

**Protocolo de Investigación,
Proyecto Joven investigador clave 42630.**

Titulo del proyecto:	Estudio de la fotoionización y distribuciones angulares de moléculas orientadas en el espacio.
Nombre del responsable:	Antonio Marcelo Juárez Reyes
Título/Grado académico:	Doctor.
Área de evaluación:	Ciencias básicas
Disciplina:	Física
Palabras clave:	Fotoionización, fotoelectrón, láser, sincrotrón, Orientación, distribuciones angulares.
Institución responsable:	Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)
Dependencia responsable:	Centro de Ciencias Físicas, CCF UNAM

Contenido

1. Antecedentes.
 - 1.1 Introducción
 - 1.2 Antecedentes
2. Propuesta.
 - 2.1 Propuesta
 - 2.2 Originalidad de la propuesta.
3. Objetivos y metas.
 - 3.1 Objetivos generales del proyecto.
 - 3.2 Metas a corto, mediano y largo plazo.
 - 3.3 Metas de formación de estudiantes en ciencias en programas educativos de postgrado registrados en el PNP.
4. Metodología Científica.
 - 4.1 Principios físicos.
 - 4.2 Arreglo experimental propuesto.
5. Infraestructura y apoyo técnico disponible.
 - 5.1 En el laboratorio del CCF.
 - 5.1.1 Taller de electrónica.
 - 5.1.2 Taller de mecánica.
 - 5.2 Laboratorio Schuster, Universidad de Manchester
 - 5.3 Acceso a fuentes de radiación sincrotrón.
6. Otros usos posibles de la infraestructura y equipo propuestos.
7. Referencias.

1. Antecedentes.

1.1 Introducción.

La espectroscopía de fotoelectrones (EF), consiste en el análisis de energía de los electrones producidos en la ionización de un átomo o molécula, que pueden estar en fase libre o adsorbida en substratos. Esta técnica ha cobrado una relevancia importante en la última década debido, en buena medida, al desarrollo de fuentes de luz potentes con características de frecuencia variable y al desarrollo de espectrómetros de alta resolución. Los usos de la espectroscopía de fotoelectrones cubren un rango amplio y van desde estudios puramente fundamentales, como los del análisis de la difracción de electrones producidos por átomos encerrados en fulerenos (*Connerade, 2000; Baltenkov, 2000*) hasta los aplicados, como los de la caracterización de propiedades de emisión de materiales orgánicos (Lee, 2002) y los de espectroscopía de películas delgadas (*Mezzasalama et al, 2003*), por mencionar sólo algunos.

El uso combinado de la espectroscopía de fotoelectrones y técnicas de medición de coincidencias, denominada PEPICO por sus siglas en Inglés, han ampliado el potencial de aplicaciones de la técnica de la espectroscopía de fotoelectrones (*Holland, 2001*). En mediciones tradicionales en fase gaseosa, se determina el número de fotoelectrones producidos a una energía dada, como función del ángulo de emisión, para una distribución aleatoria de moléculas. En estos estudios no se toma en cuenta el destino los iones residuales que son producidos como consecuencia de la fotoionización. Por lo tanto, las distribuciones angulares son resultado de la emisión promediada de todas las orientaciones del blanco molecular. En contraste, las mediciones en las que el fotoelectrón es detectado en coincidencia con el ion producido permiten establecer una correlación precisa entre ambos fragmentos. Haciendo uso de esta correlación es posible determinar distribuciones angulares de moléculas que tengan una orientación específica. La correlación entre el ion y el electrón producidos en una misma molécula se debe a que éstos guardan una relación temporal entre sí, lo cual los diferencia de otros electrones e iones producidos en eventos diferentes (*Hatherly, 1995*). Los experimentos propuestos en este proyecto estarán basados en este tipo de mediciones en coincidencia entre ión y electrón. En suma, el sistema de campo magnético confinado permitirá determinar la distribución angular de los fotoelectrones y el circuito de coincidencias permitirá identificar eventos que provienen de moléculas orientadas en una dirección particular.

La realización exitosa de la técnica depende de varios factores. En primer lugar, es necesario disponer de un sistema de espectrómetros con la resolución y polaridades adecuadas que permitan discriminar con precisión los distintos fragmentos que son producidos en la fotoionización-disociación. En segundo lugar, es necesario contar con una fuente de luz sintonizable en frecuencia de alta intensidad y con una energía suficiente para realizar la ionización. El primer requerimiento se satisface diseñando y desarrollando analizadores de iones y electrones de alta resolución, que en la presente propuesta consistirán en un analizador semiesférico y un tubo de tiempo de vuelo, acoplados a un sistema de campo confinado. El segundo requerimiento se satisface haciendo uso de fuentes de luz láser de alta potencia y frecuencia variable, o bien con luz

sincrotrón. Entre las ventajas de usar láseres de alta potencia en estudios de ionización destaca la posibilidad de inducir transiciones que están permitidas en transiciones multifotónicas, pero que están prohibidas en transiciones que involucran un solo fotón. Otra ventaja adicional proviene de la alta resolución espectral que proporcionan las fuentes de láser, así como la facilidad de manipular el estado de polarización de la luz. Cabe mencionar que este tipo de experimentos se podrían realizar en el país y así poner al alcance de la comunidad nacional.

En el presente proyecto, se pretende usar fuentes de luz láser, fundamentalmente y de manera complementaria fuentes de radiación sincrotrón, cuando se tenga acceso a ellas. Se planea realizar esto implementando un arreglo experimental novedoso en coincidencias que permitirá estudiar propiedades fundamentales y aplicadas de moléculas fijas en el espacio. Estos estudios se podrán realizar en México debido a que en el Centro de Ciencias Físicas de la UNAM se cuenta con láseres de alta potencia adecuados para los estudios propuestos. De manera complementaria, se planea mantener la colaboración ya existente, surgida durante la realización del trabajo doctoral y posdoctoral del responsable de esta propuesta con grupos que tienen acceso a fuentes de radiación sincrotrón en Inglaterra (Laboratorio de radiación sincrotrón SRS de Daresbury) y en Italia (Sincrotrone Trieste).

1.2 Antecedentes

Los antecedentes conceptuales de la técnica propuesta se pueden reconocer en los cálculos realizados sobre la variación espectral de las distribuciones angulares en moléculas orientadas (*Dill, 1976*). Las primeras mediciones de distribuciones angulares adsorbidas en substratos fueron realizadas usando monóxido de carbono adsorbido en un substrato de Níquel, Ni (001) (*Smith RJ, 1976*). Estas mediciones en substrato se comparaban con las predicciones teóricas de la distribución angular de moléculas fijas, a fin de determinar la orientación relativa de la molécula en el substrato y las variaciones espectrales inducidas en la molécula debidas a efectos de la superficie. En estos trabajos se utilizaron predicciones teóricas de la molécula libre por no existir mediciones experimentales de estas distribuciones angulares en fase gaseosa. De estas comparaciones se infirió que la molécula de CO se orientaba perpendicularmente al substrato con el átomo de carbono en contacto con la superficie y el de oxígeno localizado de manera libre.

Debido al requerimiento de fuentes más intensas de luz, la medición de moléculas orientadas en el espacio y en fase gaseosa no fue posible en todo su potencial, sino hasta la década de los 90 mediante el uso ingenioso de técnicas de coincidencias. En la Universidad de San Petersburgo, se realizó la medición de distribuciones angulares de la molécula biatómica O₂ orientada en el espacio usando una lámpara de descargas (*Golovin, 1991*). A partir de esta medición pionera, se han realizado un número considerable de mediciones usando luz en el ultravioleta. De esta manera, se han medido las distribuciones angulares de moléculas biatómicas tales como H₂ (*Hikosaka, 2002*), N₂ (*Motoki, 2002*), así como de moléculas poliatómicas tales como CF₃I (*Downie, 1999*), CF₃Br, PF₃, y NF₃ (*Reid, 1994*), fundamentalmente en regiones de ultravioleta.

2 Propuesta y originalidad

2.1 Propuesta

Se propone el desarrollo de un sistema de espectrómetros de alta resolución que, en combinación con láseres de alta potencia, medirán las distribuciones angulares de fotoelectrones producidos por multifotoionización de moléculas en fase gaseosa. En particular, se propone el diseño y construcción de un espectrómetro de fotoelectrones de alta resolución del tipo semiesférico ($E/\Delta E \geq 10^3$). Este espectrómetro será acoplado a un espectrómetro de iones positivos que utiliza la técnica de tiempo de vuelo (TOF). Los electrones serán medidos en coincidencia con el ion residual a fin de establecer la distribución angular de la molécula fija en el espacio. El analizador se mantendrá en posición fija y la distribución angular se realizará utilizando un sistema de campo magnético confinado, variando su intensidad. El sistema de campo magnético confinado tiene como característica el que el campo decae rápidamente fuera de la región de interacción, permitiendo así realizar medidas de alta resolución. Este sistema evita así el hecho conocido de que campos magnéticos degradan la resolución en espectroscopía de fotoelectrones. Esto sigue siendo cierto para otros campos magnéticos residuales, como el de la Tierra, por lo que el espectrómetro estará aislado con metal de alta permitividad magnética.

La resolución que se pretende obtener del espectrómetro de electrones permitirá resolver la estructura vibracional y, en casos favorables, la estructura rotacional en espectros de fotoelectrones de moléculas bi y poliatómicas tales como entre NO, SO₂, NO₂, H₂O, H₂ y D₂.

Se propone el empleo de láseres de alta potencia a fin de inducir la ionización de la molécula por medio de transiciones multifotónicas. Se planea aprovechar la flexibilidad que tienen los sistemas de láseres de modificar sus estados de polarización para controlar la orientación del eje de polarización de la luz ionizante. Esto se logrará con el uso de placas de media onda, que permitirán rotar el eje de polarización. La capacidad de variar la orientación de este eje permitirá determinar las distribuciones angulares en las cuales el eje molecular es paralelo o perpendicular al eje de polarización de la luz. Adicionalmente, la manipulación de la luz permitirá estudiar la variación espectral de las distribuciones angulares en función del sentido de rotación de la luz polarizada circularmente. Esto permitirá abrir un campo amplio en el estudio de quiralidad de moléculas importantes en estudios de ciencia básica y en aplicaciones tecnológicas y biológicas.

Una parte complementaria e importante de la propuesta consiste en desarrollar experimentos de distribuciones angulares de moléculas fijas en el espacio usando radiación sincrotrón. De esta manera, se tendrá acceso a rangos mucho más altos de energía de fotones, complementando así los estudios con luz láser de alta resolución espectral, pero que sólo proporcionan rangos pequeños en energía. Las mediciones que involucran el uso de fuentes de luz sincrotrón, serán realizadas en colaboración con grupos en Inglaterra e Italia que tienen acceso a este tipo de fuentes de luz.

2.2 Originalidad de la propuesta.

En contraste con el número de estudios realizados con fuentes ultravioleta, fundamentalmente aquéllos que utilizan luz sincrotrón, existen pocas referencias disponibles del uso de láseres de alta potencia (*Brownsword, 1997*). Ésta falta de mediciones es una omisión importante debido a que las fuentes de luz láser proporcionan una alta resolución espectral, permiten inducir transiciones a niveles que están prohibidos para las inducidas por un solo fotón y tienen una gran flexibilidad en la modificación de las propiedades de polarización. Se adelanta que la combinación de estas propiedades versátiles de la luz láser, en combinación con un sistema de espectrómetros de alta resolución, permitirá producir resultados experimentales de relevancia y novedad en el campo de las distribuciones angulares en fase gaseosa. A fin de compensar la limitación que tienen las fuentes de luz láser de proporcionar grandes rangos espectrales, se planea realizar mediciones usando luz sincrotrón. Esto permitirá medir distribuciones angulares en regiones de energías que no se podrían acceder usando fuentes de luz láser. Esto se planea realizar en laboratorios de radiación sincrotrón europeos con los que existe una colaboración ya establecida.

Otro aspecto innovador de la propuesta consiste en incorporar una fuente de campo magnético confinado y variable para realizar la medición de distribuciones angulares. Ésta es una técnica propuesta originalmente en la Universidad de Manchester (*Channing, 1996*) y desarrollada y utilizada exitosamente en la medición de distribuciones angulares de alta resolución en energía (*Juarez, 2002*). El empleo de esta técnica permite automatizar completamente el proceso de medición de distribuciones angulares y evita problemas inherentes al movimiento mecánico del que adolecen sistemas convencionales. En sistemas tradicionales es necesario rotar mecánicamente los analizadores para medir distribuciones angulares de fragmentos. El uso del campo magnético confinado proporciona la posibilidad de controlar por computadora la medición de las distribuciones angulares, que se logra controlando el flujo de corriente que circula por los solenoides que crean el campo confinado. Una ventaja adicional que presenta el uso de la técnica de campo confinado es la posibilidad de utilizar espectrómetros más grandes, lo que permite mejorar la resolución en las medidas de energía de los fotoelectrones.

3. Objetivos y metas.

Los objetivos y metas de este proyecto se incluyen en la sección correspondiente del protocolo llenado en línea. Sin embargo, se repiten aquí los puntos más relevantes que se mencionan en la versión digital de la propuesta para referencia del lector.

3.1 Objetivos generales del proyecto

- 1.- Desarrollar un sistema novedoso y de alta resolución que permita estudiar, por método de coincidencias, la distribución angular de fotoelectrones de moléculas fijas en el espacio.
- 2.- Desarrollar una técnica analítica para la espectroscopía de moléculas orientadas en el espacio, como punto de partida para estudios ulteriores de distribuciones angulares en blancos adsorbidos en superficies.

3. Adiestrar a estudiantes de los niveles de licenciatura y de postgrado en técnicas de espectroscopía de fotoelectrones e iones de alta resolución y en técnicas de óptica y láseres de alta potencia.

4.- Fortalecer y ampliar la colaboración con grupos científicos de Inglaterra e Italia, que permitirá tener acceso a fuentes de radiación sincrotrón con un costo reducido para México.

3.2 Metas a corto mediano y largo plazo.

Durante el primer año:

** Primer cuatrimestre.*

1.- Lograr un diseño confiable del espectrómetro de fotoelectrones, del analizador semiesférico, de las lentes electrostáticas y sistema de campo magnético confinado.

2.- Contar con un diseño cuidadoso y robusto de las fuentes de voltaje que polarizarán al analizador semiesférico.

** Segundo cuatrimestre.*

3.-Iniciar la construcción de las componentes que formaran el espectrómetro de fotoelectrones.

4.- Iniciar la construcción, alambrado y ensamblaje del sistema de campo magnético confinado

** Tercer cuatrimestre.*

5.- Construir los sistemas de soporte mecánico, alto vacío y aislamiento magnético de alta permitividad que se colocará alrededor de la cámara de vacío.

6.- Hacer el ensamblaje, alineamiento relativo y pruebas preliminares del sistema que estará compuesto por el espectrómetro semiesférico, las lentes electrostáticas y el sistema de campo magnético confinado.

7.- Mantener y estrechar la colaboración internacional con el grupo de trabajo de Inglaterra e Italia en experimentos de distribuciones angulares en fuentes de radiación sincrotrón.

Durante el segundo año.

** Primer cuatrimestre.*

1.- El objetivo fundamental será el de contar, al final este período, con un diseño basado en modelos computacionales precisos de un analizador semiesférico, los compensadores de efectos de borde, un sistema de lentes electrostáticas y el sistema de detección. Se espera que el analizador opere a alta resolución y que tenga una eficiencia de transmisión en el rango de 0 a 15 eV. Análogamente, se tiene como objetivo modelar y caracterizar el sistema de campo magnético confinado.

2- Diseñar y construir un conjunto de fuentes de voltaje, estables y de precisión que polarizarán los distintos componentes del analizador semiesférico y lentes electrostáticas. Desarrollar las fuentes de corriente

que alimentarán a los solenoides que formarán el sistema de campo magnético confinado, permitiendo que puedan ser controlables de manera externa.

* *Segundo cuatrimestre.*

3.- Maquinar y alinear las semiesferas de molibdeno. Construir e instalar anillos de corrección de potencial, que compensen efectos de borde en las semiesferas. Asimismo, se tiene como objetivo incorporar al analizador un sistema de detección, del tipo channeltrón y su circuito de filtro, pickoff.

4.- Construir la montura cilíndrica y realizar el alambrado de los solenoides concéntricos que compondrán el sistema de campo magnético confinado, en base al diseño que se describe en el primer objetivo.

* *Tercer cuatrimestre.*

5.- Construir los elementos de la lente electrostática, deflectores, aperturas y espaciadores cerámicos necesarios.

6.- Una vez realizado el ensamblaje independiente de las componentes del analizador semiesférico, lentes electrostáticas y sistema de campo magnético confinado, realizar el ensamblaje, alinear y probar el sistema compuesto por estos elementos.

7.- A fin de beneficiarse de la colaboración con grupos de trabajo en el extranjero, se tiene como objetivo realizar visitas de trabajo experimental al laboratorio de radiación sincrotrón de Daresbury, en Inglaterra en experimentos de distribuciones angulares con y sin coincidencias en ionización simple y doble.

3.3 Metas de formación de estudiantes en ciencias en programas educativos de postgrado registrados en el PNP.

Una parte sustancial del proyecto que se propone consistirá en la participación y capacitación activa de estudiantes. Estos estudiantes, que colaboraran en el proyecto y realizaran tesis de licenciatura y maestría son miembros de la Facultad de Ciencias de la UNAM. Esta institución cuenta con programas de postgrado adscritos al Padrón Nacional de Postrado (PNP). En particular, de aprobarse el apoyo económico, se contará con la participación de al menos 3 estudiantes de licenciatura y un estudiante de maestría. Debido a que este es un proyecto inicial, no ha sido posible integrar estudiantes de doctorado al inicio del proyecto. Sin embargo, el responsable de este proyecto asume el compromiso de incorporar, como mínimo, a un estudiante inscrito en una Institución de Educación superior que tenga un programa adscrito al Padrón Nacional de Postgrado, durante el periodo que comprenderá este proyecto.

Los nombres de los estudiantes que están ya comprometidos a colaborar y realizar tesis, se anexa en la parte correspondiente del formato proporcionado por el CONACYT. Como parte integral de la formación de estos estudiantes se planea realizar en adición al trabajo natural del proyecto las siguientes actividades:

- a) Organizar talleres internos para discutir temas relevantes relacionados con el proyecto tales como: Interfases digitales, teoría general de momento angular, elementos básicos de óptica no lineal, polarimetría, técnicas de vacío, teoría de la fotoionización y efectos de chiralidad en moléculas, entre otros.

- b) Llevar al menos a uno de los estudiantes participantes a un experimento en fuentes de radiación sincrotrón. El fin de esto es el de permitir que, desde etapas tempranas en su formación, los estudiantes tengan acceso a centros de alto nivel de investigación, y que tengan la oportunidad de ver otros campos de investigación en un área pequeña, lo cual ocurre frecuentemente en estos laboratorios.
- c) Realizar Talleres internos de seguridad en el laboratorio, en el manejo de fuentes de alto voltaje, contenedores de gases a alta presión y láseres de alta potencia.
- d) Hacer lecturas conjuntas de artículos de investigación de revistas en las que se reporten los resultados mas relevantes para la investigación propuesta y de investigación actual en general, tales como Physical Review Letters, Nature, Science y el Journal of Physics B.

4.- Metodología Científica.

4.1 Principios físicos.

En una muestra gaseosa, las moléculas presentan una distribución de velocidades de Maxwell y orientaciones aleatorias. Si un haz de luz monocromática de suficiente energía ioniza las moléculas, los electrones resultantes serán emitidos de acuerdo a la sección diferencial dada por (*Manson, 1982*):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} \left[1 + \frac{\beta}{2} (3\cos^2(\theta) - 1) \right] \quad (1)$$

Donde σ es la sección total de fotoionización, θ es el ángulo medido respecto al eje de polarización de la luz y β es un parámetro que caracteriza la distribución angular y que se denomina “parámetro de asimetría”. En fase gaseosa desordenada, la información referente al intercambio de momento ocurrido en la fotoionización entre el ion y el electrón, así como a la dinámica de la fotoionización están condensados en el parámetro de asimetría, β . Este parámetro refleja el promedio de las propiedades de la distribución angular para todas las orientaciones posibles, y por lo tanto pierde parte de la información de la dinámica de fotoionización, en particular la relacionada a las fases de las ondas parciales producidas (*Downie, 1999*).

Para moléculas que se encuentran orientadas en el espacio, las distribuciones angulares toman la forma (*Dill, 1976*)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{l=0}^{2L_{\max}} A_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2)$$

Donde Y_{lm} representa a los armónicos esféricos, A_{lm} representa coeficientes que están relacionados con la matriz dipolar y con la diferencia de fases de las ondas parciales. Los ángulos θ y ϕ tienen como sistema de referencia el sistema local de la molécula y L_{\max} se refiere al valor máximo de momento angular que posee el

fotoelectrón producido (o, con más precisión, la componente de mayor momento angular en la expansión en ondas parciales del fotoelectrón). Las distribuciones angulares de moléculas orientadas permiten establecer una relación directa entre variables experimentalmente medidas con valores cuánticos tales como los elementos de matriz dipolar relacionada a la transición en cuestión y las fases relativas de los fotoelectrones resultantes que ayudan a entender la dinámica de ionización. Estos coeficientes, y la información derivada de ellos permiten la evaluación crítica de cálculos y modelos teóricos, con un nivel de refinación altos debido a la información de las fases de fotoelectrones. La medición de fases y contenido angular de la función de onda de la molécula en la fase gaseosa permite inferir, asimismo, la geometría del potencial del ion residual, la paridad de las funciones de onda de estados intermedios y los valores de momento angular transferido (*Dill et al, 1975*). Adicionalmente, y en el plano aplicado, las propiedades físicas obtenidas de las distribuciones angulares orientadas proporcionan una poderosa herramienta de diagnóstico para estudiar la orientación relativa de moléculas en sustratos. Con el reciente desarrollo y crecimiento en el campo de estudio de nanoestructuras en superficies, este tipo de herramientas analíticas y espectroscópicas representan técnicas muy útiles para caracterizar adsorbatos en superficies (*Moriarty, 2001*).

Para medir las distribuciones angulares de una molécula orientada, en fase gaseosa, se usa el hecho de que el tiempo de disociación de la molécula en algunos casos es mucho más rápido que el período de rotación característico de la molécula en un estado predisociativo. Es por esto que para realizar distribuciones angulares de moléculas orientadas sea necesario excitar a la molecular por encima de algún estado disociativo e iónico. Esto hace que, dado que la disociación toma lugar más rápidamente que la rotación, la molécula se proyecte en la dirección en la que se encontraba orientada justo en el momento en que la ionización tomara lugar. Esta condición se cumple en varios estados de moléculas biatómicas. Por mencionar un ejemplo, el periodo de rotación de la molécula de O₂ en el estado base es del orden de 1.5×10^{-12} segundos, mientras que el tiempo de disociación del estado B $^2\Sigma_g^-$ es menor a 5×10^{-14} segundos (*Golovin, 1992*). Esta diferencia de dos órdenes de magnitud en los tiempos de rotación y fragmentación justifican el argumento de que la molécula se disocia en la dirección en la que se encontraba la molécula justo antes de que ocurriera la disociación. Si los fragmentos iónicos resultantes son detectados en una posición fija en el espectrómetro, se tendrá entonces definido uno de los ejes a lo largo del cual la molécula se disoció. Para distinguir a los fotoelectrones producidos durante la ionización de moléculas orientadas a lo largo de este eje se pueden usar mediciones en coincidencia, que solo medirán aquellos fotoelectrones producidos por eventos de ionización que ocurrieron a lo largo del eje de disociación (que son los únicos que son observados por los detectores). Para obtener la distribución angular de los fotoelectrones referido respecto a la orientación particular definida por el eje de disociación de la molécula, bastará entonces realizar medidas de coincidencias como función del ángulo, medido respecto este eje de orientación.

4.2 Arreglo experimental propuesto.

Un esquema del arreglo experimental que se propone desarrollar como parte de este proyecto muestra esquemáticamente en la **figura 1**. En esta figura

se muestra el espectrómetro semiesférico, el sistema de campo confinado, la lente electrostática y el tubo de tiempo de vuelo, indicando de manera esquemática la posición relativa que tendrán entre ellos. Se representa también la posición de la placa de media onda, del detector de potencia y la fuente efusiva de gas que se emplearán. El polarizador que se muestra antes del sensor de potencia de la luz láser, tendrá el fin de permitir la medición del grado de polarización de la luz emitida (o, de manera más precisa, los 3 primeros parámetros de Stokes).

La **figura 2** muestra, esquemáticamente, el principio de operación del analizador semiesférico. Brevemente, un conjunto de semiesferas de radios (R_1) y (R_2), polarizadas a distinto potencial (V_1 y V_2 en la figura 2), generan un potencial radial (R_0) en el espacio intermedio entre las semiesferas. Este potencial dispersa los fotoelectrones, dependiendo de la energía (E) que estos posean. Los fotoelectrones son introducidos al analizador usando una lente electrostática del tipo cilíndrico, que se planea sea de 4 elementos. Una apertura, localizada en el plano de salida del espectrómetro y colocada en la región intermedia entre los electrodos semiesféricos permitirá la detección selectiva de electrones que posea la energía deseada (E_0).

La **figura 3** muestra el esquema de sincronía, medidas en coincidencias y acumulación de datos que se empleara en el arreglo experimental del experimento propuesto. Los detalles correspondientes a esta figura se presentan en la sección siguiente. Por conveniencia, se separa la descripción del arreglo experimental en 4 secciones: 1. Transiciones multifotónicas, 2.-Distribuciones angulares por método de campo confinado 3.-Detección de iones por medida de tiempo de vuelo 4.- mediciones en coincidencias ion-electrón y 5.- Control de la orientación del eje de polarización.

1.- Ionización multifotónica: Brevemente, la luz producida por un láser Nd:YAG que bombea a un oscilador paramétrico (con potencia de salida mayor a los 50 mJ, pulsos menores a 5 nanosegundos y enfocados sobre un área menor a 30 micrómetros) incidirá perpendicularmente sobre un haz de gases neutros que se emite desde una aguja, conectada a un tanque que contendrá el gas estudiado. La alta intensidad producida por el láser permitirá inducir transiciones que involucran varios fotones. Este tipo de procesos multifotónicos permiten obtener energías netas de varios eV, necesarias para producir ionización en diversas moléculas.

2.-Distribuciones angulares por método de campo confinado. Los electrones producidos en la región de interacción entre el láser y el gas serán deflectados hacia el analizador, que se encontrará fijo. La deflexión de los electrones se realizará selectivamente por el sistema de campo confinado, dependiendo de la energía cinética que los electrones posean. Esta selección de ángulo se lograra variando las corrientes que circulen por el sistema de solenoides que compondrán el sistema de campo magnético confinado. Es necesario resaltar que la gran localización del campo magnético (el campo, que tendrá una magnitud típica de 0.1 Tesla, decae en un 98% a una distancia de 14 mm respecto al punto de valor máximo) permitirá realizar medidas de alta resolución, que normalmente son afectadas por campos magnéticos no localizados.

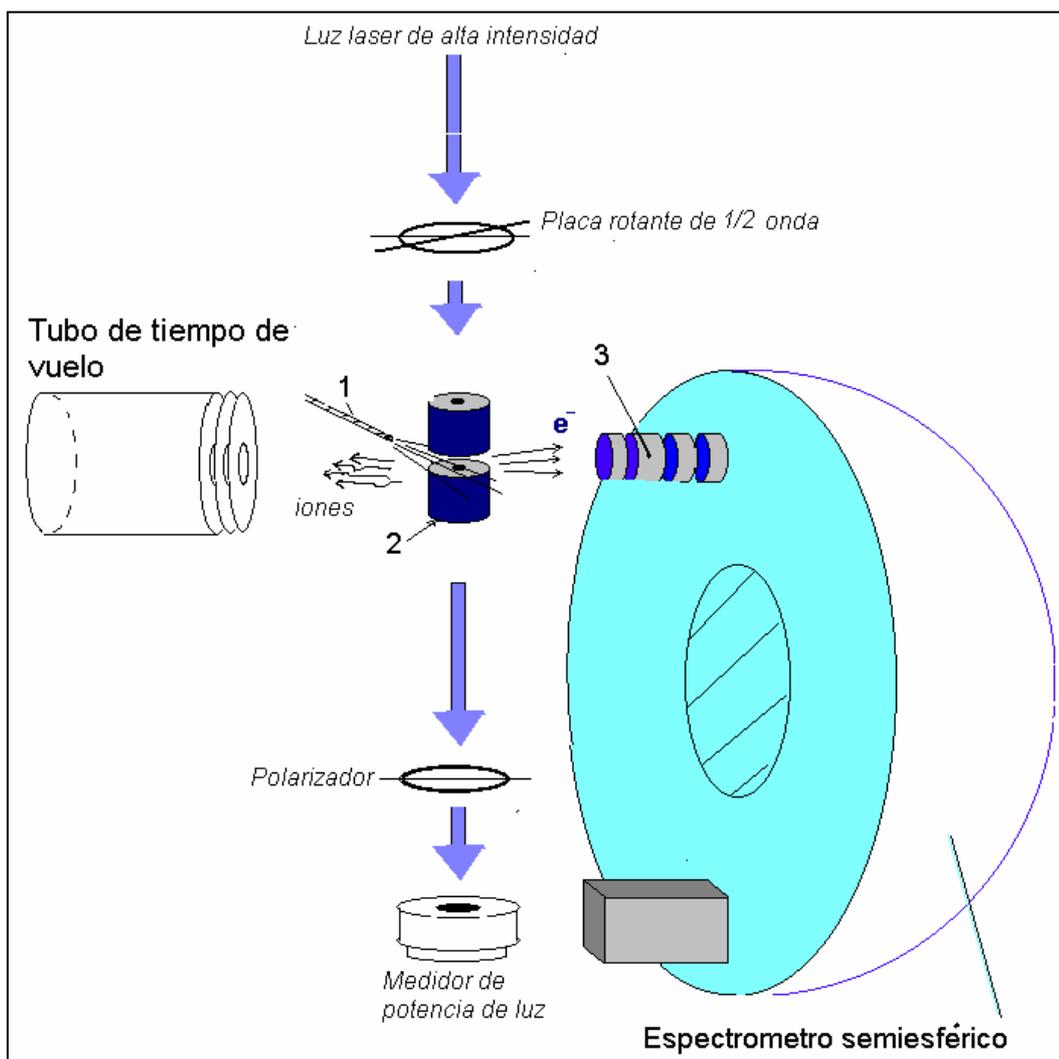


Figura 1. El espectrómetro semiesférico se ubicara en posición frontal con respecto al detector de iones TTV. La luz láser se hará interactuar perpendicularmente con el haz molecular producido por una aguja (1). El sistema de campo confinado (2) permitirá determinar la distribución angular de los fotoelectrones (e^-) que serán enfocados hacia el espectrómetro usando las lentes electrostáticas (3). El eje de polarización de la luz podrá rotarse con una placa $\lambda/2$ a fin de observar transiciones paralelas o perpendiculares. El sistema de coincidencias se presenta en la figura 3.

El uso de campo magnético dentro de los espectrómetros de fotoelectrones es una técnica novedosa, desarrollada en la Universidad de Manchester (Read y Channing, 1996). El responsable de esta propuesta tuvo la oportunidad de implementarla y usarla como parte del trabajo para obtener el grado de doctorado, en octubre del año 2001 por lo que se cuenta con la experiencia necesaria para implementarla en México.

3.- Detección de iones por medida de tiempo de vuelo.- la técnica de tiempo de vuelo se basa en el principio sencillo de que el tiempo de vuelo en una región de potencial constante, para iones que poseen distintas relaciones carga-masa es

La correlación en tiempo, entre eventos correlacionados es constante, y depende de la energía con que se producen el ion y el electrón, y las distancias que recorren hasta el lugar donde son detectados. Este tiempo cae en un rango bien definido, a diferencia de eventos aleatorios, cuyo tiempo entre inicio y fin se distribuyen a lo largo de toda la escala temporal. El rombo, que representa en la figura 3 la decisión entre si un evento esta en coincidencia o no consistirá en el sistema real, en un par de analizadores monocanal (SCA) que censarán el voltaje que producirá el TAC (y que, es conveniente recordar, es proporcional al tiempo entre eventos).

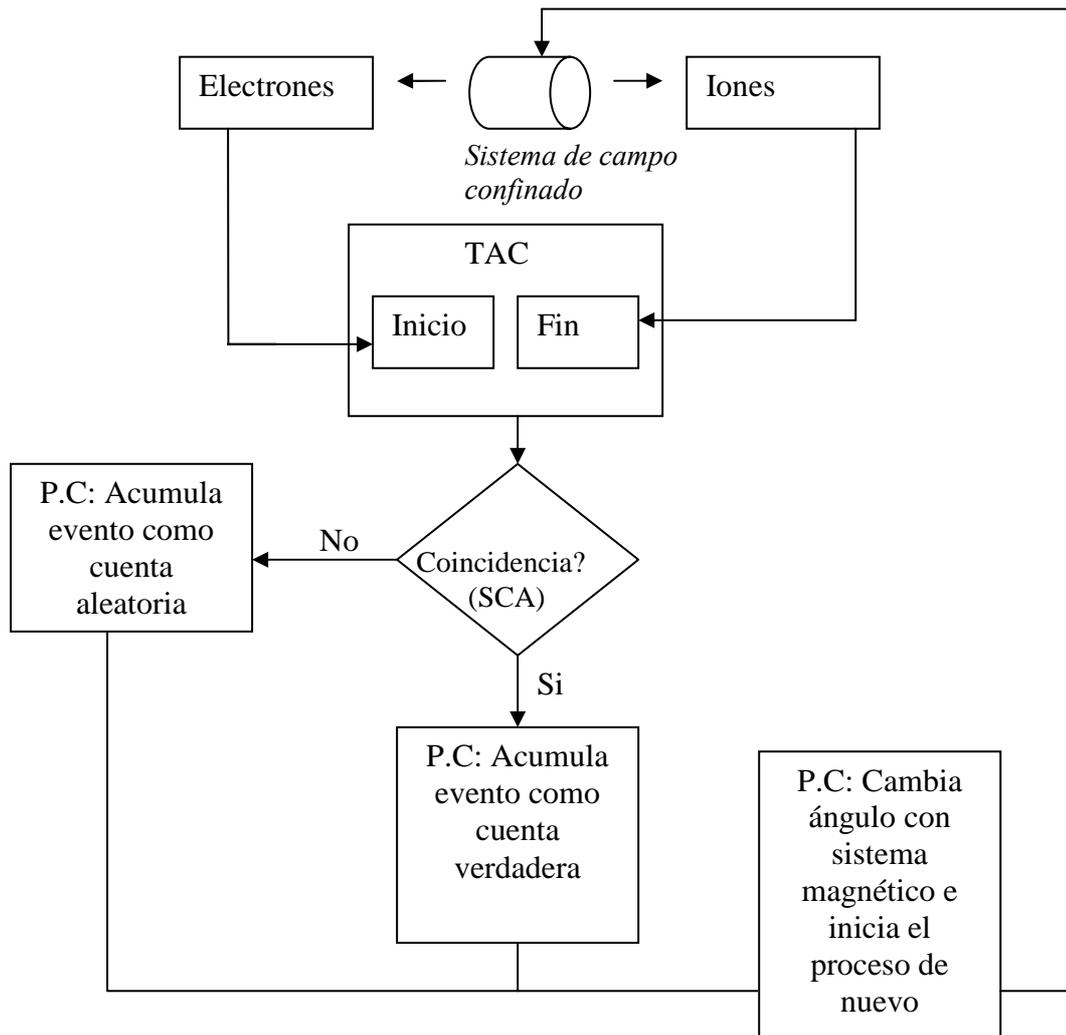


Figura 3. Representación esquemática del proceso más simple de sincronía y detección en coincidencias que se empleara en el desarrollo experimental propuesto. Más detalles en el texto.

Si el tiempo que mida alguno de los SCAs corresponde o no al tiempo de correlación entre el ion y el electrón producirán un pulso que será contado como un evento en coincidencia o un evento falso, respectivamente. El tiempo de correlación se puede conocer por medio de simulaciones de las trayectorias de las partículas o por observación directa. La distribución angular de moléculas

orientadas en el espacio corresponderá a la medición de estas coincidencias, como función del ángulo de deflexión respecto al eje de disociación de la molécula. El resultado será un conjunto de medidas angulares definidas respecto al sistema de referencia de la molécula y no del laboratorio, como ocurre en el método convencional, en el que no se emplean mediciones en coincidencias.

5.- Control de la orientación del eje de polarización. Las placas de media onda permitirán orientar el eje de polarización del sistema propuesto, en configuración paralela al horizonte o perpendicular. Esto será de gran utilidad, puesto que las reglas de selección de estados disociativos, distingue dos casos. Uno en el que la molécula esta orientada de manera paralela, y otro en el que la molécula esta orientada de manera perpendicular, respecto al eje de polarización de la luz. Dado que la detección de los fragmentos iónicos estará fija, el cambio de orientación en el eje de polarización permitirá inducir, de manera selectiva, un tipo u otro de transición, según se elija. El sistema de rotación de la placa de media onda estará controlado por un servomecanismo de precisión, consistente en un motor a pasos y un controlador que podrá comunicarse con una computadora personal.

5 Infraestructura y apoyo técnico disponible.

5.1 En el laboratorio de CCF:

Además del apoyo administrativo, legal, espacio para laboratorios, y gastos de mantenimiento (electricidad, mantenimiento general) el Centro de Ciencias Físicas de la UNAM proporcionará apoyo por medio del siguiente equipo:

Láseres de alta potencia:

a). 2 sistemas láser pulsados de Nd: YAG, modelos GCR-100 y GCR- 200, con 10 Hz de repetición, pulsados a 5-9 nanosegundos con salida de distintos armónicos: 1064 nm, 532 nm y 266 nm. Salidas mayores a 300 mJ. Estos lasers se emplearán para bombear un láser Dye y un oscilador paramétrico que se describen abajo.

b). 1 sistema Láser Dye Lummonics modelo Spectrummaster de oscilador en configuración de anillo. Sistema de rodaminas circulantes en cavidad. Salidas en el rango de frecuencias de 450 a 690 nm y con posibilidad de expandir este rango. Este láser es bombeado por el lasers de Nd: YAG modelo GCR-100.

c). Un oscilador paramétrico MOPO, Spectra Physics, sintonizable en el rango de frecuencias de 450 a 550 nm. El MOPO contiene cristales de conversión no lineal, y un monocromador de alta resolución óptica. El MOPO es bombeado por el sistema GCR-200.

d). Arreglo de cristales para generación de doble armónico, tipo KDP, montado en el MOPO.

e). Espectrómetro de masas del tipo de tiempo de vuelo de 1 metro de longitud. El espectrómetro cuenta con su sistema de detección, sistema de haces moleculares de expansión supersónica, pulsado (supersonic nozzle beam). El haz supersónico es controlado por una fuente lora ONE para válvulas pulsadas. Para su aplicación con el espectrómetro se empleara una fuente de gas continua.

- f). Sistema multicanal ORTEC, Turbo, para visualizar espectros de masas iónicas, con interfase a computadora personal, resolución de pico segundos.
- g). Sistema de retraso de alta resolución temporal (pico segundos) ORTEC.
- h). Detectores de potencia, espejos dielectricos y prismas para manipular la dirección de los haces.
- i) Osciloscopio digital de alta frecuencia (500 MHz) Tektronics.
- j) Una cámara de vacío disponible de acero inoxidable no magnético.

5.1.1 Taller de electrónica del grupo de Física atómica y molecular.

En este taller se cuenta con:

- a) Software para diseñar circuitos impresos.
- b) Sistema de tratamiento químico para la manufactura de circuitos Impresos.
- c) La colaboración de 1 técnico académico con al menos 8 años de experiencia en la construcción de fuentes de poder, sistemas de control y manufactura de equipo electrónico en general (Ingeniero Armando Bustos).
- d) Herramientas de soldadura, taladros de precisión, herramientas de ensamble para de la instrumentación.
- e) Sistemas de etiquetado de el equipo, para paneles frontales, y un archivo indexado de proyectos realizados (que permitirá la transferencia eficiente de diseños y circuitos realizados con otros grupos interesados).

5.1.2 Taller de mecánica.

- a) Este taller esta atendido por dos técnicos académicos, con experiencia mínima de 10 años cada uno.
- b) Se cuenta 2 tornos, controlados digitalmente
- c) 2 maquinas fresadoras de precisión, con control digital
- d) Taladros de precisión y de uso rudo, esmeriles, limas, y herramienta en general.

5.2 En el laboratorio de Manchester se cuenta con:

- a). Un espectrómetro de alta resolución del tipo semiesférico.
- b) Un prototipo inicial del sistema de generación de campo magnético confinado.
- c) Se esta desarrollando actualmente un tubo de tiempo de vuelo para medidas en coincidencia.
- d) Circuitos y electrónica asociados a mediciones en coincidencia (TAC, generadores de retardo, analizadores multicanal, analizador multicanal de alta velocidad, preamplificadores.
- d) Tarjetas de control analogico digital de alta resolución (16 bits)
- e) Fuentes de voltaje de alta estabilidad y resolución controladas por computadora.
- f) Fuente de luz ultravioleta de descargas en gases nobles.
- g) gases de prueba, reguladores, sistemas de manipulación de gases y vacío.
- h) Bombas turbo moleculares, sensores de vacío, medidores de gases residuales de cuadrupolo.
- i) Taller de electrónica y diseño de prototipos.

g) Taller de mecánica.

5.3 Acceso a fuentes de radiación sincrotrón disponibles para el complemento del proyecto.

En los últimos 6 años el responsable de esta propuesta ha colaborado con el grupo de física atómica y molecular de la Universidad de Manchester en el reino Unido. Gracias a esta relación, se ha tenido la oportunidad de colaborar, primero como estudiante de doctorado y después como Asociado Posdoctoral, en experimentos realizados en laboratorios de radiación sincrotrón en Daresbury, en Inglaterra. La colaboración con el grupo de Inglaterra permitió al responsable de este protocolo colaborar en trabajos de investigación en los sincrotrones de Trieste, en Italia, en varias ocasiones, y en el Advanced Light Source de California, en los estados Unidos, en una ocasión. Tres de los colaboradores que se incorporan en esta propuesta han laborado en el ALS, por lo que se cuenta con gente con experiencia en trabajo en laboratorios de radiación sincrotrón.

El costo que se tiene que cubrir para tener acceso a estas fuentes de luz es muy elevado (típicamente del orden de 3 a 4 mil dólares por día, típicamente). En este sentido es relevante enfatizar que, debido a la colaboración que se tiene con los grupos Ingles e italiano, existe la posibilidad de participar en experimentos que involucren experimentos de radiación sincrotrón sin necesidad de gastar tales cantidades de dinero. El único costo que absorbería la parte mexicana, correspondería a los pasajes y gastos de manutención, que requerirían los participantes de este proyecto para asistir a los países en donde se cuenta con este tipo de fuentes de radiación. Estos gastos se han incluido en la sección de requisitos financieros, y se ha tratado de mantener al mínimo posible, a fin de reducir la erogación que el país tendría que hacer.

En concreto, Se cuenta con el acceso a las siguientes fuentes de radiación, y en los periodos:

- a) Al laboratorio de radiación de Daresbury, por medio de un convenio que sustenta el Dr. George King con el EPSRC, que es la agencia de apoyo financiero del gobierno Inglés por los próximos 2 años.
- b) Acceso al laboratorio de radiación sincrotrón de Trieste, como parte de un convenio establecido por el Dr. George King, Paola Bolognesi y Lorenzo Avaldi, con el laboratorio de radiación sincrotrón de Elettra, en Italia. El convenio permite el acceso, por dos años, en sesiones de 2 semanas, en dos ocasiones al año a esos investigadores y hasta a dos investigadores externos. En los últimos 4 años el responsable del presente protocolo ha participado como investigador invitado, debido al trabajo de Doctorado y de Investigador Asociado Postgraduado.

El equipo y su transporte, los materiales, así como el tiempo de luz sincrotrón serían absorbidos por los colaboradores en Inglaterra e Italia. En caso de requerir más información al respecto de estas colaboraciones, se puede contactar al Dr. George King (Email: george.king@man.ac.uk).

6.- Otros usos posibles de la infraestructura y equipo propuestos más allá del proyecto.

Además de los productos entregables que se mencionan en la parte correspondiente de la solicitud en línea, es pertinente aclarar que la instrumentación que se planea adquirir, diseñar y construir, según sea el caso, tiene un gran potencial de aplicación en áreas externas a la investigación básica. Esto es debido a que concurren en ella distintos campos que, de implantarse y consolidarse en México, tendrían un impacto beneficioso en muchas áreas. Se mencionan algunos de los usos posibles de las técnicas y desarrollos que se realizarán a continuación, como ejemplo:

1.- El espectrómetro de fotoelectrones se puede emplear en caracterización de superficies, por espectroscopía de fotoelectrones convencional o de electrones Auger, si se cuenta con fuentes de rayos X. Igualmente, los datos producidos como resultado del proyecto que se propone, tendrán un impacto directo en mediciones de moléculas adsorbidas, pues proporcionarían un conjunto de datos de referencia nuevos y de alta resolución.

2.- Con una pequeña modificación en el diseño de las lentes (incorporando lentes de "inmersión", electrostáticas) sería posible contar con un instrumento de análisis de energías y angular, que pudiera resolver regiones del orden de micrómetros, o menores. Esto es, se contaría con un instrumento de alta resolución, que se podría emplear para caracterizar las propiedades espectroscópicas de estructuras de tamaño micrométrico. Esto tiene gran relevancia en áreas de microelectrónica y micro ensamblaje en que sea necesario distinguir y caracterizar regiones en el material, en estas escalas pequeñas.

3.- El sistema de campo confinado proporciona posibilidades diversas tales, como el estudio de generación de pares iónicos (el sistema de campo confinado permitiría separar iones negativos de electrones, lo cual no es posible realizar con sistemas electrostáticos) el estudio de dispersión elástica, inelástica y súper elástica de electrones de 0-180° (los sistemas convencionales no tienen tal capacidad, puesto que no es posible cubrir este rango angular por limitaciones mecánicas).

4.- El sistema automatizado de polarización abre la puerta al estudio de las propiedades de quiralidad de moléculas. Esto tiene particular relevancia en biología molecular, por ejemplo, dado que la quiralidad de las moléculas orgánicas es una característica esencial de la materia viva.

5.- El manejo de sistemas láser de alta potencia abre toda una gama de posibilidades en ramas tales como la microscopía no lineal (Microscopía confocal normal y Raman), caracterización óptica de películas delgadas, estudio de cromóforos, del tipo que se usan como "etiquetas" ópticas en células y micro manipulación de células usando pinzas ópticas, entre otros.

El éxito en el proceso de "exportar" los productos e instrumentos que serán producidos como parte de la presente propuesta, dependerá de la capacidad de vinculación con grupos de otras disciplinas, tales como la ciencia de materiales, biología, y otros que compartan el común denominador de la espectroscopía molecular asistida por láseres. En vista de esto, se pondrá un énfasis especial en buscar y motivar este tipo de vinculaciones, a lo largo del proyecto, con miras a establecer vínculos nacionales al mediano y largo plazos. A fin de lograr esto, se

planea realizar una serie de talleres cortos, en los que se invitaría a investigadores con intereses comunes a compartir sus experiencias, y a recibir información del trabajo que realizaremos, en correspondencia.

7. Referencias

Baltenkov A.S , Dolmatov V.K, Manson S.T , Msezane A.Z. Chemical Physics Letters 378 (2003) 71 “Diffraction of slow photoelectrons by C60 fullerene cage”

Brownsword R. A., Laurent T., Hillenkamp M., Vatsa R. K, and. Volpp H.-R. J. Chem. Phys. 106 (23) (1997) “Dissociation dynamics of HNCO and DNCO after laser photo excitation in the vacuum ultraviolet”

Read F H and Channing J M Rev. Sci. Instrum. 67 2373 (1996), “Production and optical properties of an unscreened but localized magnetic field”

Downie P. And Powis I. Phys. Rev. Lett. 82, 2864 (1999). “Molecule-frame photoelectron angular distributions from oriented molecules”

Connerade JP, V K Dolmatov and S T Manson J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 33 (2000) 2279-2285 “On the nature and origin of confinement resonances”

Dill D. Starace A.F and Manson S.T. Physical Review A.11, 1596, (1975) ”Effects of anisotropic electron ion interactions”.

Dill D. and Siegel J, J. Of Chem. Phys, 65 (1976) 3158. “Spectral variations of fixed-molecule photoelectron angular distributions”.

Downie P. and Powis I, Physical Review Letters 82, 2864 (1999). “Molecule-frame photoelectron angular distributions from oriented CF3I Molecules”.

Gibson G. N Phys Rev. A 67, 043401 (2003) “Extreme multiphoton coupling in molecular systems”

Golovin A.V, NA Cherepkov, VV Kuznetsov. Z phys D, 24, 371, (1992). “Photoionization of oriented molecules in gas phase”

Hatherly P.A , J Adachi, E Shigemasa and [A Yagishita](#). J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 28 No 13 (14 July 1995) 2643 “The angular distributions of 1s photoelectrons from spatially aligned CO using angle-resolved PEPICO”

Holland DMP Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B 179 (2001) 436. “The design and performance of a threshold photoelectron photoion coincidence spectrometer.”

Juarez A M, N J Bowring, FH Read and G C King. J Elec. Spec. and Rel. Phenom. 123, 133, (2002) "Spin-orbit selective measurements of photoelectron angular distributions across the H $3\pi_u$ resonance in molecular oxygen".

Lee J , Park Y, and D Y Kim J. Phys. D: Appl. Phys. 35 (2002) 3171–3175 "Photoelectron spectroscopy studies on the electronic structures of Al/RbF and Al/CaF₂ cathodes for 8-hydroxyquinoline aluminium-based organic light-emitting Devices".

Manson S. T. Starace A. Rev. Mod. Phys 54, 389, (1982). "Photoelectron angular distributions: Energy dependence for s sub shells".

Moriarty P. Rep. Prog. Phys. 64 (2001) 297. "Nanostructured materials"

Mezzasalama AM, G Mondio¹, F Neri^{1,3} and S Trusso²J. Phys. D: Appl. Phys. 36 (2003) 541-544 "sp² and sp³ bonding configurations in low nitrogen content a-CN_x thin films".

Motoki S, Adachi J, Kito, Kshii, K Soejima, A Yagishita, S K Semenov and N A Cherepkov J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 35 (2002) 3801. "Complete Photoionization experiment in the region of shape resonances of the N₂ molecule"

Katharine L. Reid and Ivan Powis. J. Chem. Phys. 100(2) 1066 (1994) "Fixed molecule photoelectron angular distributions in C_{3v} molecules as observed in photoelectron–photoion coincidence experiments".

Smith RJ, Anderson J. and Lapeyre G.J. Phys. Rev. Lett. 37, (1976) 1081."Adsorbate Orientation Using Angle-Resolved Polarization-Dependent Photoemission".