m \cdot d}}$$

20.8.3 Tiempo de vuelo en la región **D**

La energía cinética total del ión al final del tubo de vuelo es:

$$E_T = E_0 + E_1 + E_2$$

Donde E_0 es la energía inicial del fragmento obtenida durante el proceso de disociación, E_1 es la energía obtenida en la región **s** y E_2 es la energía obtenida en la región **d**. Por tanto:

$$E_T = E_0 + \frac{q \cdot V_s \cdot s_0}{s} + q \cdot V_d = \frac{1}{2}mv_D^2$$

Aquí v_D es la velocidad del fragmento iónico en el comienzo de la región **D**. Debido a que no existe campo eléctrico en esta región, la ecuación de tiempo de vuelo es simplemente:

$$t_D = \frac{D}{v_D}$$

La velocidad inicial está dada por:

$$\frac{1}{2}mv_{0x}^2 = E_0$$

Integrando la ecuación de movimiento se tiene que:

$$v_D = \sqrt{v_{0x}^2 + \frac{2 \cdot q \cdot V_s \cdot s_0}{m \cdot s} + \frac{2 \cdot q \cdot V_d}{m}}$$

El tiempo de vuelo del ión está dado por la suma de los tiempos individuales

$$TOF = t_s + t_d + t_D$$

20.9 Referencias

- [1] Chemistry, I. U. P. A. C., Rules for the nomenclature of organic chemistry, section E. Stereochemistry. *Pure Appl. Chem.* **1976**, 45, 11.
- [2] Boese, R.; Nussbaumer, M., In situ Crystallisation Techniques. In *Organic Crystal Chemistry*, ed.; Jones, D. W., Oxford University: Oxford, 1994; pp 20-37.
- [3] Blessing, R. H., An empirical correction for absorption anisotropy. *Acta Cryst.* **1995**, A51, (1), 33-38.
- [4] Koopmans, T., Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica* **1934**, 1, (1-6), 104-113.
- [5] Szabo, A.; Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry*. First Edition Revised; McGraw Hill: New York, 1989; 'Vol.' p 466.
- [6] Maksic, Z. B.; Vianello, R., How Good Is Koopmans' Approximation? G2(MP2) Study of the Vertical and Adiabatic Ionization Potentials of Some Small Molecules. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, (27), 6515-6520.
- [7] Cederbaum, L. S.; Domcke, W., Theoretical Aspects of ionization potentials and photoelectron spectroscopy: a Green's function approach. *Adv. Chem. Phys.* **1977**, 36, 205-344.
- [8] Cederbaum, L. S.; J., S.; Domcket, W.; von Niessen, W., Complete breakdown of the quasiparticle picture for inner valence electrons. *J. Phys. B* **1977**, 10, (15), L549-L553.
- [9] Margaritondo, G., *Introduction to Synchrotron Radiation.*; Oxford University Press: New York, 1988; pp 280.
- [10] Elder, F. R.; Gurewitsch, A. M.; Langmuir, R. V.; Pollock, H. C., Radiation from Electrons in a Synchrotron. *Phys. Rev.* **1947**, 71, (11), 829-830.
- [11] Tomboulia, D. H.; Hartman, P. L., Spectral and Angular Distribution of Ultraviolet Radiation from the 300-Mev Cornell Synchrotron. *Phys. Rev.* **1956**, 102, (6), 1423-1447.
- [12] Attwood, D., *Soft X-rays and Extreme Ultraviolet Radiation: Principles and Applications.*; Cambridge University Press: Cambridge, 1999.