

2.º ef.  
26



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA

UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS  
ANÁLISIS DE PROCESOS  
DE DISOCIACIÓN DE  $H_2^+$

T E S I S  
QUE PARA OBTENER  
EL TÍTULO DE FÍSICO  
P R E S E N T A  
A L F O N S O E L E A Z A R  
G U E R R E R O T A P I A

MÉXICO

1986

Esta tesis se realizó dentro del proyecto  
CONACYT PCCBBNA-022690



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# INDICE

PAG.

## INTRODUCCION

### CAPITULO I

#### ASPECTOS GENERALES DE LAS MOLECULAS DIATOMICAS

	1
1. Un modelo teórico	2
2. La Molécula Diatómica como un Rotor Rígido	3
3. Estados vibracionales	7
4. Estados electrónicos	11
5. Resumen	20

### CAPITULO II

#### EL ION HIDROGENOIDE $H_2^+$

	22
1. El ión $H_2^+$	22
2. La Molécula de Hidrógeno ( $H_2$ )	37

### CAPITULO III

#### TEORIA DE LA DISPERSION Y COLISIONES DISOCIATIVAS

	44
--	----

### CAPITULO IV

#### COLISIONES DISOCIATIVAS DEL $H_2^+$

	61
1. Planteo del problema	61
2. Parámetros que intervienen en la distribución angular	63
3. El Modelo de Demkov	64
4. Estudio de los fragmentos producidos en colisiones del ión $H_2^+$ sobre distintos blancos.	69

### CONCLUSIONES

113

### APENDICE A

116

### APENDICE B

129

## INTRODUCCION

Desde lo estructuralmente simple hasta lo infinitamente complejo, la investigación en física pretende eslabonar aquellos extremos que limitan a lo que llamamos Universo. Por un lado buscando aquellos procesos básicos, determinados por partículas fundamentales, que constituyen el microcosmos, y por otro, estudiando el comportamiento de estructuras físicas más complejas, en términos de interacciones entre grupos de átomos, moléculas, redes cristalinas, etc. La conexión entre micro y macrouniverso, se dirige a tratar de explicar los eventos que se dan en éste en términos de interacciones entre las partículas últimas que forman a aquél.

Conforme la materia se organiza en estructuras cada vez más complejas, su estudio se realiza en campos específicos cuyas separaciones entre ellos no están bien definidas, y por lo tanto, son en cierta manera arbitrarias; de este modo, la física, química y biología, que son los campos de estudio clásicos, tienen que admitir entre ellos a la --físicoquímica, biofísica y bioquímica, como eslabones que permiten un contacto más estrecho entre ellos.

El trabajo que aquí se presenta puede ubicarse dentro del campo --de estudio de la físicoquímica, pero, como se vera más adelante en el mismo, el alcance del tema tratado así como sus aplicaciones prácticas se encuentran mucho más allá de este campo, por lo que es preferible --que sean esas aplicaciones las que determinen su acotamiento.

El tema que se ha elegido desarrollar es el de colisiones entre --moléculas, átomos o iones que conducen a disociación, en particular, --colisiones en que el ión molecular  $H_2^+$  se usa como proyectil. La importancia de este tema radica, en el aspecto teórico, en que a través de su estudio es posible conocer los mecanismos de captura electrónica --que conducen a la formación de enlaces químicos, así como de aquello --que determina el que dichos enlaces se rompan. Y desde la perspectiva práctica, en la creación de láseres moleculares, calentamiento de plasmas en los reactores de fusión y construcción de polímeros de uso en --electrónica, entre otras.

El elegir como objeto de estudio al ión molecular diatómico  $H_2^+$  no es un hecho casual, su estructura relativamente sencilla lo hace atractivo, no sólo para un tratamiento teórico, sino también para su manejo experimental; aunque es necesario señalar que a pesar de esa sencillez, existen grandes dificultades que hacen que no exista en la actualidad una solución analítica al problema, por lo que se tiene que recurrir a métodos numéricos y aproximaciones para poder establecer predicciones y elaborar modelos.

El problema que surge a continuación es saber de qué manera se van a estudiar los procesos de captura electrónica y de disociación. La respuesta está en la espectroscopía, es decir, en el análisis de la energía liberada en el proceso colisional. Por un lado, se tiene la espectroscopía electrónica, que da información a través de los espectros ópticos de líneas y de bandas, y que es útil para determinar los niveles de energía en átomos y moléculas; y por otro lado se tiene la espectroscopía traslacional, que es útil en el análisis de eventos colisionales en los que la energía liberada es en forma continua, y en la que se detectan los fragmentos liberados en esa colisión analizando su momentum, distribución angular y estados electrónicos inicial y final. La espectroscopía traslacional ha inducido además, a la creación de nuevas técnicas de detección, el diseño y desarrollo de aparatos cada vez más sofisticados dado que la precisión de las medidas así lo requieren. También, son cada vez más frecuentes experimentos en los que se hace uso simultáneo de ambos tipos de espectroscopía, ampliándose y enriqueciéndose de esta manera la capacidad de investigación.

En esta tesis no se adentrará en el estudio de los aparatos usados en los experimentos, aunque eventualmente se hará alguna mención de ellos; no por considerar que esto es innecesario, sino porque la finalidad de este trabajo se enfoca principalmente en presentar un panorama amplio de la investigación que se realiza con  $H_2^+$  y que incluye tanto su tratamiento teórico como algunos resultados experimentales.

Los fragmentos que resultan de un evento colisional con  $H_2^+$  como proyectil, pueden provenir de disociación por excitación directa, es decir disociación sin captura electrónica; o bien por captura electrónica. En ambos casos pueden surgir fragmentos cargados o no cargados

y provenir éstos de capturas simples o múltiples. Aquí, se estudia el comportamiento de esos fragmentos liberados en la colisión y también - los posibles mecanismos que los originan.

Puesto que una de las principales finalidades de este trabajo es la de poder ser útil para aquellos quienes desean introducirse en el estudio de la física atómica y molecular, se ha presentado desde los conceptos básicos de las moléculas diatómicas, hasta lo que es propiamente el tema central de la tesis, la presentación de resultados experimentales de colisiones  $H_2^+ \rightarrow$  blanco. Se ha dividido el trabajo en cuatro capítulos y dos apéndices que incluyen cálculos detallados para dos problemas específicos. Los títulos de cada capítulo indican claramente el tema tratado en el mismo. Así, el capítulo I trata sobre los aspectos generales de las moléculas diatómicas; el capítulo II sobre el tratamiento teórico del  $H_2^+$ ; el capítulo III se refiere a la teoría de las colisiones y el capítulo IV sobre los resultados experimentales obtenidos al incidir iones  $H_2^+$  sobre blancos atómicos o moleculares. Los apéndices incluidos pretenden mostrar explícitamente el tipo de análisis que se realiza para este tipo de procesos colisionales; y sus resultados, además, son importantes para la interpretación de los experimentos. En el primero de ellos, el apéndice A, se presenta explícitamente los cálculos tendientes a obtener una ley de escalamiento; y en el segundo, apéndice B, se encuentra la expresión para la energía en el sistema centro de masa, en una colisión que induce disociación, cuando se usa en la detección un método de coincidencia en tiempo y distancia de los fragmentos liberados. Al final de cada capítulo se encuentra la bibliografía correspondiente al mismo, por lo que las referencias, señaladas entre paréntesis, se refieren precisamente a la bibliografía de ese capítulo.

A lo largo de todo el trabajo se ha preferido resaltar el aspecto cualitativo de los fenómenos a fin de tener una visión clara de los mismos, pero sin olvidar que esta posición conduce a la elaboración de modelos que, como sucede con todos ellos, son siempre limitados. Por ello, en aquellos puntos en los que resulta indispensable, se ha respetado la formalidad matemática ya que ésta ayuda a tener una interpretación correcta del fenómeno involucrado.

# CAPITULO I

## ASPECTOS GENERALES DE LAS MOLECULAS DIATOMICAS

Se introduce un modelo mecánico de molécula diatómica, con base en él se estudian en detalle los aspectos rotacionales, vibracionales y electrónicos de ese tipo de moléculas. Se indica la magnitud de la energía liberada en cada caso señalándose la región del espectro óptico a la que corresponde. Se mencionan las aproximaciones matemáticas para la solución de la ecuación de Schrödinger molecular y se explica el significado de una transición del tipo Franck-Condon.

La técnica experimental más utilizada en el estudio de las moléculas es la espectroscopía. Comparados con los espectros atómicos, los correspondientes espectros moleculares presentan diferencias cualitativas que deben ser explicadas en términos de la estructura de las moléculas mismas y de su forma de interacción con el resto de la materia. De este modo, mientras en el caso atómico aparece un espectro de líneas (de emisión o absorción) bien definido<sup>(1)</sup>, en el molecular las líneas aparecen tan juntas y casi igualmente espaciadas que se dice forman una banda, y el espectro se denomina espectro de bandas<sup>(2)</sup>; surge entonces el problema de la interpretación de dichas bandas y una búsqueda de las herramientas para tratar de resolverlo e interpretarlo. Puesto que la mecánica cuántica ha mostrado su utilidad en el caso atómico y las moléculas son, en primera instancia, agrupaciones de átomos, es claro entonces que la base teórica estará fundamentada en los resultados cuánticos para átomos. Las moléculas estructuralmente más sencillas son las moléculas diatómicas y, como sucede en la mayoría de las ocasiones en física, se parte de lo sencillo hacia lo complejo, por lo tanto se discutirán las moléculas diatómicas y la manera de interpretar algunos de los resultados experimentales relacionados con ellas; en general, para más tarde discutir al ión molecular  $H_2^+$ .

## 1. Un modelo teórico

Por ser las estructuralmente más simples, el análisis teórico de las moléculas diatómicas presenta dificultades que son salvables al aplicar el tratamiento matemático que la mecánica cuántica proporciona como herramienta.

Para hacer dicho análisis teórico es necesario introducir un modelo que permita visualizar los resultados matemáticos y que indique el camino a seguir en el proceso de investigación. El modelo que así se introduzca resulta ser la traducción de la física involucrada en el nuevo fenómeno a la física que constituye el fundamento de nuestro conocimiento, es decir, en cierto modo, la física clásica. Lo anterior se justifica por el hecho de que la física clásica, en particular la mecánica, proporciona el lenguaje que se utiliza para describir nuestras experiencias inmediatas; "Los conceptos de la física clásica son simplemente un refinamiento de los términos de la vida diaria, y constituyen una parte esencial del lenguaje en que se apoya toda la ciencia natural" (3). En este sentido "entender" un fenómeno significa encontrar otro cuyas características correspondan a las del nuevo y cuyo desarrollo esté expresado por el lenguaje clásico.

El modelo de molécula diatómica que se utiliza surge del siguiente hecho: ya sea que la molécula esté constituida por átomos semejantes o distintos, su estabilidad implica que sus núcleos deben estar influidos por una fuerza de atracción que equilibre a la de repulsión electrostática que experimentan por estar cargados. Considerando a la molécula como un sistema aislado, la fuerza que equilibre a la de repulsión nuclear electrostática debe originarse en el interior mismo de la molécula. El incluir la influencia de los electrones atómicos en la estructura molecular, permite encontrar una respuesta al origen de la fuerza atractiva, en efecto, se puede imaginar a los electrones formando una nube de carga negativa cuya densidad varía en cada punto tanto espacial como temporalmente, de esta manera en la región entre los núcleos atómicos la densidad electrónica aumentará y disminuirá provocando que la fuerza neta entre los núcleos sea -



atractiva o repulsiva respectivamente. Este hecho trae además como consecuencia la posibilidad de dos movimientos adicionales no presentes en el caso atómico, uno es el movimiento rotacional de la molécula alrededor de algún eje que pase por su centro de masa y sea perpendicular al eje internuclear, y el otro es un movimiento vibracional relativo a cada uno de los núcleos y a lo largo del mismo eje que los une.

Con lo anterior en mente se introduce como modelo de molécula diatómica, en primera aproximación, el de un rotor rígido constituido por dos masas puntuales unidas por una varilla imponderable, y esto describirá al movimiento rotacional de la molécula; además, puesto que los núcleos atómicos efectúan un movimiento vibracional, éste puede ser descrito por un oscilador armónico.

## 2. La Molécula Diatómica como un Rotor Rígido.

Introducimos el modelo de rotor rígido de la siguiente manera: Sean las masas de los átomos constituyentes de la molécula  $m_1$  y  $m_2$  concentradas en sus respectivos núcleos, la difracción de rayos X en cristales indica que la separación nuclear es del orden de  $1 \text{ \AA}$  ( $10^{-10} \text{ m}$ )<sup>(4)</sup>, y la región espacial del núcleo del orden de  $2 \times 10^{-15} \text{ m}$ . Podemos entonces considerar a los núcleos como puntuales y separados una distancia  $R^*$  fija.

De acuerdo con la mecánica clásica, la energía de rotación de un cuerpo rígido es<sup>(5)</sup>:

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad - \text{I.1}$$

siendo  $\omega$  la velocidad angular de rotación, e  $I$  el momento de inercia del sistema alrededor de un eje de rotación que pasa por el

---

\* Estrictamente  $R$  no es fija ya que su valor puede cambiar debido al movimiento rotacional, efectivamente, al girar se genera una fuerza centrífuga que ocasiona un incremento en el valor de  $R$  dependiendo de la velocidad de rotación, sin embargo el efecto de despreciarlo no es muy grande (véase ref.4).

centro de masa. Por otro lado, ya que  $I$  está definido como  $I = \sum_{i=1}^n m_i r_i^2$ , para el caso molecular que se está tratando se tiene:

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \quad - \text{I.2}$$

siendo  $r_1$  y  $r_2$  las distancias al centro de masa de  $m_1$  y  $m_2$  respectivamente; en términos de  $R$ , la distancia entre las masas, se sigue que:

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} R, \quad r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} R \quad \text{con } R = r_1 + r_2 \quad - \text{I.3}$$

Sustituyendo este sistema de ecuaciones I.3 en I.2 se encuentra:

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} R^2 = \mu R^2 \quad - \text{I.4}$$

en donde  $\mu$  denota la masa reducida del sistema. La importancia del resultado anterior radica en lo siguiente: el momento de inercia de la molécula diatómica es el mismo que el de una partícula de masa  $\mu$  alejada una distancia  $R$  del eje de rotación.

El problema que se presenta a continuación es el de encontrar los posibles estados energéticos de acuerdo a la teoría cuántica. Esto se logra resolviendo la ecuación de Schrödinger estacionaria correspondiente

$$H\psi = E\psi \quad - \text{I.5}$$

En el caso presente consideramos fija la distancia interatómica  $R$  por lo que el potencial  $V(R)$  es una constante la cual elegimos igual a cero<sup>(6)</sup>, por lo tanto I.5 queda escrita:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(R) = E\psi(R) \quad - \text{I.6}$$

Trabajando en coordenadas polares esféricas y aplicando el método de separación de variables (con la función propuesta  $\psi(R, \theta, \phi) = \psi(R) \Theta(\theta) \Phi(\phi)$ ), la parte radial de la ecuación I.6 adquiere la forma<sup>(7)</sup>

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1) \right] U(R) = EU(R) \quad - \text{I.7}$$

siendo  $U(R) = R^2 \Psi(R)$  Resolviendo <sup>(8)</sup> la ec. I.7 se encuentran los eigen valores de la energía

$$E = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2 \mu R^2} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} \quad , \quad - \text{I.8}$$

tomando el número cuántico  $J$  los valores  $0, 1, 2, \dots$ . Comparando el resultado I.8 con el obtenido clásicamente I.1, se deduce que sólo son posibles ciertos valores para la velocidad angular

$$w = \frac{\hbar}{I} \sqrt{J(J+1)} \quad - \text{I.9}$$

y en consecuencia para la frecuencia rotacional  $\nu = w/2\pi$

$$\nu = \frac{\hbar}{2\pi I} \sqrt{J(J+1)} \quad - \text{I.10}$$

Con objeto de estudiar las transiciones energéticas que determinan al espectro rotacional se puede, en primera aproximación, asociarle a la molécula diatómica un momento dipolar eléctrico si sus átomos constitutivos son distintos, no sucede lo mismo si los átomos son iguales ya que en este caso sus centros de carga coinciden (este caso, sin embargo, no significa que no exista otro tipo de transición, p.e. cuadrupolar eléctrica, aunque su probabilidad de ocurrencia sea menor). La razón para asociarle un momento dipolar eléctrico surge del hecho de identificar a la molécula con un dipolo eléctrico, en efecto, la estructura de un dipolo eléctrico consiste en dos cargas puntuales de signo opuesto, separadas por una distancia pequeña. La radiación electromagnética surge entonces como consecuencia de los cambios periódicos del momento dipolar en una dirección dada y en virtud del movimiento rotacional, estos cambios se cuantifican calculando los elementos de matriz  $\langle \psi_m | z | \psi_n \rangle$  del momento dipolar eléctrico, al mismo tiempo que establecen las reglas de selección para el número cuántico  $J$  (momento angular) y de la proyección\*  $M$  del momento angular sobre el eje de rotación.

\* Sin tomar en cuenta al espín.

La evaluación<sup>(9)</sup> de los elementos de matriz

$$\alpha_{nm}^j = \int_{\tau} \psi_n^* \sum_{\tau} r_i^j \psi_m d\tau ; j=x,y,z \quad - I.11$$

conduce a las reglas  $|\Delta J|=1$  y  $\Delta M=0, \pm 1$ .

Con lo anterior, las frecuencias absorbidas o emitidas al pasar de un estado caracterizado por el número cuántico J a otro J-1 están dadas por

$$|\omega| = \frac{E_j - E_{j-1}}{h} = \frac{(\hbar^2/2I) |J(J+1) - (J-1)J|}{h} = \frac{h}{4\pi I} |J(J+1) - (J-1)J|$$

$$= \frac{h}{2\pi I} J = \frac{\hbar}{I} J \quad - I.12$$

Para tener una idea de los órdenes de magnitud involucrados en las transiciones energéticas rotacionales, consideremos el caso de la molécula diatómica HCl. Esta molécula tiene una masa reducida<sup>(9)</sup> de  $\mu = 1.63 \times 10^{-27}$  kg, la distancia internuclear  $R = 1.28 \text{ \AA}$  y en consecuencia su momento de inercia vale  $I = 2.71 \times 10^{-47}$  kg·m<sup>2</sup>, esto implica una energía del orden de (con J=1)  $E = 4.117 \times 10^{-22}$  Joules y  $\nu = E/h = 6.2 \times 10^{11}$  c/seg, por lo tanto  $\lambda = 4.8 \times 10^{-4}$  m. Esta longitud de onda corresponde a la parte más alejada del espectro infrarrojo.

Los periodos rotacionales  $\tau$  son el recíproco de la frecuencia  $\nu$ , por lo que en este caso se encuentra  $\tau = 1.6 \times 10^{-12}$  seg. En resumen, frecuencias y periodos característicos rotacionales de las moléculas diatómicas son del orden de  $10^{11,12}$  c/seg y  $10^{-12}$  s respectivamente.

La dependencia lineal con J (ec.I.12) muestra concordancia con las líneas espectrales observadas en el infrarrojo lejano, las cuales, como se mencionó anteriormente, presentan espaciamientos iguales entre ellas.

El rotor rígido no es la aproximación más estricta a la molécula diatómica real, en virtud de su facultad de rotación, la distancia internuclear no posee un valor constante sino por el contrario, se incrementa conforme la velocidad de rotación lo hace<sup>(4)</sup>. Esta situación provoca que el momento de inercia también se incremente en función de la velocidad angular, por lo que la

expresión para la energía (ec.I.8) se vé modificada. Los detalles para la obtención de la nueva expresión para la energía pueden verse en la ref.2 del cap. II , aquí sólo se anotará la forma final, siendo esta:

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) - \frac{\hbar^4}{2I^2 r^2 K} J^2 (J+1)^2 \quad . \quad - \text{I.13}$$

La importancia de esta expresión queda en evidencia cuando se consideran detalles más finos de los espectros moleculares; - en particular se observa que la sucesión de líneas no posee iguales espaciamentos sino que éstos decrecen conforme se acercan a frecuencias mayores, y esto queda de manifiesto en la ec.I.13 - cuando se aumenta el valor de J.

Al igual que en el rotor rígido, las reglas de selección  $|\Delta J| = 1$  y  $\Delta M = 0, \pm 1$  se satisfacen en el caso presente <sup>(2)</sup>.

### 3. Estados Vibracionales.

La estructura del espectro de las moléculas diatómicas en la región cercana del infrarrojo concuerda con los resultados que se derivan, como se verá a continuación, de considerar al movimiento nuclear como el de un oscilador armónico. Esto reafirma la validez del modelo introducido en el cual, junto con el ya tratado aspecto rotacional, aparece un grado de libertad adicional consistente en la vibración de los núcleos atómicos en la dirección del eje internuclear, obteniéndose de manera periódica un alejamiento o acercamiento relativo entre ellos.

Se revisará brevemente la situación clásica. Sean  $m_1$  y  $m_2$  las masa de los átomos constituyentes (que al igual que en el caso rotacional, se suponen concentradas en el núcleo),  $r_1$  y  $r_2$  las distancias respectivas al centro de masa,  $r$  la distancia relativa entre los núcleos y  $r_e$  la distancia de equilibrio; cada átomo satisface la segunda ley de Newton

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = - K(r - r_e) \quad ; \quad i=1,2 \quad - \text{I.14}$$

siendo K la constante de restitución del sistema.

Aplicando las igualdades I.3 y sumando las ecuaciones I.14 se obtiene

$$\mu \frac{d^2(r-r_e)}{dt^2} = -K(r-r_e) \quad - \text{I.15}$$

resultado que muestra, al igual que en el caso rotacional, una reducción del problema de dos osciladores armónicos lineales, al de un oscilador armónico con masa reducida  $\mu$  y cuya amplitud es igual a la amplitud del cambio de la distancia internuclear.

La solución de la ecuación diferencial I.15 es <sup>(10)</sup>

$$r-r_e = A \cos(\sqrt{K/\mu} t + \phi) \quad - \text{I.16}$$

a partir de la cual la frecuencia de vibración  $\nu$  está dada por

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad - \text{I.17}$$

este resultado clásico muestra ya el siguiente hecho importante: de acuerdo con I.17 sólo es posible una frecuencia de vibración, aquella que está determinada por la magnitud de las masas y la constante de restitución. Sin embargo la energía  $E = 1/2 \cdot K(r-r_e)^2 = 2\pi^2 \nu^2 \mu (r-r_e)^2$  puede asumir cualquier valor arbitrario.

El tratamiento cuántico del oscilador armónico unidimensional conduce a resultados distintos a los anteriores. En este caso el problema consiste en resolver la ecuación de Schrödinger <sup>(11)</sup> con el potencial  $V = \frac{1}{2} Kx^2 = \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2$

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2} Kx^2 \psi = E\psi \quad - \text{I.18}$$

siendo  $x=r-r_e$  el desplazamiento de la cuasi partícula de masa  $\mu$  de su posición de equilibrio e igual al cambio de la distancia internuclear.

Las eigenfunciones que satisfacen I.18 son

$$\Psi_n = C_n \exp\left(-\frac{1}{2} \mu \frac{W}{H} x^2\right) H_n\left(\sqrt{\frac{\mu W}{H}} x\right) \quad - \text{I.19}$$

en donde  $H_n$  son los polinomios de Hermite y  $C_n$  una constante de normalización.

Los posibles valores que la energía puede tomar están dados por

$$E_v = (v + 1/2)h\nu \quad - \text{I.20}$$

en la que  $v$  denota al número cuántico vibracional, y que puede tomar sólo valores enteros ( $v=0,1,2,3,\dots$ ).

Un hecho notable a indicar es que a diferencia del caso rotacional, en donde la mínima energía es cero ( $J=0$ ), en el caso vibracional la energía más baja tiene un valor de  $1/2 \cdot h\nu$  que es llamada energía del punto cero<sup>(6)</sup>.

Para evaluar las reglas de selección (dipolares eléctricas) del oscilador armónico, es necesario calcular los elementos de matriz<sup>(11)</sup>

$$\alpha_{nm} = \int_z \Psi_n^* z \Psi_m dz \quad - \text{I.21}$$

y en la que la función de onda  $\Psi_n$  está dada por I.19. Con ayuda de las reglas de recurrencia que satisfacen los polinomios de Hermite

$$zH_v(z) = vH_{v-1}(z) + \frac{1}{2}H_{v+1}(z) \quad , \quad - \text{I.21.a}$$

los elementos de matriz  $\alpha_{nm}$  no nulos, son aquéllos en los que se satisface

$$|\Delta v| = 1 \quad - \text{I.21.b}$$

Si la molécula está formada por átomos iguales, no existe momento dipolar eléctrico permanente y en consecuencia no se producen emisiones o absorciones de este tipo. (Las reglas de selección I.21.b se han derivado bajo el supuesto de que el momento dipolar eléctrico varía linealmente con la distancia internuclear; si se considera que dicha variación contiene tér

minos de orden superior, las reglas de selección pueden tomar valores  $|\Delta v| = 2, 3, 4, \dots$ , éstos son útiles al investigar la intensidad de las líneas espectrales, sin embargo, no se considerarán en el presente trabajo).

Volviendo a tomar como ejemplo a la molécula de HCl, se encuentra una banda intensa a  $2.8859 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$  (9) que corresponde a la región cercana del infrarrojo, a esta longitud de onda se le asocia una frecuencia de  $\nu = 8.66 \times 10^{13} \text{ c/s}$  y un período vibracional del orden de  $\tau = 1.15 \times 10^{-14} \text{ seg}$ . Estos cálculos, junto con los realizados para el caso rotacional serán de importancia cuando se ataque el problema de la disociación molecular suponiendo la validez del principio de Franck-Condon.

La curva potencial del oscilador armónico, que es una curva parabólica, es adecuada para describir a la curva molecular real cerca del punto de equilibrio, sin embargo para distancias internucleares muy grandes, la fuerza entre los átomos tiende a cero, significando una energía potencial constante, esta situación no logra ser descrita por la parábola del oscilador armónico ya que ella describe fuerzas cada vez más grandes conforme se aumenta la separación atómica. Es necesario entonces, para describir a la curva potencial, incluso para distancias no muy lejanas a la posición de equilibrio, introducir en el potencial del oscilador armónico términos de orden mayores que el cuadrado, tomando cada vez ordenes mayores conforme se desee una mejor descripción de la curva potencial. El valor de la energía se ve entonces modificada de manera tal que aparecen términos cuadrados, cúbicos, etc. de  $(v+1/2)$  en la siguiente forma (12)

$$E_v = hcW_e(v+1/2) - hcW_e X_e(v+1/2)^2 + hcW_e Y_e(v+1/2)^3 + \dots \quad - 1.22$$

satisfaciéndose  $W_e = \nu/c$  y las constantes  $W_e \gg W_e X_e \gg W_e Y_e \gg \dots$

Una expresión que representa adecuadamente a la curva potencial típica con estados ligados está dada por el potencial



de Morse cuya forma es (13)

$$V(r-r_e) = D \left\{ 1 - \exp(-\beta (r-r_e)) \right\}^2 \quad - I.23$$

siendo D el valor de la energía necesaria para separar a los átomos (energía de disociación) referida al mínimo de la curva potencial y  $\beta$  una constante a determinar a partir de  $\beta = \sqrt{\frac{2Mc}{Dh}} w_e$ . Este potencial tiene un mínimo igual a cero en  $r=r_e$  y tiende a un valor finito (D) conforme r se hace muy grande; en  $r=0$ ,  $V(r-r_e)$  adquiere un valor finito que no se observa realmente ya que experimentalmente se encuentra que el potencial diverge conforme  $r \rightarrow 0$ , sin embargo, la deficiencia no es seria por lo que el potencial de Morse es muy utilizado para describir problemas de disociación.

#### 4. Estados Electrónicos.

Para encontrar las contribuciones energéticas debidas a los estados electrónicos en una molécula diatómica, es necesario resolver la ecuación de Schrödinger correspondiente. En su aspecto más general, la ecuación de Schrödinger debe contener las interacciones entre los núcleos, entre éstos y los electrones, y entre los electrones mismos. De esta manera escribimos el operador de energía electrónica:

$$\left\{ \sum_{n=1}^2 \left( -\frac{\hbar^2}{2M_n} \right) \nabla_n^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^2 \nabla_i^2 + \sum_{n,n'} \frac{z_n z_{n'} e^2}{|r_n - r_{n'}|} + \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,j} \frac{z_n e^2}{|r_{ij} - r_i|} \right\} \Psi = E \Psi$$

....

- I.24

ecuación en la que se denota por  $M_n$  la masa de los núcleos,  $m_e$  la masa del electrón,  $\nabla_n^2$  y  $\nabla_i^2$  los Laplacianos nucleares y electrónicos respectivamente; y el término potencial que incluye la interacción entre los núcleos separados una distancia  $r_n - r_{n'}$  (primera suma), la interacción entre electrones distintos  $i, j$  (segunda suma) y la interacción de cada núcleo con cada uno de los electrones de la molécula (tercera suma).

La solución de I.24 no es sencilla, sin embargo el resultado puede aproximarse. Una buena aproximación a la función de onda de la molécula es sugerida por el método conocido como Aproximación de Born-Oppenheimer; en él la función de onda propuesta tiene la forma:

$$\Psi_{nv}(x, \xi) = \Psi_n(x, \xi) \Psi_{nv}(\xi) \quad - \text{I.25}$$

en donde  $x$  denota las coordenadas de los electrones,  $\xi$  las coordenadas de los núcleos y  $n, v$  los números cuánticos asociados al movimiento electrónico y nuclear respectivamente (Pauling-Wilson, p.261). La sustitución de I.25 en I.24 permite separar a esta última en dos ecuaciones, una de ellas tiene la forma de una ecuación de Schrödinger para los electrones moviéndose en el campo producido por los núcleos fijos; la segunda de ellas también tiene la forma de una ecuación de Schrödinger para los núcleos pero con un potencial que es la suma del potencial coulombiano de los núcleos y de la energía electrónica. En esta aproximación se supone que la variación de las funciones de onda electrónica con la separación internuclear, es lo suficientemente lenta (aproximación adiabática) por lo que se desprecian términos que contienen primeras y superiores derivadas de  $\Psi$  electrónica.

Debido a su obvia importancia, ya que permite resolver con buena aproximación a la ecuación de Schrödinger para las moléculas, se adentrará un poco más en el estudio de la aproximación de Born-Oppenheimer. Esta aproximación, como se ha mencionado, consiste esencialmente en la separación de los movimientos nuclear y electrónico y es aplicable tanto a moléculas como a sólidos. Dentro del modelo molecular introducido previamente, en el que intuitivamente se imagina a los núcleos como esferas rígidas muy masivas alrededor de las cuales giran con gran velocidad los mucho más ligeros electrones, se espera que en el tiempo en que los núcleos recorren una pequeña distancia, los electrones hayan recorrido varias veces a la molécula entera, de esta manera, desde el punto de vista de los electrones, los núcleos pueden considerarse fijos en el espacio y la dinámica de los electrones dependerá principalmente de la localización de los

núcleos y no de sus velocidades. Este es el cuadro conceptual en el que se basa la aproximación de Born-Oppenheimer y matemáticamente significa encontrar una función de onda que describa al movimiento electrónico dejando fijos a los núcleos y posteriormente obtener funciones que consideren al movimiento mismo de los núcleos.

Formalmente lo que se intenta es encontrar una solución de la ecuación de Schrödinger molecular I.24 en la forma I.25. Al hacer la sustitución de I.25 en I.24 y realizar el álgebra<sup>(14)</sup>, recordando que el Hamiltoniano electrónico es  $H^e = T_e + V_{ee} + V_{en}$ , se llega a la igualdad:

$$\Psi_e (T_n + V_{nn} + E_e) \Psi_n + [T_n, \Psi_e] = E_e \Psi_n \quad - \text{I.26}$$

en donde se ha escrito  $T_n, V_{nn}$  y  $E_e$  abreviadamente en lugar de la energía cinética y potencial para los núcleos  $n$  y electrones  $e$ , como aparecen en I.24. A pesar de que el conmutador  $[T_n, \Psi_e]$  es no nulo, la aproximación de Born-Oppenheimer consiste en suponerlo lo suficientemente pequeño para despreciarlo y por lo tanto encontrar una expresión (I.26) para el movimiento nuclear. - Resumiendo, si  $[T_n, \Psi_e] = 0$  entonces el movimiento nuclear y electrónico en una molécula se pueden separar, y se pueden encontrar soluciones de la forma I.25. Todo lo anterior deja de ser válido cuando existe degeneración en los niveles de energía.

En el caso atómico, el valor de la energía electrónica está determinado principalmente por el número cuántico  $n$ , que indica el orbital en el que se encuentra el electrón correspondiente; para el caso molecular, el orbital que ocupan sus electrones constituyentes determinan igualmente la energía electrónica. La pregunta sobre los valores posibles de la energía de una molécula tiene su respuesta al determinar los distintos estados electrónicos de la misma. Se puede proceder de tres maneras distintas en la construcción teórica de las moléculas diatómicas a fin de conocer los diferentes estados electrónicos que la misma pueda poseer; de esta manera se le puede construir:

- a) Juntando a los átomos constituyentes separados originalmente una distancia infinita; se investiga entonces los estados moleculares admisibles que resultan de los estados dados por los átomos separados.
- b) Inversamente al caso anterior, se supone originalmente que los átomos están fundidos en uno solo y después se separan hasta una distancia internuclear  $R$ , se investiga igualmente los estados moleculares resultantes, y
- c) Dados los núcleos fijos, se introducen uno a uno los distintos electrones los cuales se acomodan en orbitales y de este modo originan los diferentes estados electrónicos posibles.

Para derivar los estados moleculares que resultan a partir de los átomos separados, se establecen reglas de correlación junto con la suposición de cambios adiabáticos en la distancia internuclear. Antes de señalar esas reglas de correlación es necesario introducir la terminología utilizada en estos casos <sup>(15)</sup>.

A lo largo de la línea que une a los núcleos atómicos existe un fuerte campo eléctrico que ocasiona que el momento angular electrónico  $L$  preceda alrededor de esta línea, de esta manera el potencial en el cual se mueven los electrones no es simétricamente esférico y esto conduce a que el momento angular no sea una constante de movimiento. De hecho, conforme el campo eléctrico se hace más intenso,  $L$  precede cada vez más rápido - perdiendo su significado como momento angular (ya que no se puede hablar de órbitas definidas), sin embargo, la componente de  $L$  a lo largo del eje internuclear permanece con un valor constante e igual a  $\hbar M_L$  y en donde  $M_L$  puede tomar los valores  $M_L = -L, -L+1, \dots, L-1, L$ . Cabe hacer notar que existe degeneración de la energía ante cambios de signo de  $M_L$ , es decir, se tiene el mismo valor de la energía para estados con  $M_L$  y  $-M_L$ . Por lo anterior, se clasifican a los distintos estados de las moléculas diatómicas de acuerdo al valor absoluto de  $M_L$  el cual se designa por  $\Lambda$ , i.e.  $|M_L| = \Lambda$ . De acuerdo con esto,  $\Lambda$  representa la componente del momento angular electrónico a lo largo del eje

internuclear con magnitud  $\hbar m_L$  y teniendo los valores posibles  $0, 1, 2, \dots, L$ .

Los distintos estados se denotan con las letras griegas  $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi$ , etc de acuerdo a si  $\Lambda$  es  $0, 1, 2, 3$ , etc respectivamente\*. Se observa que el único estado no-degenerado es el estado  $\Sigma$  ya que le corresponde  $L=0$ .

Puede darse un paso adicional e introducir el espín de cada electrón individual. El valor del espín resultante puede ser entero o semientero de acuerdo a si el número total de electrones en la molécula es par o impar.

Es costumbre en la literatura molecular indicar el tipo de simetría que la función de onda posee como un reflejo directo de las simetrías del campo de fuerza en el cual se mueven los electrones; de acuerdo con esto se introduce la siguiente clasificación: a) Si la molécula está constituida por núcleos idénticos se escribe una g (gerade) si al realizar una reflexión de todas las coordenadas se obtiene más adelante la misma función de onda. En el caso en que la nueva función cambie de signo al realizar la reflexión, la letra utilizada es una u (ungerade). b) Cualquier plano que contenga al eje internuclear es un plano de simetría, de manera que si se lleva a cabo una reflexión de un estado no degenerado (edo  $\Sigma$ ) sobre dicho plano, las eigenfunciones pueden o no cambiar de signo lo cual se denota respectivamente escribiendo al estado por  $\Sigma^-$  ó  $\Sigma^+$ . c) Para núcleos igualmente cargados se puede realizar la operación de intercambio entre ellos; si las funciones de onda antes y después de realizado el intercambio son iguales, se dice que el estado es simétrico, si dichas funciones de onda cambian de signo, se dice que el estado es antisimétrico.

---

\* En el caso en que la molécula diatómica posea un sólo electrón, los estados se designan con las letras minúsculas  $\sigma, \pi, \delta$ , etc, siguiendo la misma regla.

El movimiento orbital de los electrones genera un campo magnético que ocasiona que el espín resultante preceda alrededor del eje internuclear, la proyección sobre este eje toma los valores constantes  $\hbar M_s$  y la notación empleada es designar a dicha componente por  $\Sigma$  (no confundir con la  $\Sigma$  que corresponde a  $\Lambda=0$ ), la cual toma los  $2s+1$  valores  $\Sigma = -s, -s+1, \dots, s-1, s$ .\*

Finalmente el momento angular electrónico total a lo largo del eje internuclear resulta ser la suma de los mencionados anteriormente y se denota por  $\Omega$ , con  $\Omega = \Lambda + \Sigma$ . Existen  $2s+1$  valores posibles de  $\Omega$  para un valor dado de  $\Lambda$  y se llama multiplicidad del estado, escribiéndose, al igual que en el caso atómico, como un supraíndice a la izquierda de la letra griega que denota al estado correspondiente; como subíndice derecho se escribe el valor de  $\Lambda + \Sigma$ . Resumiendo, la notación se realiza como sigue:

$${}^{2s+1}(\Lambda)_{\Lambda+\Sigma}$$

- I.27

Procedamos ahora a señalar el tipo de estados moleculares que se pueden formar de acuerdo con la mecánica cuántica; la forma de hacerlo es similar al caso atómico en el que se considera el acoplamiento de los vectores de momento angular de varios electrones presentes en el átomo. En este caso se construye la configuración electrónica suponiendo válido el acoplamiento Rusell-Saunders (R-S) el cual supone que los electrones en un átomo acoplan tan fuertemente su vector momento angular y espín  $1/2$  de tal suerte que estados con L (o S) resultante distinto poseen energías muy diferentes<sup>(16)</sup>.

Suponiendo válido el acoplamiento R-S para el caso molecular, entonces los átomos distintos con componentes de momento angular a lo largo del eje internuclear  $M_{L_1}$  y  $M_{L_2}$  forman la re-

\* Se debe observar que  $\Sigma$  no está definida para estados con  $\Lambda=0$ .

sultante  $\Lambda$  dada por

$$\Lambda = \{M_{L_1} + M_{L_2}\} \quad - \text{I.28}$$

la combinación de todos los posibles valores de  $M_{L_1}$  y  $M_{L_2}$  conducen a los distintos valores de  $\Lambda$  y en consecuencia a distintos valores de la energía. Luego, de la combinación de estados de los átomos separados se obtienen los distintos estados del sistema molecular.

Del mismo modo para una  $L$  dada, el espín resultante adquiere los valores

$$s = (s_1 + s_2), (s_1 + s_2 - 1), \dots, (s_1 - s_2) \quad - \text{I.29}$$

se sigue entonces que la combinación de I.28 y I.29 da todos los estados distintos que puede poseer la molécula.

Refiriéndonos al caso ya señalado en que existe un solo electrón en la molécula, el número cuántico  $\lambda$  se introduce en lugar de  $\Lambda$ , y para valores distintos de cero ( $\lambda \neq 0$ ) el electrón se mueve alrededor del eje internuclear, es decir, el potencial en el cual se mueve el electrón posee simetría axial, con el eje internuclear como eje de simetría. Los tres números cuánticos (despreciando al espín) que caracterizan al estado electrónico correspondiente son  $n, l$  y  $\lambda$  que indican, el primero ( $n$ ) una medida de la magnitud de la nube electrónica,  $l$  del momento angular orbital y  $\lambda$  la proyección de  $l$  sobre el eje internuclear y que es el único totalmente definido para toda separación nuclear  $R$ . La notación se realiza entonces en este orden, especificando primero el valor de  $n$ , después el de  $l$  y, finalmente, el de  $\lambda$  (ej.  $1s\sigma$ ,  $2p\sigma$ ,  $2p\pi$ , etc). Por último, y siguiendo la clasificación de simetría dada en párrafos anteriores, núcleos con igual carga tienen un centro de simetría que provoca que las funciones de onda cambien de signo o no al realizar una inversión con respecto a este centro, se escribe como subíndice en la letra griega una  $u$  o una  $g$  respectivamente para indicar este tipo de simetría.

Como es característico en todo tratamiento cuántico, la ecuación de Schrödinger I.24 para un electrón moviéndose en un potencial axialmente simétrico tiene solución para valores discretos de la energía electrónica  $E_e$ , además dichos valores son función de la separación internuclear  $R^*$ . El caso cuando  $E_e \leq 0$  indica que el electrón se encuentra atado al campo de los núcleos y constituye, junto con ellos, un sistema ligado; del mismo modo  $E_e > 0$  significa una ionización y los valores de la energía en esta región forman un continuo. La figura I.1 muestra estas características de los estados electrónicos.

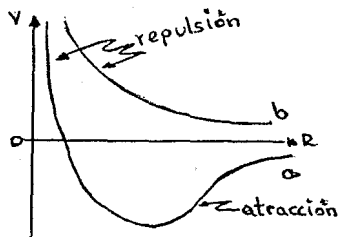


Fig.I.1 La curva a muestra los valores de la energía de un estado electrónico ligado, y b una curva que no tiene estados estacionarios para ningún valor de  $R$ .

Las funciones de onda que describen al movimiento de los electrones en la molécula se denominan funciones de onda orbitales y sus estados electrónicos, orbitales. La energía de los orbitales es función de  $R$  y varía de manera semejante a las curvas a y b de la Fig.I.1. Se llega ahora a un punto que es de gran importancia en la teoría de las colisiones moleculares: - Cuando una molécula gana o pierde energía electrónica, el proceso se describe pasando de la curva del potencial inicial a la del orbital final siguiendo el principio de Franck-Condon. Para ilustrar este principio refiérase a la Fig.I.2. En ella se han supuesto dos curvas A y B con estados ligados y energías electrónicas distintas, y que representan por tanto a dos orbitales; -

\* Un cálculo explícito que mostrará estas afirmaciones se hará para el caso del ión hidrogeniodes  $H_2^+$ .



cada curva posee un conjunto de estados vibracionales (véase Sec. I.3) y de entre los cuales se parte de uno de ellos en la curva A, con energía  $E_1$ . La densidad de probabilidad del oscilador armónico muestra (6) que los átomos permanecen la mayor parte del tiempo cerca de los puntos clásicos de retorno, es decir, cerca de a y b en la Fig. I.2 y que corresponden a una separación nuclear de  $r_1$  como mínimo, y  $r_2$  como máximo; se supone que el tiempo colisional es del orden de  $10^{-15}$  seg (17), que es un orden de magnitud menor que el tiempo vibracional ( $10^{-14}$  s) y tres ordenes de magnitud menor que el rotacional ( $10^{-12}$  s). Lo anterior, junto con la gran diferencia de masas nuclear y electrónica, justifica el principio de F-C que establece: en el momento inmediatamente posterior a la transición orbital, los núcleos conservan su posición y velocidad anteriores a la transición orbital. Refiriéndonos a la Fig. I.2 esto significa realizar transiciones verticales que unen a los puntos a-a' o b-b', en ambos casos se cae nuevamente en un estado ligado, aunque es claro que la curva B podría no tener estados ligados o bien tener su mínimo desplazado, de tal suerte que las líneas verticales no unan estados ligados; en este caso el proceso describirá la disociación de la molécula.

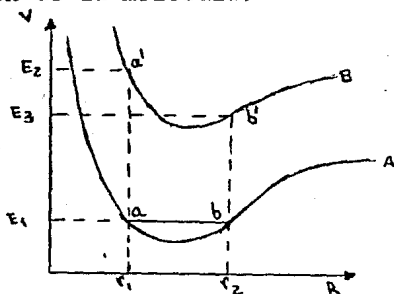


Fig. I.2 Partiendo de un orbital A con energía vibracional  $E_1$ , el principio de F-C establece que la transición al orbital B se realiza por rectas verticales las cuales conservan la distancia internuclear. Si la transición ocurre a partir de a se llega a un estado (en este caso ligado) con energía  $E_2$ ; si ocurre desde b el nuevo estado tendrá una energía  $E_3$ .

Debe recordarse que cada curva de potencial que representa a un estado electrónico ligado, contiene a un conjunto de estados vibracionales con valores de energía cuantizados, a su vez cada estado vibracional tiene asociado un conjunto de estados rotacionales con energías también cuantizadas. Por ello, las transiciones que ocurren como consecuencia de excitación pueden agruparse de la siguiente manera:

- a) Aquellas que se verifican entre distintos estados electrónicos. En este caso existe un cambio de los tres números cuánticos involucrados (electrónico  $n$ , vibracional  $v$  y rotacional  $J$ ), la transición se lleva a cabo siguiendo el principio de F-C y satisfaciendo las reglas de selección  $\Delta J=1$  y  $\Delta v=1$ . Los valores de la energía obtenida en la transición caen en la región visible del espectro.
- b) Transiciones vibracionales que ocurren en el mismo estado electrónico. En este caso solamente cambian  $v$  y  $J$  siguiendo las reglas de selección  $\Delta n=0$ ,  $\Delta J=1$ ,  $\Delta M=0, \pm 1$  y  $\Delta v=1$ . Estas transiciones son menos energéticas que las anteriores y caen en el infrarrojo cercano ( $\lambda \sim 6500 \text{ \AA}$ )
- c) Transiciones únicamente rotacionales. Esto significa que  $\Delta n=0$ ,  $\Delta v=0$ , y  $\Delta J=1$ ,  $\Delta M=\pm 1$ . Las energías involucradas son del orden correspondiente al infrarrojo lejano ( $\lambda \sim 3000 \text{ \AA}$ )

## 5. Resumen

La aproximación de Born-Oppenheimer permite escribir a la función de onda total de una molécula diatómica, como el producto de tres funciones, una que considera el aspecto rotacional, otra el vibracional y una tercera el electrónico,  $\Psi_{\text{tot}} = \Psi_{\text{vib}} \Psi_{\text{rot}} \Psi_{\text{elec}}$ . Como consecuencia la energía total resulta ser la suma de las energías rotacional, vibracional y electrónica  $E_{\text{tot}} = E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{elec}}$ , satisfaciéndose  $E_{\text{rot}} < E_{\text{vib}} < E_{\text{elec}}$ .

Los distintos estados electrónicos que pueden formarse a partir de los átomos constituyentes quedan descritos por curvas de potencial cuyo valor de la energía es función de la distancia

internuclear. Dichas curvas de potencial pueden tener estados ligados albergando a su vez a varios estados vibracionales; la transición de una curva a otra como producto de una variación de su energía electrónica (por ejemplo en una colisión) se realiza por lo general siguiendo el principio de Franck-Condon.

### REFERENCIAS

- (1) D.H.Young. Fundamentos de Optica y Física Moderna. Mc Graw Hill, México, p.136 (1971).
- (2) G. Herzberg. Molecular Spectra and Molecular Structure. Van Nostrand, N.Y., V.I, Cap.II (1950).
- (3) W.Heisenberg. Física y Filosofía. Ed.La Isla, Buenos Aires, p.40, (1959).
- (4) L.Pauling. The Nature of the Chemical Bond. Ithaca , N.Y., Cornell Univ.Press.,p.226 (1960).
- (5) J.Synge y B.Griffith. Principios de Mecánica. McGraw Hill, Madrid, p.173 (1965).
- (6) L.de la Peña. Introducción a la Mecánica Cuántica. CECSA, p.367 (1980).
- (7) J.Slater. Quantum Theory of Atomic Structure. McGraw Hill, N.Y., V.2, p.461 (1960).
- (8) G.Herzberg. Ibid pp.70-73, también D.Bohm, pp.433-435.
- (9) G.Herzberg. Ibid p.81
- (10) J.Synge y B.Griffith. Ibid p.145.
- (11) L.de la Peña. Ibid Cap.4.
- (12) G. Herzberg. Ibid p.92.
- (13) G. Herzberg. Ibid p.101.
- (14) M.A.Morrison, T.L.Estle y N.F.Lane. Quantum States of Atoms, Molecules and Solids. Prentice Hall, N.J. Cap.12 (1976).
- (15) J.W.Bond, K.W.Watson y J.A.Welch. Atomic Theory of Gas Dynamics. Addison-Wesley. pp.68-165 (1965).
- (16) G. Herzberg. Atomic Spectra and Atomic Structure. Dover, N.Y., p.128 (1949).
- (17) D.K.Gibson y J.Los. Physica, 35, 258-272 (1967).

## CAPITULO II

### EL ION HIDROGENOIDE $H_2^+$

Se presenta aquí una descripción teórica detallada del ión  $H_2^+$  empleando el método variacional, esto permite encontrar las eigenfunciones y los valores posibles de la energía. Se indica cómo se obtienen las curvas de potencial para los distintos estados de este ión (ligados y no-ligados), presentándose dichas curvas y los valores de los 19 estados vibratoriales que se han calculado para el  $H_2^+$  en su estado base. Se presentan igualmente los cálculos para las funciones de onda y energías de la molécula  $H_2$ , y las curvas de potencial del ión negativo  $H_2^-$ .

#### 1. El ión $H_2^+$ .

Así como el hidrógeno es el estructuralmente más simple de los átomos, el ión  $H_2^+$  (2 protones y 1 electrón) es el ión molecular más simple. Dada su importancia en este trabajo, se presenta con cierto detalle su solución matemática así como sus características más importantes. A pesar de la sencillez referida, su solución exacta, desde el punto de vista de la mecánica cuántica, es muy complicada, por lo que frecuentemente se utilizan métodos aproximados que muestran el comportamiento de las funciones de onda y de sus eigenvalores de manera muy acertada. Aquí se seguirá una de esas aproximaciones basada en un principio variacional y se discutirán los resultados que del mismo se deriven para las eigenfunciones y sus energías.

La constitución del ión molecular hidrogenoide  $H_2^+$  puede visualizarse como la unión de dos átomos de hidrógeno, uno de ellos ionizado, unidos covalentemente. El problema que se presenta es entonces el de tres partículas que interactúan de acuerdo a la ley de Coulomb; en general, el problema de tres cuerpos no ha tenido solución analítica ya no se diga en la mecánica cuántica sino incluso en la clásica, y esto muestra la magnitud del problema. Puede introducirse un modelo sencillo del ión molecular <sup>(1)</sup> a través de un par de pozos de potencial "delta" (pozo potencial de ancho infinitesimal y profundidad -

infinita tal que el producto del ancho por la profundidad sea constante) separados una distancia  $R_0$  y que proporcionan los estados ligados del electrón con funciones de onda simétricas y antisimétricas respecto al punto medio entre los núcleos. Los valores que se encuentran con este modelo para el radio y -- energía del ión en su estado base, son muy aproximados a los encontrados experimentalmente.

El problema planteado se reduce enormemente si se supone a los núcleos fijos y separados una distancia  $R_0$ , las contribuciones a la energía total del sistema están dadas por el término electrostático repulsivo entre los núcleos, la energía cinética promedio del electrón orbital y la energía potencial promedio del electrón inmerso en el campo electrostático de los núcleos. De este modo en la parte electrónica, el problema se reduce de tres cuerpos al de un cuerpo, aunque el precio que hay que pagar por ello es que los valores de la energía tienen que calcularse por métodos numéricos.

La concepción original de la molécula como formada por un átomo de hidrógeno  $A$  y un protón  $b$ , es sólo adecuada para distancias interprotónicas infinitas. Es claro que tal distinción no puede sostenerse en el sistema del ión  $H_2^+$  ya que el movimiento del electrón no es en el campo producido por un núcleo como en el átomo de hidrógeno, sino que existe en el campo producido por los dos núcleos  $a$  y  $b$ , por lo que es imposible físicamente mostrar que el electrón forma un átomo con  $a$  o bien lo hace al pertenecer a  $b$ . Sin embargo es útil seguir con la concepción original y suponer que el electrón pertenece alternativamente tanto al núcleo  $a$  como al  $b$  y consecuentemente investigar las funciones de onda del sistema como una combinación lineal de las correspondientes funciones de onda del átomo de hidrógeno.

Es tiempo de formalizar las ideas expuestas anteriormente y para ello el punto de partida obligatorio es la ecuación de Schrödinger. La ecuación I.24 contiene, (despreciando al espín) los términos involucrados en el sistema molecular hidrogenoide  $H_2^+$  para los núcleos y electrón constituyentes; como potencial -

aparece la repulsión electrostática de los núcleos y la atracción coulombiana entre el electrón y cada uno de los protones. Se escribirá esta ecuación nuevamente, para el caso explícito del  $H_2^+$ :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M_p} (\nabla_a^2 + \nabla_b^2) - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 + \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} \right\} \Psi = E \Psi \quad \text{II.1}$$

los subíndices a y b denotan a los protones, e la carga electrónica, E la energía,  $M_p$  la masa del protón,  $m_e$  se refiere al electrón,  $r_a$  y  $r_b$  las distancias del electrón a los núcleos a y b respectivamente y R la distancia internuclear. La figura II.1 muestra graficamente la notación empleada

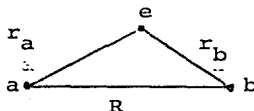


Fig.II.1 Variables introducidas en el  $H_2^+$  cuyo significado aparece en el texto.

La gran movilidad del electrón con respecto a los núcleos permite, en primera aproximación, considerar a éstos fijos, por lo que su contribución cinética es nula y II.1 puede escribirse como

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{R} \right\} \Psi = E \Psi \quad \text{II.2}$$

Utilizando coordenadas esféricas y proponiendo como solución

$$\Psi(\lambda, \mu, \phi) = L(\lambda)M(\mu)e^{im\phi} \quad \text{II.3}$$

con m entero y  $\lambda, \mu$  coordenadas esféricas, la ec. II.2 es separable, encontrándose dos ecuaciones diferenciables para  $L(\lambda)$  y  $M(\mu)$  (2). En lugar de hacerlo de esta forma se procederá de una manera alternativa que conducirá directamente a encontrar una expresión para la energía del sistema y que se conoce como

método variacional. La ec.II.2 describe al estado del electrón orbital para un valor particular de R, variando de esta manera el valor de la energía E conforme se toman distintos valores de R. La forma funcional como E depende de R se ha explicado ya anteriormente (véase sec.I.4) y aquí sólo se recordará que para R muy grande ( $\infty$ ) la energía de interacción protónica es cero, y conforme se acercan los núcleos, el electrón participa de ambos reduciéndose la energía potencial, esto sin embargo tiene un límite ya que para distancias cortas ( $\sim 1 \text{ \AA}$ ) la repulsión comienza a manifestarse llegando incluso a ser mayor que la energía de atracción; por lo tanto existe una  $R_0$  para la cual el sistema se encuentra en equilibrio y en donde la energía tiene un valor mínimo.

El método variacional ya referido consiste en: primero, expresar a la función de onda, solución de II.2, como una combinación lineal de funciones de onda hidrogenoides\*\* para los núcleos  $a$  y  $b$ , y después, encontrar los coeficientes de esa combinación tal que minimizen el valor de la energía. La justificación de expresar a la solución como una combinación lineal de funciones de onda hidrogenoides tiene su origen en la construcción misma de la molécula. Se ha dicho que es posible considerar a ésta formada por un átomo A y un protón  $b$ , por lo que a grandes distancias la ecuación de Schrödinger para el electrón en el campo del núcleo  $a$  es:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_a - \frac{e^2}{r_a} \psi_a = E \psi_a \quad - \text{II.4}$$

y cuya solución, en el estado base  $1s$ , toma la forma\*

$$\psi_a(r_a) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-1/a_0 \cdot r_a} \quad a_0 = \text{radio de Bohr} \quad - \text{II.5}$$

\* El desarrollo que aquí se presenta se apoya en el que aparece en la ref.3

\*\* El escribir a la función de onda de esta manera se conoce como Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (LCAO) y nos habremos de referir a él más adelante.

La presencia del otro protón se considera como una perturbación cuya energía se da a través del término  $1/r_b$ , esto significa considerar al electrón en el campo del núcleo b con a libre, por lo que la situación es similar a la anterior, y la solución en el estado base de la ecuación de Schrödinger correspondiente con  $1/r_b$  es:

$$\psi_b(r_b) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-\frac{r_b}{a_0}} \quad - \text{II.6}$$

como ambas funciones  $\psi_a$  y  $\psi_b$  corresponden al mismo valor de la energía, una combinación lineal de ellas también es solución, y se escribe como

$$\Psi = c_1 \psi_a + c_2 \psi_b \quad - \text{II.7}$$

Si bien II.7 es aproximada porque es válida sólo si R es muy grande y el término perturbativo despreciable, se emplea en la obtención de la energía electrónica.

La mecánica cuántica establece que el valor esperado del Hamiltoniano electrónico es la energía electrónica

$$\langle H_e \rangle = E_e = \frac{\int \Psi^* H_e \Psi dV}{\int \Psi^* \Psi dV} = \frac{\langle \Psi | H_e | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad - \text{II.8}$$

en donde el Hamiltoniano  $H_e$  está dado por II.2 y  $\Psi$  por II.7. Explícitamente se tiene

$$\begin{aligned} E_e &= \frac{\langle c_1 \psi_a + c_2 \psi_b | H_e | c_1 \psi_a + c_2 \psi_b \rangle}{\langle c_1 \psi_a + c_2 \psi_b | c_1 \psi_a + c_2 \psi_b \rangle} \\ &= \frac{c_1^2 \langle \psi_a | H_e | \psi_a \rangle + c_2^2 \langle \psi_b | H_e | \psi_b \rangle + c_1 c_2 \langle \psi_a | H_e | \psi_b \rangle + c_2 c_1 \langle \psi_b | H_e | \psi_a \rangle}{c_1^2 \langle \psi_a | \psi_a \rangle + c_2^2 \langle \psi_b | \psi_b \rangle + c_1 c_2 \langle \psi_a | \psi_b \rangle + c_2 c_1 \langle \psi_b | \psi_a \rangle} \quad - \text{II.9} \end{aligned}$$

las igualdades



$$\langle \psi_a | H_e | \psi_b \rangle = \langle \psi_b | H_e | \psi_a \rangle$$

por corresponder al mismo valor de la energía al intercambiar a los núcleos.

$$\langle \psi_a | \psi_a \rangle = \langle \psi_b | \psi_b \rangle = 1$$

por ser funciones de onda normalizadas.

$$\text{y } \langle \psi_a | \psi_b \rangle = \langle \psi_b | \psi_a \rangle$$

ya que  $\psi_a$  y  $\psi_b$  son funciones reales por lo que el producto es conmutativo

permiten escribir

$$E_e = \frac{c_1^2 \langle \psi_a | H_e | \psi_a \rangle + c_2^2 \langle \psi_b | H_e | \psi_b \rangle + 2c_1 c_2 \langle \psi_a | H_e | \psi_b \rangle}{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 \langle \psi_a | \psi_b \rangle} \quad * \quad \text{II.10}$$

Introduciendo la siguiente notación, ampliamente utilizada

$$\begin{aligned} H_{aa} &= \langle \psi_a | H_e | \psi_a \rangle & , & & H_{ab} &= \langle \psi_a | H_e | \psi_b \rangle \\ H_{bb} &= \langle \psi_b | H_e | \psi_b \rangle & , & & S_{ab} &= \langle \psi_a | \psi_b \rangle \end{aligned} \quad \text{II.11}$$

II.10 se expresa entonces como

$$E_e = \frac{c_1^2 H_{aa} + c_2^2 H_{bb} + 2c_1 c_2 H_{ab}}{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S_{ab}} \quad \text{II.12}$$

\* El Hamiltoniano electrónico total (ec II.2) puede escribirse como  $H = H_a - e^2/r_a + e^2/R + H_b - e^2/r_b + e^2/R$  en el cual  $H_a$  y  $H_b$  cumplen con  $H_a \psi_a = E_a \psi_a$  y  $H_b \psi_b = E_b \psi_b$ , y además  $E_a = E_b = E_0$  ya que son eigenvalores del átomo de hidrógeno en su estado base. Aplicando éstas expresiones a la ecuación de la energía II.10 se encuentra que ésta puede escribirse:

$$\begin{aligned} E_e &= \frac{E_0 (c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 \langle \psi_a | \psi_b \rangle) + (\text{términos restantes})}{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 \langle \psi_a | \psi_b \rangle} \\ &= E_0 + \frac{(\text{términos restantes})}{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 \langle \psi_a | \psi_b \rangle} \end{aligned}$$

lo cual muestra que la energía del  $H_2^+$  está dada por el valor de la energía para el átomo de H en su estado base, modificada por la interacción de otros términos que incluyen la interacción del electrón con el otro núcleo y la repulsión entre los mismos. Un resultado similar aparecerá más adelante.

El siguiente paso es minimizar la expresión anterior, para lo cual se deriva con respecto a  $c_1$  y  $c_2$  y se iguala a cero

$$\frac{\partial E_e}{\partial c_1} = \frac{(c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S_{ab})(2c_1H_{aa} + 2c_2H_{ab}) - (c_1^2H_{aa} + c_2^2H_{bb} + 2c_1c_2H_{ab})}{(c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S_{ab})^2} \cdot \frac{(2c_1 + 2c_2S_{ab})}{-----} \quad - \text{II.13.a}$$

$$\frac{\partial E_e}{\partial c_2} = \frac{(c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S_{ab})(2c_2H_{bb} + 2c_1H_{ab}) - (c_1^2H_{aa} + c_2^2H_{bb} + 2c_1c_2H_{ab})}{(c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S_{ab})^2} \cdot \frac{(2c_2 + 2c_1S_{ab})}{-----} \quad - \text{II.13.b}$$

o bien

$$(c_1H_{aa} + c_2H_{ab}) - (c_1 + c_2S_{ab})E_e = 0 \quad - \text{II.14.a}$$

y

$$(c_2H_{bb} + c_1H_{ab}) - (c_2 + c_1S_{ab})E_e = 0 \quad - \text{II.14.b}$$

a partir de donde

$$c_1(H_{aa} - E_e) + c_2(H_{ab} - S_{ab}E_e) = 0 \quad - \text{II.15.a}$$

y

$$c_1(H_{ab} - S_{ab}E_e) + c_2(H_{bb} - E_e) = 0 \quad - \text{II.15.b}$$

La condición para encontrar una solución no trivial de este sistema de ecuaciones, es que el determinante de sus coeficientes sea nulo. Esta condición se conoce como ecuación secular:

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E_e & H_{ab} - S_{ab}E_e \\ H_{ab} - S_{ab}E_e & H_{bb} - E_e \end{vmatrix} = 0 \quad - \text{II.16}$$

La igualdad  $H_{aa} = H_{bb}$  significa que el determinante anterior se puede escribir

$$(H_{aa} - E_e)^2 - (H_{ab} - S_{ab} E_e)^2 = 0 \quad - \text{II.17}$$

es decir

$$(1 - S_{ab}^2) E_e^2 + 2(S_{ab} H_{ab} - H_{aa}) E_e + (H_{aa}^2 - H_{ab}^2) = 0 \quad - \text{II.18}$$

ecuación que es satisfecha para dos valores de  $E_e$  obtenidos a partir de

$$E_e = \frac{-(S_{ab} H_{ab} - H_{aa}) \pm ((S_{ab} H_{ab} - H_{aa})^2 - (1 - S_{ab}^2)(H_{aa}^2 - H_{ab}^2))^{1/2}}{1 - S_{ab}^2} \quad \dots \quad - \text{II.19}$$

y siendo

$$E_{e_1} = \frac{H_{aa} - H_{ab} S_{ab} + H_{ab} - H_{aa} S_{ab}}{1 - S_{ab}^2} = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 - S_{ab}} \quad - \text{II.20}$$

$$E_{e_2} = \frac{H_{aa} - H_{ab} S_{ab} - H_{ab} + H_{aa} S_{ab}}{1 - S_{ab}^2} = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}} \quad - \text{II.21}$$

El conjunto de ecuaciones anteriores II.20 y II.21, junto con el dado por II.15.a y b, permite encontrar el valor de los coeficientes  $c_1$  y  $c_2$ . De II.15.a se tiene

$$c_1 = -c_2 \frac{H_{ab} - S_{ab} E_e}{H_{aa} - E_e} \quad - \text{II.22}$$

en donde debe sustituirse tanto  $E_{e_1}$  como  $E_{e_2}$ . Al hacerlo se encuentra

$$c_1 = -c_2 \frac{H_{ab} - S_{ab} \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}}}{H_{aa} - \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}}} \quad - \text{II.23.a}$$

y

$$c_1 = -c_2 \frac{H_{ab} - S_{ab} \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}}}{H_{aa} - \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}}} \quad - \text{II.23.b}$$

concluyendose entonces que

$$c_1 = \pm c_2 \quad - \text{II.24}$$

y por lo tanto II.7 se escribe

$$\Psi_{\pm} = c_1 (\Psi_a \pm \Psi_b) \quad - \text{II.25}$$

Para conocer el valor de  $c_1$  se exige normalización para  $\Psi_{\pm}$ , esto es

$$1 = \langle \Psi_{\pm} | \Psi_{\pm} \rangle = c_1^2 \{ \langle \Psi_a | \Psi_a \rangle + \langle \Psi_b | \Psi_b \rangle \pm 2 \langle \Psi_a | \Psi_b \rangle \}$$

y de acuerdo con II.11

$$1 = 2c_1^2 (1 \pm S_{ab})$$

por lo que

$$c_1 = \{ 2(1 \pm S_{ab}) \}^{-1/2} \quad - \text{II.25.a}$$

y finalmente

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S_{ab})}} (\Psi_a \pm \Psi_b) \quad - \text{II.26}$$

es decir, la función de onda total resulta ser una combinación simétrica (+) y antisimétrica (-) de las funciones de onda del átomo de hidrógeno.

Regresando nuevamente a las expresiones para la energía  $E_{e_1}$  y  $E_{e_2}$  (ecs II.20 y II.21) y sustituyendo el hamiltoniano total como está dado en la nota que aparece en la página 27, se encuentra

$$H_{aa} = \langle \Psi_a | H_{aa} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{R} | \Psi_a \rangle$$

$$H_{aa} = E_0 - e^2 \langle \psi_a | 1/r_b | \psi_a \rangle + \frac{e^2}{R} \quad - \text{II.27}$$

$$H_{bb} = E_0 - e^2 \langle \psi_a | 1/r_a | \psi_b \rangle + \frac{e^2}{R} \quad - \text{II.28}$$

$$\begin{aligned} H_{ab} &= \langle \psi_a | H_b - \frac{e^2}{r_a} + \frac{e^2}{R} | \psi_b \rangle \\ &= E_0 \langle \psi_a | \psi_b \rangle - e^2 \langle \psi_a | 1/r_a | \psi_b \rangle + \frac{e^2}{R} \langle \psi_a | \psi_b \rangle \\ &= E_0 S_{ab} - e^2 \langle \psi_a | 1/r_a | \psi_b \rangle + e^2/R \cdot S_{ab} \end{aligned} \quad - \text{II.29}$$

por lo que  $E_{e_1}$  y  $E_{e_2}$  pueden escribirse como:

$$E_{\pm} = \frac{(E_0 - e^2 \langle \psi_a | 1/r_b | \psi_a \rangle + e^2/R) \pm (E_0 S_{ab} - e^2 \langle \psi_a | 1/r_a | \psi_b \rangle + \frac{e^2}{R} S_{ab})}{1 \pm S_{ab}}$$

$$E_{\pm} = E_0 - e^2 \frac{\langle \psi_a | 1/r_b | \psi_a \rangle \pm \langle \psi_a | 1/r_a | \psi_b \rangle}{1 \pm S_{ab}} + e^2/R \quad - \text{II.30}$$

en donde el signo + se usa para  $E_{e_1}$  y - para  $E_{e_2}$ .

Puede darse un paso adicional y evaluar los términos  $\langle \psi_a | 1/r_b | \psi_a \rangle$ ,  $\langle \psi_a | 1/r_a | \psi_b \rangle$  y  $S_{ab}$  que aparecen en II.30. Para realizar las integrales que se involucran en el desarrollo, se introducen coordenadas esferoidales prolatas para las cuales las reglas de transformación son<sup>(4)</sup>:

$$\xi = \frac{r_a + r_b}{R} ; \quad \eta = \frac{r_a - r_b}{R} ; \quad \phi = \phi \quad - \text{II.31}$$

definidas en los intervalos  $1 \leq \xi < \infty$ ,  $-1 \leq \eta \leq 1$ ,  $0 \leq \phi \leq 2\pi$ ; y a partir de donde el elemento de volúmen toma la forma

$$dV = (R/2)^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi \quad - \text{II.32}$$

El cálculo es laborioso por lo que aquí sólo se iniciarán los pasos y resultados más importantes (para ello se usarán las -- funciones de onda dadas por II.5 y II.6)

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_a | 1/r_b | \Psi_a \rangle &= \int_V \left( \frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \frac{1}{r_b} \mathcal{Q}^{-\frac{2}{a_0} r_b} dv \\
 &= \frac{1}{\pi a_0^3} \left( \frac{R}{2} \right)^2 \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 \int_0^\infty (\xi + \eta) \exp \left[ -\frac{R}{a_0} (\xi + \eta) \right] d\xi d\eta d\phi \\
 &= \frac{1}{a_0} \left\{ \frac{a_0}{R} - \left( 1 + \frac{a_0}{R} \right) \mathcal{Q}^{-2R/a_0} \right\} \quad - \text{II.33}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_a | 1/r_a | \Psi_b \rangle &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int_V 1/r_a \exp \left[ -\frac{1}{a_0} (r_a + r_b) \right] dv \\
 &= \frac{1}{\pi a_0^3} \left( \frac{R}{2} \right)^2 \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 \int_0^\infty (\xi - \eta) \exp \left( -\frac{R}{a_0} \xi \right) d\xi d\eta d\phi \\
 &= \frac{R}{a_0^2} \left( 1 + \frac{a_0}{R} \right) \mathcal{Q}^{-R/a_0} \quad - \text{II.34}
 \end{aligned}$$

también

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_a | \Psi_b \rangle &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int_V \exp \left[ -\frac{1}{a_0} (r_a + r_b) \right] dv \\
 &= \frac{1}{\pi a_0^3} \left( \frac{R}{2} \right)^3 \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 \int_0^\infty (\xi^2 - \eta^2) \exp \left( -\frac{R}{a_0} \xi \right) d\xi d\eta d\phi \\
 &= \frac{R^2}{2a_0^2} \mathcal{Q}^{-R/a_0} \left[ \frac{2}{3} + \frac{a_0}{R} \left( 1 + \frac{a_0}{R} \right) \right] \quad - \text{II.35}
 \end{aligned}$$

Las expresiones así obtenidas son sustituidas en II.30 encontrándose

$$E_{\pm} = E_0 - e^2 \frac{\frac{1}{a_0} \left\{ \frac{a_0}{R} - \left(1 + \frac{a_0}{R}\right) \exp\left(-\frac{2R}{a_0}\right) \right\} + \frac{R}{a_0} \left(1 + \frac{a_0}{R}\right) \exp(-R/a_0)}{1 \pm \frac{R^2}{2a_0^2} \exp(-R/a_0) \left[ \frac{2}{3} + \left(\frac{a_0}{R}\right) \left(1 + \frac{a_0}{R}\right) \right]} + \frac{e^2}{R}$$

.....

- II.36

Al analizar esta expresión se nota que cuando  $R \rightarrow \infty$  entonces  $E_{\pm} \rightarrow E_0$  que es la energía del estado base del átomo de hidrógeno, y es un resultado que se esperaba encontrar de acuerdo a la forma como se construyó al ión. Por otra parte, cuando  $R \rightarrow 0$  y sin considerar al término de repulsión electrostática  $e^2/R$ , la energía es la del helio una vez ionizado; esto se debe a que al fusionarse los núcleos se tiene un centro con carga +2 en cuyo campo se mueve el electrón, y es precisamente la situación de un átomo de He al cual se le ha quitado un electrón. El signo  $\pm$  en la energía corresponde al eigenvalor de la función de onda simétrica o antisimétrica de la expresión II.26. En la figura II.2 aparecen dibujadas estas curvas de energía así como otras cuya explicación se dá a continuación.

El tratamiento realizado hasta este punto se ha restringido a escribir a la solución de la ecuación de Schrödinger - para el movimiento electrónico como una combinación lineal - (ec.II.26) de funciones de onda hidrogenoides en su estado base; esto sin embargo no es ningún limitante ya que pueden seguirse formando esas combinaciones pero con funciones de onda que describan a otros estados electrónicos. Al hacerlo, las expresiones para la energía molecular electrónica se encuentran similarmente a como fué expuesto en párrafos anteriores, tendiendo asintóticamente ( $R \rightarrow \infty$ ) dichos valores a los de la energía del átomo de hidrógeno en el estado descrito por las funciones hidrogenoides empleadas. Del mismo modo, en  $R=0$ , los niveles convergen a los correspondientes del helio ionizado. En la figura II.2 se encuentran dibujadas algunas cur-

vas de energía obtenidas mediante el proceso descrito y sin incluir al término repulsivo entre los núcleos.

Cuando se toma en cuenta a la repulsión electrostática nuclear (que contribuye a la energía con  $27 1/R$  eV<sup>(2)</sup>), las curvas anteriores se ven modificadas y se presentan como aparece en la figura II.3.

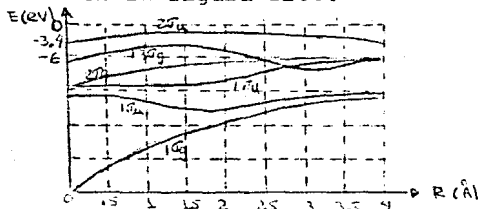


Fig.II.2 Curvas de energía como función de la distancia internuclear R, sin incluir a la repulsión electrostática entre los núcleos.

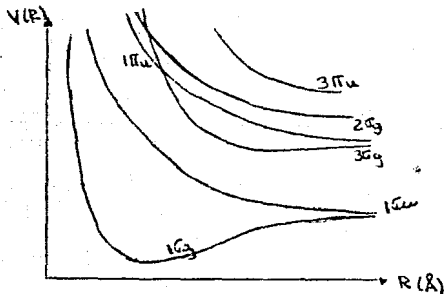


Fig.II.3 Curvas de potencial del ión H<sub>2</sub><sup>+</sup> incluyendo a la energía de repulsión internuclear.

Se observa inmediatamente que en el estado base existe un estado ligado ( $1\sigma_g$ ) el cual será de gran importancia más adelante.

Como ya se ha indicado, la aproximación utilizada consiste en escribir a los orbitales moleculares como una combinación lineal de los atómicos, y se conoce como Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (LCAO). Es adecuada cuando no existe traslape de los orbitales atómicos, es decir, cuando  $R \rightarrow \infty$ , sin embargo deja de serlo para distancias internucleares pequeñas (pocos angstroms). Para mostrar el intervalo de vali-



dez de la aproximación, refiérase a la Fig.II.4; en ella se han dibujado las funciones de onda simétrica(+) y antisimétrica (-) para distintas separaciones nucleares. En a) la separación nuclear es de 8 Å por lo que el traslape entre los orbitales es casi nulo y en consecuencia la función de onda obtenida por el método LCAO describe correctamente al sistema. En b), R se ha reducido a 2 Å por lo que los orbitales atómicos se traslapan, la línea punteada representa a las funciones de onda obtenidas por el método LCAO y las continuas son las funciones de onda más aproximadas.

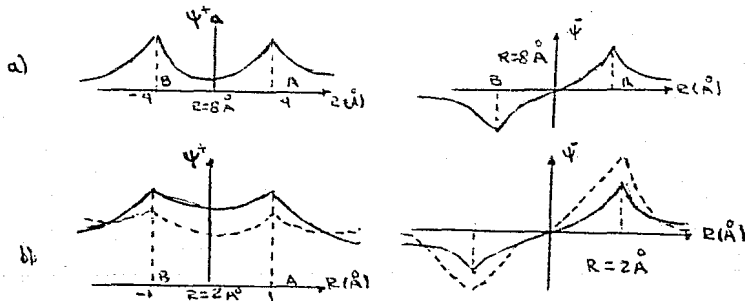


Fig.II.4 Funciones de onda correctas (línea continua) y obtenidas por el método LCAO (línea punteada) para el  $H_2^+$  en su estado basq. En a)  $R=8 \text{ \AA}$  y el método LCAO es más aproximado, en b)  $R=2 \text{ \AA}$  y dicho método presenta funciones ligeramente distintas.

Regresemos nuevamente a la Fig.II.3 fijando la atención en el estado  $1s\sigma_g$ , que es un estado ligado. El mínimo que aparece en esta curva corresponde aproximadamente a  $R_0=1 \text{ \AA}$  con una energía de  $-16.32 \text{ eV}$ , y que son muy parecidos a los encontrados experimentalmente <sup>(4)</sup> de  $R_0=1.06 \text{ \AA}$  y  $E_{\text{min}}=-16.3 \text{ eV}$ . De acuerdo con lo expuesto en el cap.I, existe un conjunto de estados vibracionales con valores de la energía cuantizados. Se han calculado <sup>(5)</sup> 19 estados vibracionales para el estado base electrónico del  $H_2^+$ , aunque éste número es función del estado rotacional considerado, disminuyendo conforme se toman valores mayores de J.

A continuación se muestra una tabla en la que aparecen los eigenvalores de la energía para esos estados vibracionales y su dependencia en J. Los datos se han tomado de Cohen et al <sup>(5)</sup> pero se han escrito en unidades de electrón volt, y tomando como cero de energía el del primer estado vibracional del  $H_2^O$  en su estado base.

TABLA II.1

v	J=0	J=2	J=4	J=7
0	15.454825	15.476408		
1	15.726355	15.746804		
2	15.982133	16.001487		
3	16.222672	16.240966		
4	16.448415	16.465677		
5	16.659730	16.675981		
6	16.856911	16.872169		
7	17.040178	17.054452		
8	17.209664	17.222958		
9	17.365415	17.377726		
10	17.507377	17.518691		
11	17.635387	17.645684		
12	17.749162	17.758407		17.831113
13	17.848275	17.856419		17.919936
14	17.932139	17.939116		17.992795
15	17.999991	18.005704	18.018566	18.048626
16	18.050875	18.055200	18.064773	18.085985
17	18.083772	18.086486	18.092292	
18	18.098201	18.099090		

Energía de disociación 18.1 eV

El hecho de que existan sólo 18 estados vibracionales con  $J=4$  y 17 con  $J=7$  se entiende en base a lo siguiente: La energía para  $v=18$  y  $J=2$  es 18.09909 eV, la contribución de la energía rotacional para  $J=4$  \* ( $E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$ ) es de 0.079219 eV por lo que un estado con  $v=18$  y  $J=4$  tendría  $18.098201 + 0.079219 = 18.177$  eV que está por encima del valor de disociación, que es de 18.1 eV. Luego, la probabilidad de tener un estado con  $v=18$  y  $J=4$  es nula. Pueden realizarse cálculos parecidos para los distintos estados vibracionales y con distinto valor de  $J$  y observar como disminuye el número de estados conforme  $J$  crece.

## 2. La Molécula de Hidrógeno ( $H_2$ ).

De manera similar a como se encontró la energía del ión  $H_2^+$  en función de su separación internuclear  $R$ , así mismo se puede proceder para encontrar los niveles de energía para la molécula  $H_2$ . Sin embargo, la presencia de un electrón orbital más, hace necesario considerar la contribución del espín para la formación de la molécula. En el caso del ión  $H_2^+$  no se considera dicha contribución ya que el ión contiene un sólo electrón por lo que el tratamiento fué esencialmente correcto, pero ahora debe cuidarse que el espín sea tal que cumpla con el principio de exclusión de Pauli. La función de onda total se escribirá entonces como el producto de la función de onda orbital y la función de onda espinorial, que esto pueda hacerse así surge del hecho de que las coordenadas espaciales y las espinoriales son independientes entre sí y el Hamiltoniano sólo actúa sobre las coordenadas espaciales.

---

\* Se toman como valores para este caso los siguientes: masa del protón  $m_p = 1.456 \times 10^{-27}$  kg, separación internuclear  $R = 1 \text{ \AA}$  y, por lo tanto,  $I = 8.6 \times 10^{-48}$   $\text{kgm}^2$ .

Procediendo a calcular la energía orbital, se escribe primero la ecuación de Schrödinger correspondiente. En ésta el Hamiltoniano tiene la forma (suponiendo núcleos fijos):

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R} \quad - \text{II.37}$$

indicando  $\nabla_1^2$  y  $\nabla_2^2$  el laplaciano de cada uno de los electrones y  $r_{a1(2)}$  la distancia del núcleo  $a$  a cada uno de los electrones,  $r_{b1(2)}$  la distancia del núcleo  $b$  hacia el electrón 1(2),  $r_{12}$  la separación entre ambos electrones y  $R$  la distancia inter nuclear.

Cálculos semejantes a los realizados para el caso del ión  $H_2^+$  conducen a la ecuación secular

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad - \text{II.38}$$

en donde

$$\begin{aligned} H_{11} &= \langle \psi_a(1) \psi_b(2) | H | \psi_a(1) \psi_b(2) \rangle \\ H_{22} &= \langle \psi_b(1) \psi_a(2) | H | \psi_b(1) \psi_a(2) \rangle \\ H_{12} &= \langle \psi_a(1) \psi_b(2) | H | \psi_a(2) \psi_b(1) \rangle \\ S_{12} &= \langle \psi_a(1) \psi_b(1) | \psi_a(2) \psi_b(2) \rangle \end{aligned} \quad - \text{II.39}$$

y a partir de la cual

$$E_{\pm} = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S_{12}} \quad - \text{II.40}$$

La sustitución de II.39 en II.40 permite escribir a ésta última ecuación en la forma

$$E_{\pm} = 2E_0 + \frac{A \pm B}{1 \pm S_{12}} \quad - \text{II.41}$$

en la que  $E_0$  es la energía de un átomo de H en su estado base sin la influencia del otro, A es un término (integral de Coulomb) que contiene a la energía de interacción de cada uno de los electrones en cada núcleo, la energía de interacción de los electrones entre sí y de los núcleos mismos; el otro término, B, puede interpretarse como la energía que surge de intercambiar a un electrón por el otro (integral de intercambio). - La evaluación <sup>(2)</sup> de las integrales que aparecen en A y B muestran que el valor de ambos es negativo y que  $|B|$  es mayor que  $|A|$ , por lo que  $E_+ < 2E_0$  y  $E_- > 2E_0$ . Esto significa que  $E_+$  es menor que la suma de las energías de los átomos independientes y por lo tanto representa a un estado ligado, inversamente,  $E_-$  es mayor que la suma de las energías de los átomos independientes y conduce a la repulsión entre los mismos.

La función de onda que representa a los dos posibles estados de la molécula en su estado base se escribe entonces <sup>(3)</sup>:

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S_{12})}} \{ \Psi_a(1) \Psi_b(2) \pm \Psi_b(1) \Psi_a(2) \}$$

.... - II.42

siendo  $\Psi_+$  simétrica y  $\Psi_-$  antisimétrica. Ambas funciones son importantes al describir al estado de la molécula.

Ahora deben encontrarse las funciones de onda espinorial que, junto con las ya encontradas orbitales, satisfagan el principio de exclusión, a saber, que los dos electrones no se encuentren en el mismo estado. Esto se logra exigiendo que la función de onda total sea antisimétrica.

Si se introducen las funciones de espín como:

$$\alpha(i) = 1/2 \quad , \quad \beta(i) = -1/2 \quad , \quad i=1,2 \quad - \text{II.43}$$

las posibles combinaciones que de ellas se pueden formar son:

$\alpha(1) \alpha(2)$	con espín total +1	
$\alpha(1) \beta(2)$	con espín total 0	
$\beta(1) \alpha(2)$	con espín total 0	- II.44
$\beta(1) \beta(2)$	con espín total -1	

A1 combinarse con las funciones de onda dadas en II.42 , se encuentran solamente cuatro de ellas que conducen a una función de onda total antisimétrica, siendo éstas <sup>(3)</sup>

	<u>Función orbital</u>	<u>Función espín.</u>	<u>Función total</u>
$\{\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)\} \{ \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \}$	sim	antisim	antisim
$\{\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)\} \{ \alpha(1)\alpha(2) \}$	antisim	sim	antisim
$\{\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)\} \{ \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \}$	antisim	sim	antisim
$\{\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)\} \{ \beta(1)\beta(2) \}$	antisim	sim	antisim

De las anteriores, sólo la primer combinación tiene una función orbital simétrica que, como ya se dijo, corresponde a un estado ligado; los otros tres orbitales son antisimétricos y describen a esta dos repulsivos de la molécula. Lo anterior se indica diciendo que el estado estable forma un singulete y el repulsivo un triplete.

De la misma manera a como se hizo en el caso del  $H_2^+$ , se puede graficar las curvas de energía en función de la distancia internuclear, a partir de la ec. II.41, para distintas funciones de onda hidrogenoides. Algunas de ellas aparecen graficadas al final de este capítulo tanto para la molécula  $H_2$  como para los iones  $H_2^+$  y  $H_2^-$ . En el caso particular del  $H_2^+$  en su estado base, se indican algunos de los estados vibracionales de su estado ligado  $1s\sigma_g^+$ .

Son necesarias algunas observaciones aclaratorias respecto a la notación empleada en esas gráficas y es lo que se hará a continuación, aunque para mayores detalles sobre las mismas se sugiere consultar la referencia (6) de la cual fueron extraídas.

- 1° La simbología utilizada para designar a los estados consta de tres partes; una letra, un símbolo espectroscópico (nivel atómico) y un término que indica el orbital molecular. La letra puede ser: una X que se asigna al estado base, o bien letras latinas A, B, C, etc que señalan estados excitados con la misma multiplicidad que el estado base, y letras latinas minúsculas a, b, c, etc, cuando se tiene distintas multiplicidades. El origen de las dos partes restantes, el símbolo espectroscópico y la designación orbital, se han explicado ya en la sección I.4.
- 2° En estas curvas se ha tomado como referencia cero de energía, al nivel vibracional rotacional más bajo del estado base del  $H_2$ . Este estado, denotado por  $X^1 \Sigma_g^+ 1s \sigma$ , tiene su mínimo aproximadamente en  $R=0.8 \text{ \AA}$  y su energía de disociación es de 4.5 eV. La energía de disociación, según las unidades trabajadas anteriormente, es  $2E_0$ , es decir, -27.2 eV; de acuerdo con esto, para pasar de la escala en que el cero de energía se toma para el primer nivel vibracional del  $H_2^+$ , a esta nueva escala, basta con sumar 31.7 eV a cada valor de la energía original. De este modo, la energía de disociación del ión  $H_2^+$  pasa de -13.6 eV a 18.1 eV tal como aparece señalado en las curvas de potencial. Mediante el procedimiento recién descrito, se formó la tabla II.1 partiendo de los datos de Cohen et al.
- 3° Las indicaciones que aparecen en el extremo derecho de cada curva potencial (a distancias internucleares mayores que  $5 \text{ \AA}$ ), señalan los estados atómicos en los que se encuentran los átomos constituyentes de la molécula cuando ésta se disocia. Un hecho notable a señalar es que los

mismos productos de disociación pueden provenir de distintos estados electrónicos.

#### REFERENCIAS

- (1) A.Holden. Bonds Between Atoms. Oxford Univ.Press , N.Y. 1971, pp.49-52.
- (2) J.C.Slater. Quantum Theory of Molecules and Solids. Electronic Structure of Molecules, V.1, McGraw Hill, N.Y., 1963.
- (3) Y.K. Syrkin y M.E. Dyatkina. Structure of Molecules and the Chemical Bond. Versión inglesa por Interscience Pub., London,1950.
- (4) J.Arffen. Mathematical Methods for Physicist. Academic Press, N.Y., 2° Ed.
- (5) S.Cohen, J.R. Hiskes y J.R.Ridell. Phys. Rev.,119, No.3,1025-1027 (1960).
- (6) T.E.Sharp. Potential-Energy Curves for Molecular - Hydrogen and its Ions. ATOMIC DATA, 2, No.2, April 1971.



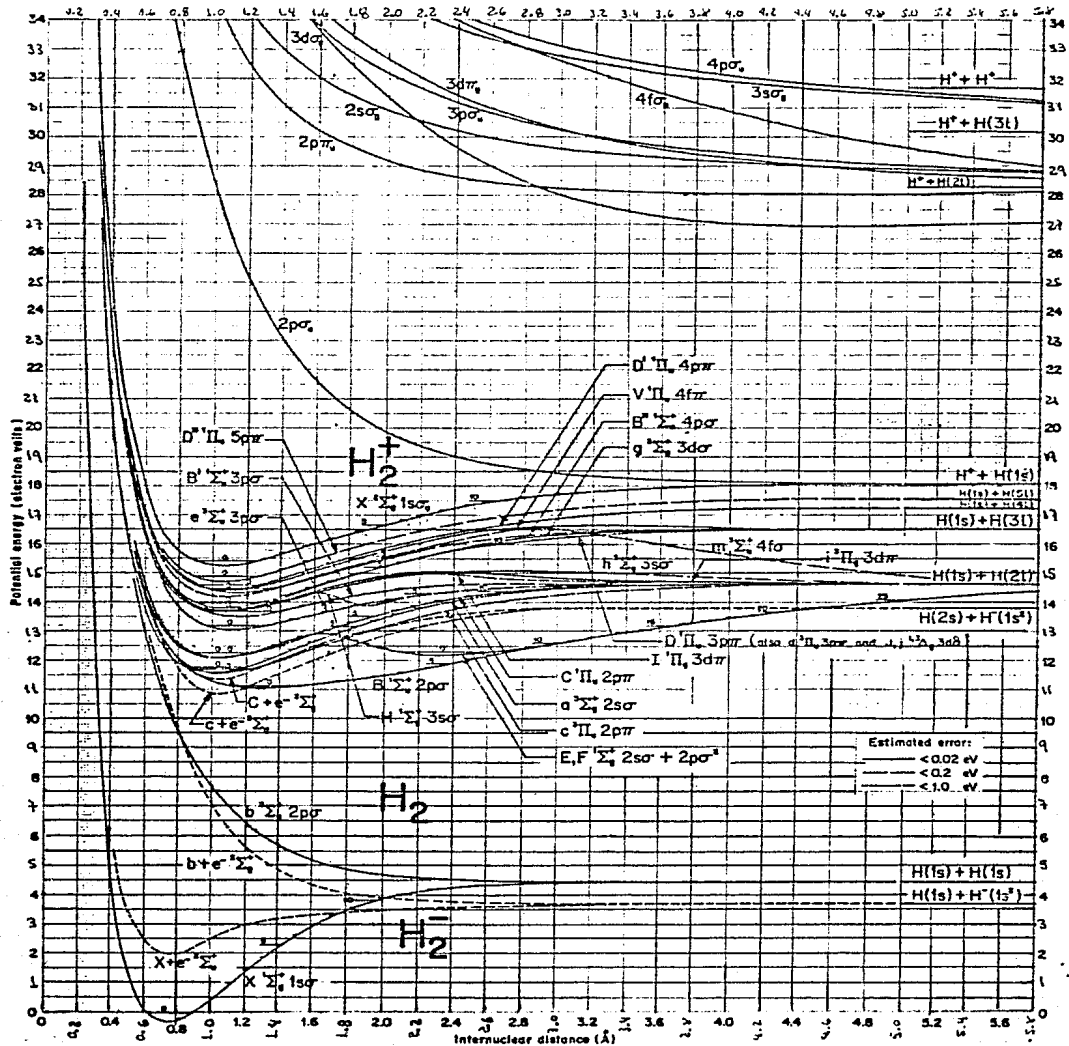


FIG. 2. Potential-Energy Curves for  $H_2^+$ ,  $H_2$ , and  $H_2^-$   
 A large-scale pullout of this drawing appears at the front of this issue  
 In general  $1s\sigma$  has been omitted from state designations in order to save space

## CAPITULO III

### TEORIA DE LA DISPERSION Y

#### COLISIONES DISOCIATIVAS

Se introduce el concepto de sección eficaz: primero desde la perspectiva clásica y después, de la cuántica. Para esto último se hace necesario tratar el problema de la dispersión cuántica que tiene como punto principal a la aproximación de Born. Se menciona un ejemplo particular de este tratamiento, que es importante, posteriormente porque trata directamente con el ión  $H_2^+$ . Finalmente se estudia el problema de la transformación entre los sistemas centro de masa y laboratorio, encaminado a encontrar una expresión que conecte a la sección eficaz en ambos sistemas.

El análisis de los productos de una colisión permite obtener información tanto de la estructura de las partículas que colisionan como del proceso mismo de la colisión. Se pueden clasificar a las colisiones en elásticas o inelásticas si, después de colisionar, las partículas conservan o no su estructura interna. En el primer caso se aplican las leyes de conservación de energía y momentum a la manera clásica, mas no en el segundo en donde existen pérdidas de energía, desde absorción (p.e. en excitaciones) hasta la modificación total de los sistemas que coliden.

La importancia de las colisiones puede visualizarse al situarlas dentro del contexto más general de la transformación de la materia, en donde la interacción de ella misma a través de sus diversas manifestaciones, trae como resultado productos cualitativamente distintos a los originales; la riqueza de posibilidades que surgen en esta interacción, así como las leyes a las que se ven sometidas, son tratadas ampliamente en la referencia (1). Un ejemplo de esto se tratará más adelante en este trabajo, a saber, la colisión de iones  $H_2^+$  contra distintos blancos.

Una primera aproximación al problema lo dá el tratamiento clásico de la dispersión de dos partículas que colisionan, en

este caso las partículas conservan su identidad y sólo ven modificado su estado de movimiento. Es claro, sin embargo, que al tratar con sistemas a escala atómica o molecular es necesario introducir un tratamiento cuántico, ya que a este nivel no es posible precisar con certeza cuál será el estado final que resulte de una colisión, por el contrario, se tiene sólo una posibilidad de entre varios estados finales posibles. El tratamiento puede ser semiclásico, en el sentido de que emplea resultados de dispersión clásica que son de carácter general, en unión con características propias de una teoría cuántica como lo es el de describir a la dispersión en términos de la evolución de un paquete de ondas.

### 1. Concepto de Sección de Dispersión.

Entre los resultados clásicos, el de sección de dispersión ocupa un lugar en primera línea. Para su deducción se supone a las partículas colisionantes infinitamente rígidas y sin estructura interna, obviamente y como sucede en todas las idealizaciones, esto no existe en la naturaleza, sin embargo se pueden encontrar cuerpos (gases nobles) que presentan potenciales semejantes a los de una esfera infinitamente rígida\*. Se supone también que el camino libre medio (véase más adelante en esta misma sección) es muy grande comparado con las dimensiones atómicas, por lo que no se dan colisiones múltiples y finalmente, que la interacción entre las partículas se puede describir por un potencial que depende de su distancia relativa; esto permite, al situarse en el sistema de referencia del centro de masa, reducir el problema al de dispersión de una partícula por el mismo potencial. El paso de la descripción de un sistema

\* El potencial de una esfera rígida de radio  $a$  colocada en el origen de coordenadas, se puede escribir:

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } |r| > a \\ \infty & \text{si } |r| \leq a \end{cases}$$

de referencia a otro (de laboratorio a centro de masa y viceversa) es un problema de cinemática que será tratado posteriormente con más detalle en este mismo capítulo.

Partamos ahora de la siguiente situación (ver fig.III.1). Se envía un haz paralelo de partículas que no interactúan entre sí y dirigidas hacia un blanco, lejos de él y haciendo un ángulo  $\theta$  con respecto a la dirección inicial del haz, se coloca un detector que mide el número de partículas dispersadas por el blanco. Si  $F_i$  es el flujo inicial de partículas y  $dn$  el número de partículas dispersadas en el ángulo sólido  $d\Omega$  subtendido por el detector, entonces

$$dn = \sigma(\theta, \varphi) F_i d\Omega. \quad - \text{III.1}$$

en donde la constante de proporcionalidad  $\sigma(\theta, \varphi)$  se conoce como sección diferencial de dispersión en la dirección  $\theta, \varphi$  y tiene unidades de área. La sección también se relaciona con una probabilidad de dispersión; si una partícula atraviesa a un blanco de ancho  $\Delta x$  y densidad  $\rho$ , la probabilidad de dispersión  $dP$  se escribe:

$$dP = \rho \sigma(\theta, \varphi) dx \quad - \text{III.2}$$

e integrando sobre el ángulo sólido se encuentra la sección total

$$\sigma = \int_V \sigma(\theta, \varphi) d\Omega \quad - \text{III.3}$$

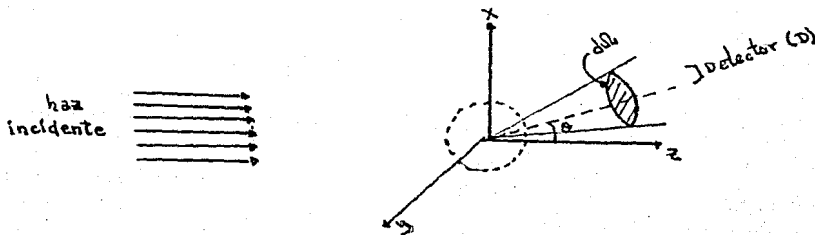


Fig.III.1. Un haz incidente en la dirección  $z^+$  es dispersado por un potencial  $V(r)$ . El detector D registra a las partículas dispersadas dentro del ángulo sólido  $d\Omega$  a un ángulo  $\theta$  de la dirección de incidencia.

De II.2 es claro que la probabilidad de colisión depende del número de partículas en el blanco, a mayor número de ellas la probabilidad aumenta, y disminuye con una disminución de las mismas. En términos del camino libre medio  $\lambda$ , que es la distancia promedio recorrida por las partículas entre choques sucesivos en el blanco, esto se expresa en la forma:

$$\frac{\Delta x}{\lambda} = \rho \sigma(\theta, \varphi) \Delta x \quad . \quad - \text{III.4}$$

La sección diferencial por unidad de ángulo sólido  $\sigma(\theta, \varphi) d\Omega$  en una dirección dada se define por <sup>(2)</sup>:

$$\sigma(\theta, \varphi) d\Omega = \frac{\text{No. de partículas dispersadas en el ángulo sólido por unidad de...}}{\text{Intensidad incidente} \quad \dots \quad \underline{\text{tiempo}}} \quad - \text{III.5}$$

siendo la intensidad incidente el número de partículas que por unidad de tiempo atraviesan la unidad de superficie de la sección recta del haz.

Si el potencial dispersor es un potencial central, entonces el momento angular total es una cantidad que se conserva y la órbita descrita se encuentra sobre un plano. Se expresa usualmente al momento angular en términos de la energía incidente  $E_i$  y de una cantidad llamada parámetro de impacto  $b$  que se define como la distancia desde el centro dispersor hacia la trayectoria que sigue el proyectil y perpendicular a ella. Para este potencial central existe simetría alrededor del eje de incidencia, si además se supone que para cada pareja de valores de  $b$  y  $E_i$  existe un ángulo de dispersión bien determinado (lo cual no puede hacerse en el tratamiento cuántico de la dispersión), entonces el número de partículas dispersadas en el elemento de ángulo sólido  $d\Omega$  provienen de aquellas con valores de parámetros de impacto entre  $b$  y  $b+db$ . La fig III.2 aclara lo recién afirmado y las ecuaciones siguientes hacen explícita la forma de la sección diferencial como función de  $\theta$ .

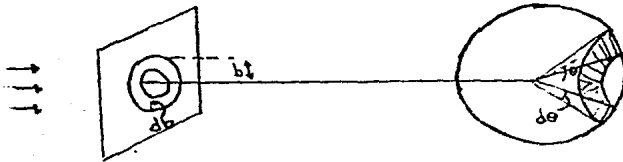


Fig.III.2 Dispersión de un haz de - partículas incidentes por un potencial dispersor central. Las partículas dispersadas en la franja esférica definida por el ángulo  $d\theta$  provienen de aquéllas partículas incidentes con parámetro de impacto entre  $b$  y  $b+db$ .

$$2\pi F_i db = - 2\pi \sigma(\theta) F_i \sin\theta d\theta \Rightarrow \sigma(\theta) = \left| \frac{b}{\sin\theta} \frac{db}{d\theta} \right| \quad - \text{III.6}$$

$$\left( \begin{array}{l} \text{No. de partículas con} \\ \text{parámetro de impacto} \\ \text{entre } b \text{ y } b+db \end{array} \right) = - \left( \begin{array}{l} \text{No. de partículas en el} \\ \text{elemento de ángulo sólido} \\ d\Omega \end{array} \right)$$

con  $F_i$  el flujo inicial y el signo - indicando que a mayor parámetro de impacto  $db$ , se tiene una menor fuerza dispersora y por consiguiente un menor ángulo de desviación.

## 2. Tratamiento Cuántico de la Dispersión.

A diferencia de la descripción clásica de la dispersión en la cual se especifica una trayectoria en la que puede calcularse la transferencia de momentum de la partícula en cada punto, en el tratamiento cuántico es imposible especificar si simultáneamente la posición y momentum con precisión infinita (relaciones de incertidumbre de Heisenberg), por lo que uno elige realizar la descripción ya sea con momentum bien definido (representación momental) o bien con posición bien definida (descripción espacio-temporal), pero no ambas simultáneamente.

Al utilizar a la representación momental se toma una posición causal en el sentido de considerar a la dispersión como - debida a la existencia de una fuerza, sin embargo se ignora en qué punto ocurrió la transferencia de momenta, por consiguiente se supone que toda la región del potencial cubierta por la función de onda asociada contribuye de igual forma al proceso de dispersión.

La representación alternativa, es decir, la espacio-temporal, estudia la evolución temporal del paquete de ondas asociado al estado de las partículas, expresando a dicho paquete como una superposición de estados estacionarios. Inicialmente (refiérase a la Fig.III.1) en la región asintótica de  $z^-$ , el haz incidente se expresa como una onda plana estacionaria  $\exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r})$ ; al llegar a la zona donde los efectos del potencial se hacen sensibles, parte de la onda se desvía y su intensidad da una indicación de la probabilidad de dispersión. En la región lejana de  $z^+$ , la función de onda resulta ser la superposición de una onda plana y la dispersada, aunque para  $\theta$  grandes es posible registrar únicamente ondas dispersadas.

El tratamiento teórico de la dispersión depende de la forma del potencial dispersor, en el caso presente se supondrá que éste es de corto alcance (esto es, satisface que  $rV \rightarrow 0$  cuando  $r \rightarrow \infty$ ), esto excluye al potencial coulombiano cuyo alcance es infinito, y para el cual es necesario un tratamiento especial.

De la discusión precedente, la función de onda asociada a la dispersión tiene la forma asintótica<sup>(3)</sup>

$$\psi(r) = e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \quad - \text{III.7}$$

en la cual el primer término indica a la onda plana incidente y el segundo a la dispersada. Ya que III.7 es una función estacionaria, su probabilidad es independiente del tiempo pudiéndose escribir el caso más general, que incluye a la dependencia temporal, en la forma<sup>(4)</sup>

$$\psi(\theta, \varphi) = \left[ a^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} + f(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \right] e^{iEt/\hbar} \quad - \text{III.8}$$

Para evaluar la sección eficaz de dispersión es necesario partir de la expresión para la corriente incidente de partículas por unidad de área

$$j_v = \frac{\hbar k_0}{m} \quad - \text{III.9}$$

en la que la densidad de probabilidad es  $P = |\psi_{\alpha}|^2 = 1$ , y  $v$  la velocidad. El haz dispersado tiene una densidad de  $|f(\theta, \varphi)|^2 / r^2$  por lo que la corriente saliente por unidad de área es

$$j = \frac{\hbar k}{mr^2} |f(\theta, \varphi)|^2 \quad - \text{III.10}$$

Para una esfera, el elemento de área es  $dA = r^2 d\Omega$ , con lo cual III.10 toma la forma

$$j \, dA = \frac{\hbar k}{m} |f(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \quad - \text{III.11}$$

$\sigma d\Omega$  es justamente la razón de las corrientes incidentes y dispersadas III.9 y III.11, por lo tanto

$$\sigma d\Omega = \frac{|k|}{|k_0|} |f(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \quad - \text{III.12}$$

que puede reducirse a (en el caso en que  $|k| = |k_0|$ , lo cual sucede en colisiones elásticas)

$$\sigma(\theta, \varphi) = |f(\theta, \varphi)|^2 \quad - \text{III.13}$$

ecuación de la cual se deriva el nombre de amplitud de dispersión para la función  $f(\theta, \varphi)$ . De acuerdo con III.13, para evaluar  $\sigma(\theta, \varphi)$  se debe obtener la función dispersada y esto significa resolver a la ecuación de Schrödinger. Para ello la técnica es introducir un método de aproximación que consiste en escribir a la ecuación de Schrödinger en forma integral y cuya solución es precisamente la función dada por III.7. Al hacerlo<sup>(4)</sup> se encuentra la expresión para  $f(\theta, \varphi)$ , siendo ésta

$$f(\theta, \varphi) = - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{-ik'_0 \cdot r'} v(r') \psi(r') dr' \quad - \text{III.14}$$



en la que  $\Psi(r')$  está dada por III.7 y  $k' = k\hat{n}$ , siendo  $\hat{n}$  un vector unitario en la dirección de  $\vec{r}$ , la dirección de la onda dispersada.

Si el potencial de interacción es pequeño, tal que puede considerarse como una perturbación, entonces es posible aplicar un método llamado "aproximación de Born" que básicamente consiste en la aplicación de la teoría de perturbaciones al caso de dispersión. En esta aproximación se escribe a la amplitud de dispersión III.7 por medio de la serie

$$f(\theta, \varphi) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{i\vec{k}'_0 \cdot \vec{r}'} V(r') e^{-i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}'} dr' + \\ + \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \int e^{i\vec{k}'_0 \cdot \vec{r}'} \frac{\exp i\vec{k}|\vec{r}-\vec{r}'|}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' + \dots \quad \text{--- III.15}$$

Si la serie converge y se considera solamente hasta el -- primer, segundo o n-ésimo término, se dice que se encuentra en la primera, segunda o n-ésima aproximación de Born<sup>(5)</sup>. En la primera aproximación,  $f(\theta, \varphi)$  y  $\sigma(\theta, \varphi)$  toman la forma<sup>(4)</sup>:

$$f(\theta, \varphi) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \exp i(\vec{k}_0 - \vec{k}') \cdot \vec{r}' V(r') dr' \quad \text{--- III.16}$$

y

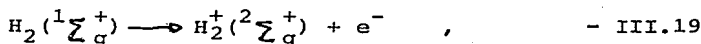
$$\sigma(\theta, \varphi) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \left| \int \exp i(\vec{k}_0 - \vec{k}') \cdot \vec{r}' V(r') dr' \right|^2 \quad \text{--- III.17}$$

Para determinar el intervalo de validez de la aproximación de Born, debe notarse que el reemplazo en III.14 de la -- función de onda incidente  $e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}}$  por  $\Psi(r')$ , es posible sólo cuando la onda dispersada es pequeña comparada con la incidente en la región donde  $V(r')$  es grande. En muchos casos,  $V(r')$  es muy grande cerca del origen por lo que la condición de aplicabilidad de la aproximación de Born es

$$| \Psi_{\text{inc}} \gg \left| \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \frac{\exp(i\vec{k}|\vec{r}-\vec{r}'|)}{|\vec{r}-\vec{r}'|} V(r') \Psi(r') dr' \right| \quad \text{--- III.18}$$

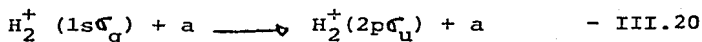
Un caso particular de la aproximación de Born, aunque de gran importancia, es el realizado por J.M Peek<sup>(6)</sup> en 1965 y extendido posteriormente por T.A. Green<sup>(7)</sup> en 1969. Su estudio consiste en calcular una sección eficaz para transiciones del ión  $H_2^+$  desde su estado base  $1s\sigma_g$  al repulsivo  $2p\sigma_u$ , válida en colisiones con electrones, protones o átomos de hidrógeno. Su ponen también ser aplicable en el intervalo de energías incidentes de 10 a 20 Kev, aunque esta suposición no está exenta de dificultades que se resolverían considerando en los cálculos el intercambio del electrón y la conservación de la probabilidad, entre otros, pero entonces los cálculos se harían extremadamente complicados.

El mecanismo que conduce a la formación del ión  $H_2^+$  a partir de la molécula de hidrógeno en su estado base es por ionización, y representado por la ecuación



existiendo una probabilidad finita de ocupación para los 19 es tados vibracionales del ión formado. Por esto, supone que en todo experimento se deben considerar las contribuciones de todos los niveles vibracionales. Cálculos más recientes permiten actualmente tener una curva de distribución para la probabilidad de ocupación de los 19 estados vibracionales del ión  $H_2^+$ , lo cual permite tener una medida del estado predominante y de su importancia dentro de un proceso colisional particular. Esto se hará explícito más adelante, cuando se haga el tratamiento del ión  $H_2^+$  sobre varios blancos (cap.IV).

Peek considera el caso de una colisión inelástica que de ja al proyectil  $H_2^+$  en el estado repulsivo  $2p\sigma_u$  a través de la reacción



siendo a el blanco ( $e^-, H^+ \text{ ó } H^0$ ) y en donde cada nivel vibracional del  $H_2^+(1s\sigma_g)$  se considera separadamente, esto último im plica tener un conocimiento de la población relativa de los 19 estados vibracionales del ión  $H_2^+$  en su estado base, si se de-

sea predecir un valor de la sección eficaz. Aunque inicialmente sólo se considera al estado repulsivo  $2p\sigma_u$ , el formalismo es aplicable también a estados con simetría  $\sigma, \pi, \delta$ , etc.

De las curvas de potencial que aparecen en la pág. 43 de esta tesis, se observa que el estado  $2p\sigma_u$  se disocia en un átomo de hidrógeno en su estado base  $H(1s)$  y un protón  $H^+$ , y ninguna otra curva del  $H_2^+$  presenta ese comportamiento al infinito ( $R \rightarrow \infty$ ), por lo tanto, Peek y Green suponen que la ec. III.20 es la más probable para la producción de esas partículas.

Escribiendo a la función de onda inicial  $\Psi$  como el producto de: la electrónica  $\Psi_e(r, R)$  que es función de la distancia  $r$  al electrón y de la separación internuclear  $R$ ; la vibracional  $\chi_v(R)$  y la rotacional  $Y(\theta, \phi)$ :

$$\Psi = \Psi_e(r, R) \chi_v(R) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad - \text{III.21}$$

encuentra una expresión para la sección total de excitación de una molécula, siendo ésta

$$Q_v = \int_0^{\infty} |\chi_v(R)|^2 Q(R) R^2 dR \quad - \text{III.22}$$

en la que  $Q(R)$  representa la sección eficaz de excitación del  $H_2^+(1s\sigma_g)$  desde un estado inicial  $v$  hacia el  $H_2^+(2p\sigma_u)$ , y la integración sobre  $R$  se hace para considerar a todas las energías posibles que resulten de la diferencia entre la energía del estado vibracional inicial y la del electrónico final a una separación  $R$ .

Para poder hacer predicciones sobre la sección eficaz, el mismo autor indica, como ya se ha señalado, que es necesario tener información sobre la población de los estados vibracionales iniciales. Si  $f_v$  representa a esta población inicial, la sección total observada es

$$Q_{\text{obs}} = \frac{\sum_{v=0}^{18} f_v Q_v}{\sum_{v=0} f_v} \quad - \text{III.23}$$

pero ya que el conjunto  $f_v$  no es el mismo en todas las situa-

ciones experimentales (depende del mecanismo de producción del  $H_2^+$ ), es necesario dar las  $Q_{ij}$  individuales más bien que las  $Q_{Obs}$ . Esto muestra la dependencia de la sección eficaz con el estado vibracional inicial.

Evaluar III.22 con  $Q(R)$  calculada con eigenfunciones -- electrónicas exactas es una tarea sumamente complicada, por lo que dichas funciones de onda fueron aproximadas empleando el método de Orbitales Atómicos\* (LCAO), y escribiendo a la función electrónica en la forma.

$$\Psi^{\pm} = N^{\pm} (\psi_a \pm \psi_b) \quad - \text{III.24}$$

siendo  $N^{\pm}$  un factor de normalización y  $\psi_a$  y  $\psi_b$  funciones de onda del átomo de hidrógeno para los núcleos  $a$  y  $b$  respectivamente. El signo  $\pm$  se refiere al estado  $1s\sigma_g$  (+) y  $2p\sigma_u$  (-). Con esta aproximación se introduce un error que se calcula es del 30 % para  $R=1.06 \text{ \AA}$ , incrementándose para  $R$  menores y disminuyendo para  $R$  mayores, siendo esto un criterio de aplicabilidad de la aproximación utilizada.

El análisis teórico realizado por Peek y Green en sus trabajos ya citados (6) y (7), hace posible predecir una distribución angular y de velocidades en el sistema centro de masa, de los protones liberados en la disociación del  $H_2^+$  por excitación electrónica, hacia los estados  $2p\sigma_u$ ,  $2p\pi_u$  y  $2s\sigma_g$ . Hacen notar igualmente, que una excitación simultánea del blanco hace diferir a dichas distribuciones angulares y de velocidades, de modo que su forma dependerá del blanco utilizado. Este tipo de procesos en los que existe excitación simultánea del blanco resultan ser poco probables, afirman, a bajas energías incidentes del  $H_2^+$  ( $< 3 \text{ Kev}$ ). Suponiendo que el blanco permanece inalterado, obtienen que para una separación internuclear  $R$  dada,

---

\* Véase el capítulo anterior en esta tesis.

la disociación vía el estado  $2p\sigma_u$  es predominante sobre los otros estados  $2p\pi_u$  y  $2s\sigma_g$ . Esto no significa que otros estados electrónicos con mayor energía de excitación, como el  $3d\sigma_g$ ,  $3d\pi_g$ ,  $4f\sigma_u$ , etc. no contribuyan en la producción de protones, sino que por ser menor su probabilidad de ocurrencia, dichas contribuciones son muy pobres comparadas con las de los estados predominantes antes citados.

La ec. III.22 refuerza lo señalado al inicio del capítulo respecto a la influencia de la estructura interna del proyectil en el resultado de la colisión; si bien generalmente se considera que el blanco no sufre modificación alguna, ésta su posición deja de ser válida frente a un análisis más riguroso y, aún más, del conocimiento de los distintos estados finales de los colisionantes se obtienen elementos para sugerir un mecanismo para la colisión.

### 3. Transformación de Sistemas Centro de Masa $\rightarrow$ Laboratorio.

El primer paso para analizar los resultados de procesos colisionales es reducir sus ecuaciones al movimiento relativo en el sistema centro de masa. De este modo es necesario tener un conjunto de fórmulas que relacionen a las magnitudes de interés como son: velocidades y ángulos de dispersión, secciones eficaces, etc. en los sistemas de laboratorio (Lab) y centro de masa (CM). Para encontrar a dicho conjunto de fórmulas es de gran ayuda introducir ciertos diagramas que incluyen a todos los vectores velocidad antes y después de una colisión y que se conocen como "diagramas de Newton". A cada proceso particular le corresponderá un diagrama y esto es útil no sólo clásicamente sino también en teoría cuántica.

Dado que la asignación de probabilidades en un evento dispersivo se hace en términos de su sección eficaz (ver sección anterior de este capítulo), se enfocará la atención en la obtención de su ecuación de transformación. Se puede escribir a dicha ecuación en la forma <sup>(8)</sup>

$$\sigma(w) = \int_{cm \rightarrow lab} \sigma(\Omega) \quad \text{con} \quad \int_{cm \rightarrow lab} = \frac{d\Omega}{dw}$$

en la que  $\sigma(\omega)$ ,  $d\omega$ ,  $\sigma(\Omega)$  y  $d\Omega$  son las secciones eficaces y - elementos de ángulo sólido medidos en los sistemas CM y Lab -- respectivamente, y en donde  $J_{\text{cm} \rightarrow \text{lab}}$  denota al jacobiano de la transformación, el cual se obtiene directamente del diagrama de Newton involucrado. Es claro que para pasar del sistema Lab - al CM se aplica la transformación inversa

$$\sigma(\Omega) = J_{\text{lab} \rightarrow \text{cm}} \sigma(\omega) \quad - \text{III.26}$$

con

$$J_{\text{lab} \rightarrow \text{cm}} = J_{\text{cm} \rightarrow \text{lab}}^{-1} \quad - \text{III.27}$$

A continuación se muestra el diagrama de Newton que representa a una colisión disociativa aplicable al ión  $\text{H}_2^+$ :

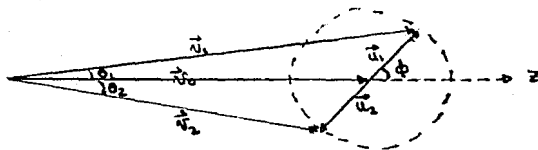


Fig.III.3 Diagrama de Newton de una colisión disociativa. z es la dirección del haz incidente cuya velocidad es  $\vec{v}_0$ ;  $\vec{v}_1$  y  $\vec{v}_2$  son los vectores velocidad en el sistema de referencia del laboratorio;  $\theta_1$  y  $\theta_2$  son los ángulos que dichos vectores hacen con la dirección z, y  $\vec{u}_1$ ,  $\vec{u}_2$  y  $\phi$  las correspondientes velocidades y ángulo de disociación pero en el sistema CM. El eje internuclear es colineal a  $\vec{u}_1$  y  $\vec{u}_2$  por lo que  $\phi$  mide su orientación relativa al eje z.

De la identidad trigonométrica ley de los senos se tiene

$$\text{sen } \theta_i = \frac{u_i}{v_i} \text{sen } \phi \quad i=1,2 \quad - \text{III.28}$$

por lo que el ángulo sólido en el sistema del Lab

$$d\Omega = \text{sen } \theta \, d\theta \, d\chi \quad - \text{III.29}$$

se convierte en (omitiendo el índice i)

$$d\Omega = \left( \frac{u}{v} \cos \phi \right) \left( \frac{u}{v} \text{sen } \phi \, d\phi \right) d\chi \quad - \text{III.30}$$

y en la que se ha usado el hecho de que  $\theta_i$  es muy pequeño por lo que es válida la aproximación  $\sin \theta_i \approx \theta_i$  y por lo tanto  $d\phi_i \approx \frac{u}{v} \sin \phi d\phi$ . Se identifica inmediatamente en III.30 la expresión para el ángulo sólido  $d\omega$  en el sistema CM (ya que  $d\omega$  es la misma en ambos sistemas)

$$d\Omega = \left(\frac{u}{v}\right)^2 \cos \phi d\omega \quad . \quad - \text{III.31}$$

En términos de la energía cinética incidente  $E_i$  y de disociación  $E_d$ , el jacobiano dado en III.31 adquiere la forma

$$d\omega = \frac{E_i}{E_d} \frac{1}{\left\{1 - \left(\frac{E_i}{E_d}\right) \theta^2\right\}^{1/2}} d\Omega \quad - \text{III.32}$$

por lo que al sustituir en III.26 se tiene

$$G(\Omega) = \frac{E_i/E_d}{\left\{1 - \left(\frac{E_i}{E_d}\right) \theta^2\right\}^{1/2}} G(\omega) \quad . \quad - \text{III.33}$$

Conviene señalar ahora el siguiente hecho: Si la velocidad  $|\vec{u}|$  es menor que la incidente  $|\vec{v}_0|$ , a un ángulo dado en el sistema del Lab se detectan partículas que emergen con dos velocidades distintas, una rápida que se denota por  $v_r$  y una lenta  $v_1$ . Esto significa que partículas detectadas a un ángulo  $\theta$  en el sistema del Lab, surgieron de ángulos distintos  $\phi_r$  y  $\phi_1$  en el sistema CM. La fig.III.4 ilustra y aclara lo anterior.

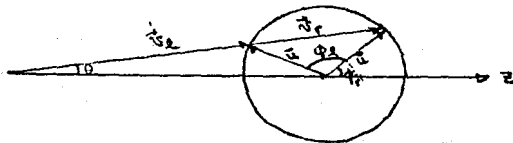


Fig.III.4 Si  $u < v_0$ , partículas a un mismo ángulo en el Lab, corresponden a ángulos distintos  $\phi_i$  en el CM. Esto indica que al detector llegan a ese ángulo fragmentos con dos velocidades distintas  $v_r$  y  $v_1$ .

Como existen dos velocidades en los productos de la colisión, entonces la sección eficaz total resulta ser la suma de ambas

$$\sigma = \sigma_r + \sigma_l \quad . \quad - \text{III.34}$$

Ilustrado esto para el caso en que  $u = \frac{1}{2}v_0$  y dispersión isotrópica en el sistema CM, las contribuciones  $\sigma_r$  y  $\sigma_l$  aparecen en la fig.III.5, observándose en ella que  $\sigma_r$  contribuye en mayor medida a la  $\sigma$  total.

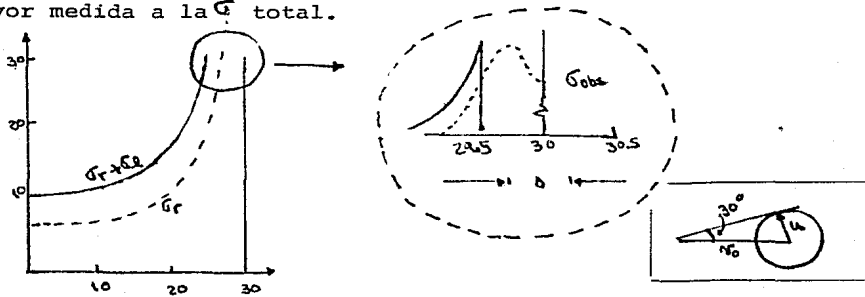


Fig.III.5 Se muestra las contribuciones de  $\sigma_r$  y  $\sigma_l$  a la sección total  $\sigma$ . Además el efecto de extremo  $\frac{r}{v}$  la resolución del detector  $\Delta$  cerca del ángulo en el que el jacobiano es singular. La figura en el recuadro es el diagrama de Newton correspondiente a esta situación.

La fig.III.4 permite visualizar el intervalo de variación de los ángulos  $\phi_{r,1}$  y  $\theta$ . Para el primero de ellos (ya sea  $\phi_r$  o  $\phi_l$ )  $0 \leq \phi \leq \pi$  y para el segundo  $0 \leq \theta \leq \sin^{-1} \frac{u}{v_0} = \theta_c$ . Dado lo anterior, para ángulos mayores que  $\theta_c$  la intensidad de dispersión es nula y en  $\theta = \theta_c$  existe una singularidad en el jacobiano de la transformación ya que en este caso  $\cos \phi = 0$  (véase la ec.III.31). Precisamente cuando  $\theta = \theta_c$  los ángulos  $\phi_r$  y  $\phi_l$  coinciden y el vector velocidad en el sistema del Lab es tangente a la superficie de la esfera generada al girar a  $\vec{u}$  en el --

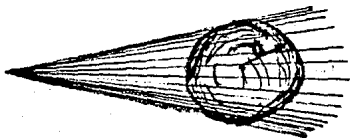


sistema CM (véase fig.III.4)\*.

La pregunta que surge inmediatamente es cómo se refleja esta singularidad del jacobiano en la detección de los fragmentos de la disociación. Para responder a ella se debe recordar que, desde el punto de vista de la mecánica cuántica, el haz incidente no es monoenergético sino que sus componentes obedecen a una distribución de velocidades, y esto conduce a que los fragmentos emerjan con valores de  $\phi$  ligeramente distintos, y en consecuencia, el extremo del cono generado al rotar a  $\vec{u}$  no esté bien definido. Por otra parte, los detectores reales subtienden un ángulo  $\Delta$  lo que hace que su poder de resolución no sea infinito. De acuerdo con lo anterior, la sección eficaz detectada permanece finita aún cuando el jacobiano de la transformación tienda a infinito, como puede apreciarse en la fig.III.5.

---

\* Las afirmaciones contenidas en estos párrafos indican que las partículas pueden emerger, en el sistema del Lab, sólo dentro del cono generado por la rotación de  $u$  alrededor del centro de masa.



BIBLIOGRAFIA

- (1) S.T. Meliujin. Dialéctica del Desarrollo en la Naturaleza Inorgánica. Ed. Grijalbo, México, 1963.
- (2) H. Goldstein. Classical Mechanics. Cambridge, Mass. Addison-Wesley Press, 1950.
- (3) C. Cohen-Tannoudji; B. Div; F. Laløe. Quantum Mechanics. John Wiley & Sons, N.Y., Vol. II, 1977.
- (4) D. Bohm. Quantum Theory. Prentice Hall, N.J., 1951.
- (5) A.S. Davydov. Quantum Mechanics. NEO Press, Peaks Island, 1969.
- (6) J.M. Peek. Physical Review, 140, 1A, 1965. A111-A117
- (7) T.A. Green y J.M. Peek. Physical Review, 183, 1, 1969. pp. 166-179.
- (8) M.A. Fluendy y K.P. Lawley. Chemical Applications of Molecular Beam Scattering. Chopman and Hall, London, 1973.
- (9) G.W. McClure. Physical Review, 140, 3A, 1965. A769-A778

## CAPITULO IV

### COLISIONES DISOCIATIVAS

#### DEL H<sub>2</sub><sup>+</sup>

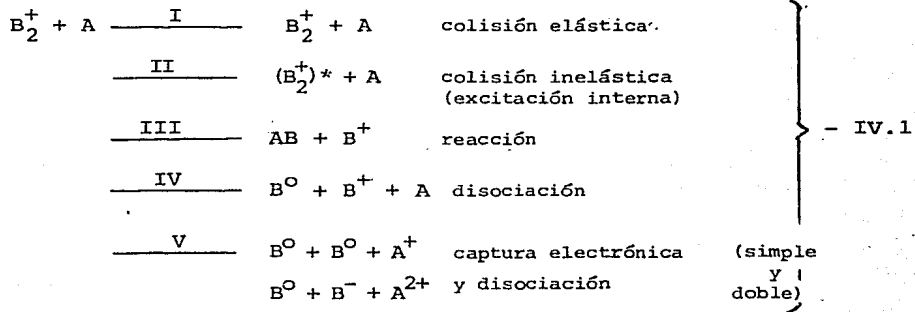
Se presenta un modelo (Demkov, 1964) que constituye la base para la descripción del proceso de captura electrónica. Se revisan algunos de los trabajos más relevantes en la investigación de los procesos colisionales en los que interviene el ión H<sub>2</sub><sup>+</sup> como proyectil. Se estudian los productos que resultan de la disociación del H<sub>2</sub><sup>+</sup> por excitación electrónica, disociación por captura electrónica simple, y finalmente, la disociación por doble captura electrónica que da origen a la producción de iones negativos.

Hasta ahora los temas tratados en los capítulos precedentes se han tocado sin una estrecha relación entre ellos, más bien lo hecho ha tenido un espíritu de independencia que es justificable sólo desde el punto de vista metódico. Pero al estudiar al fenómeno de colisiones atómicas y moleculares tal posición es ya insostenible, en efecto, se llega a un punto en el que es necesario incorporar las ideas y resultados obtenidos a fin de describir a los procesos colisionales, en particular, al proceso de transferencia, captura electrónica y disociación por moléculas diatómicas, a energías de KeV.

#### 4.1 Planteo del Problema.

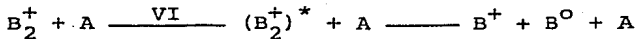
La situación experimental es la siguiente: un haz paralelo de partículas con una energía dada, se hace incidir sobre un blanco supuesto en reposo respecto al laboratorio (i.e. -- velocidad blanco <<< velocidad haz). Se analizan los productos de la colisión en términos de: su distribución angular, distribución de velocidades o energías y estados finales. Del análisis de ellos se sugieren mecanismos mediante los cuales se supone se llevó a cabo el proceso, esto se hace en términos de las secciones eficaces que son las que dan la probabilidad de ocurrencia del mismo.

El tipo de procesos que pueden ocurrir es muy amplio y -- pueden esquematizarse como sigue <sup>(1)</sup>:

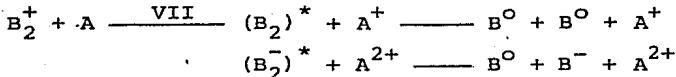


Las dos últimas posibilidades son a las que se pondrá mayor atención en el intervalo de energías incidentes que aquí se consideran (del orden de KeV o pocas decenas de ellas), y las que se discutirán en detalle. En particular se describirán los procesos en donde ocurre excitación electrónica directa, o bien captura electrónica simple y doble a estados repulsivos.

El caso particular de la colisión disociativa (disociación inducida por colisión) puede ser visto como un proceso de dos etapas, es decir, con un paso adicional a los señalados en las reacciones IV y V. En efecto, puede pensarse por ejemplo en el siguiente tipo de reacciones:



y también



- IV.2

en el primer caso (reacción VI) uno de los colisionantes es -- excitado con la suficiente energía para producir su disociación, mientras que en el segundo (reacción VII) la disociación ocurre por captura electrónica simple o doble. Las posibilidades no quedan agotadas y pueden existir otros mecanismos que conduzcan a la disociación <sup>(2)</sup> (p.ej. por polarización), pero las reacciones

presentadas son sólo una muestra de la cual se puede partir.

En una situación experimental se conoce con mayor o menor precisión el estado inicial de los colisionantes (miembro izquierdo de las reacciones anteriores) y los estados finales de los productos de esa colisión (miembro derecho de las mismas reacciones). Partiendo de esta información, se discuten los procesos que tienen lugar en el paso del estado inicial al final de los reactantes, y lo que se entiende por "colisión" a este nivel adquiere su completo significado, es decir, proporciona información sobre las características de cada uno de los sistemas que coliden, potenciales de interacción, productos intermedios y dinámica de la reacción principalmente.

No existe una teoría general que dé cuenta completamente de la manera como se lleva a cabo una colisión atómica o molecular, existen sin embargo tratamientos para casos particulares, que se apoyan en aproximaciones<sup>(3,4)</sup> y modelos<sup>(5)</sup> que en una mayor o menor medida logran describir acertadamente al proceso. Muy socorrido también es el uso de las curvas de potencial; en efecto, asociadas al estado inicial de los colisionantes se encuentran ciertas curvas de potencial (véase Cap.II) y a los estados finales otras, de este modo el paso de un estado a otro se visualiza como el tránsito de una curva potencial a otra. Con base en esto y con ayuda de los diagramas de Newton correspondientes, una primera descripción de la distribución angular y de velocidades de los productos de la disociación vía su sección eficaz, se hace accesible.

#### 4.2 Parámetros que Intervienen en la Distribución Angular.

Lo que específicamente se ha sugerido usando como proyectil al ión  $H_2^+$ <sup>(6)</sup>, puede extenderse al caso general y es: que un conocimiento más detallado de la distribución angular debe considerar 1). la distribución estadística de la separación internuclear en el ión incidente  $H_2^+$  (proyectil), 2). el exceso de energía del estado electrónico final como función de dicha separación nuclear y 3). la sección eficaz de excitación

al estado repulsivo final como función tanto del espaciamiento entre los núcleos como de su orientación respecto a la dirección de incidencia. Unido a esto puede agregarse el conocimiento del estado electrónico del blanco, ya que su función no siempre es la de servir de "pared" en la colisión, es decir, que no sufre cambio interno alguno, sino que participa activamente en el proceso, sobre todo cuando existe transferencia de carga. También es esencial el conocimiento de los estados finales en reacciones de transferencia de carga entre iones y especies neutras para conocer los detalles de la interacción entre esas clases de partículas (7).

#### 4.3 El Modelo de Demkov.

Ahora se introducirá un modelo, conocido como modelo de Demkov (5), que servirá como guía en el análisis posterior que sobre el proceso colisional se haga. De ninguna manera debe pensarse que este modelo sea aplicable en general, de hecho su alcance lo fijan las hipótesis que introduce, su virtud sin embargo, es que surge de ideas cualitativamente buenas y de ser uno de los primeros intentos por encontrar una fórmula para la probabilidad de transferencia de carga electrónica. El modelo es semiclásico en el sentido de que el movimiento de traslación relativo entre las moléculas que intervienen obedece a las leyes clásicas, pero el movimiento electrónico y ro-vibracional de cada una de ellas es descrito por la mecánica cuántica; es aplicable además en colisiones entre átomos o iones.

Presentaremos ahora el modelo de Demkov: Supóngase que se prepara experimentalmente a un haz de iones hidrogenoides ( $H_2^+$ ) con energía de pocos KeV, el haz es paralelo y no hay interacción entre iones vecinos y además todos ellos poseen la misma energía cinética  $E_i$ . El haz se hace incidir sobre un gas tenue o sólido muy delgado tal que valga la suposición de que los iones sólo chocan una vez. Se pondrá atención ahora en un evento particular. Por simplicidad se tratará con un potencial con simetría esférica y en donde  $R_0$  representa el radio

de interacción efectivo (recuérdese que un valor de  $R_0$  bien de finido ocurre solamente en las esferas infinitamente rígidas). En cada punto de la trayectoria el sistema se describe por una combinación lineal de  $\Psi_A$  y  $\Psi_B$ , y en la que  $\Psi_A$  representa a la función de onda del electrón para el átomo A y  $\Psi_B$  la correspondiente función de onda del electrón para el átomo B, siendo A y B los átomos involucrados en el proceso de transferencia. --  $\Psi = \Psi_A + \Psi_B$  representa al sistema total cuando la separación entre los colisionantes es infinita. Con esto, al calcular las probabilidades aparece una integral de intercambio  $S_{AB}$  que se hace cada vez más importante conforme se reduce el valor de R, la separación entre A y B. En otras palabras, la descripción del electrón activo, aquél que interviene en la transferencia al ser capturado o cedido, se hace vía el método de Combinación Lineal de Orbitales Atómicos; entonces, para cada valor de la separación R entre las partículas, las funciones moleculares se aproximan por la combinación lineal  $a\Psi_A + b\Psi_B$ . Los coeficientes  $a$  y  $b$  se encuentran al resolver el sistema de ecuaciones\*

$$(H_{AA} - \lambda)a + H_{AB}b = 0$$

- IV.3

Y

$$H_{BA}a + (H_{BB} - \lambda)b = 0$$

y determinan las probabilidades  $w_1 = |a|^2$  y  $w_2 = |b|^2$  de que el electrón se encuentre cerca del átomo A o bien del átomo B. -- Como ya se ha señalado en el Cap.II, una combinación lineal del tipo que se trata aquí es aplicable sólo si  $R \rightarrow \infty$ , pero debe recordarse que para el caso que se está tratando, R toma valores finitos y por lo tanto  $\Psi_A$  y  $\Psi_B$  son no-ortogonales para estos valores de R. En la deducción del sistema IV.3 se ha eliminado el término  $S_{AB}$ , lo cual indica que se han considerado -

---

\* Para la derivación de este sistema de ecuaciones véase el Cap.II. Ahí mismo se definen los símbolos empleados.

ortogonales a las funciones de onda para todo valor de  $R$ . De este modo la propiedad de ortogonalidad queda establecida, al anularse  $S_{AB}$ , como una suposición adicional.

Cuando  $\Delta$  definida como  $\Delta = H_{AA} - H_{BB}$ , es tal que  $H_{AB} = \Delta$  para un valor  $R_0$  que es mucho mayor que las dimensiones de los átomos, la integral  $H_{AB}$  es una exponencial decreciente por lo que el intervalo  $\delta R$  en el que se cumple  $|H_{AB}| = |\Delta|$  es del orden de  $1.5(2I)^{-1/2}$  (5) que es cercana a las dimensiones de los átomos, siendo  $I$  el potencial de ionización más bajo entre los sistemas que coliden. En este intervalo es donde ocurre el cambio de carácter de las funciones de onda moleculares, pasando de  $\psi_A$  y  $\psi_B$  que corresponden al electrón perteneciente al átomo A o B, a las combinaciones simétricas y antisimétricas  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_A \pm \psi_B)$  para  $R < R_0$ .

Al atravesar al potencial dispersor, el ión incidente pasa en dos ocasiones por  $R=R_0$ , por ello es posible dividir al intervalo temporal en i)  $R(t) > R_0$ , ii)  $R(t) \sim R_0$ , iii)  $R(t) < R_0$ , iv)  $R(t) \sim R_0$  y v)  $R(t) > R_0$ . Es obvio que existe simetría en i) y v), y ii) y iv) aunque esto es consecuencia de la isotropía que introduce el potencial esférico. En las regiones ii), iii) y iv) es donde se verifica el cambio de característica de las funciones de onda  $\psi$ , pasando de adiabáticas a no-adiabáticas\*. No es posible continuar en esta dirección y decir cómo se ven modificadas las funciones de onda, lo único cierto que puede concluirse es que existe una transferencia de energía entre el blanco y el proyectil. Existe un fenómeno clásico que es similar a dicho proceso de transferencia de energía, éste es el de resonancia entre dos osciladores armónico débilmente acoplados (9). En aquél caso existe una transferencia de energía entre un oscilador y otro y que oscila entre ellos a una razón que es proporcional a la fuerza de acoplamiento; en el caso --

---

\* Se dice que una colisión es adiabática cuando los electrones de los átomos o moléculas colisionantes ajustan su energía conforme las partículas se acercan (las funciones de onda asociadas se ajustan igualmente).



cuántico lo que oscila entre ambos estados es la amplitud de la onda y por lo tanto su probabilidad<sup>(9)</sup>, a una razón proporcional al elemento de matriz  $V_{AB} = \int \Psi_A^* V \Psi_B d\tau$  siendo  $V$  el potencial de interacción y  $\Psi_A$  y  $\Psi_B$  las funciones de onda de las moléculas A y B.

La diferencia entre las energías de amarre del electrón activo en los átomos (o moléculas) A y B,  $\Delta E_{am} = E_A - E_B$ , determina si el intercambio de carga es resonante ( $\Delta E_{am} = 0$ ) o no ( $\Delta E_{am} \neq 0$ ). El modelo de Demkov propuesto anteriormente es aplicable si dicha diferencia es pequeña y entonces se dice que hay un intercambio de carga casi resonante (Near Resonant Charge Exchange, NRCE). Un criterio de aplicación del NRCE en colisiones entre molécula-átomo ( $M^+ + A \rightarrow M + A^+ + \Delta I$ ) es  $0 < |\Delta I| < 5 \text{ eV}$ <sup>(10)</sup> \*.

Si se desea extender el modelo anterior al caso de moléculas contra átomos, surgen problemas importantes: primeramente porque al considerar un potencial esférico se toma en cuenta sólo su variación radial, sin embargo el fenómeno de captura electrónica no depende exclusivamente de ello sino también de la orientación relativa entre los colisionantes y de otros parámetros internos de la pareja molecular original<sup>(10)</sup>, como se puede apreciar en la siguiente figura

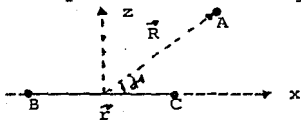


Fig. IV.15 Parámetros internos que intervienen en la interacción de intercambio  $h(r, R, \theta)$  entre una molécula B-C y un átomo A.

Lo anterior no obsta, sin embargo, para considerar al modelo de Demkov como una buena aproximación y tomarlo como punto de partida de posteriores proposiciones.

\* Este criterio de validez de la NRCE es particularmente importante cuando se consideran disociaciones del  $H_2^+$  por transiciones del tipo F-C, desde el estado base  $1s\sigma$  al repulsivo  $2p\sigma_u$ , y para una separación internuclear de aproximadamente 1.5 Å que corresponde a uno de los puntos clásicos de retorno del tercer nivel vibracional, que es el estadísticamente más poblado.

A fin de interpretar los resultados experimentales de colisiones disociativas, se establecen ciertas suposiciones adicionales que, dado su amplio margen de aplicación, pueden considerarse de carácter general. Introducidas originalmente<sup>(2)</sup> para el proyectil  $H_2^+$  y dado que es este ión con el que se trata en el presente trabajo, se indican a continuación dichas su posiciones y sus justificaciones, al hacerlo así no se pierde la generalidad referida anteriormente:

- a) Tiempos de interacción típicos son del orden de  $10^{-15}$  s, - que son respectivamente 1 y 3 ordenes de magnitud menores que los vibracionales y rotacionales (véase ejemplos en el Cap.I). Debido a esto el proceso de captura es rápido comparado con los periodos vibracionales y rotacionales, pudiéndose suponer que se verifica para valores de separación internuclear, orientación del eje internuclear y esta dos vibracionales y rotacionales, fijos. Estas suposiciones refuerzan el procedimiento de pasar de una curva potencial a otra a través de líneas rectas verticales (principio de Franck-Condon).
- b) Las energías de disociación son muy grandes comparadas con las rotacionales. Las primeras proporcionan la energía cinética de los productos a lo largo del eje interprotónico, la segunda las componentes de la velocidad perpendicular - al mismo\*. Si sólo predomina la energía de disociación, en tonces es válido suponer que los productos se disocian a - lo largo de la línea que une a los núcleos originales.
- c) Ya que experimentalmente los proyectiles que forman al haz incidente no se preparan con una orientación particular, se supondrá que ésta es igualmente probable en todas direcciones.
- d) Las energías cinéticas incidentes típicas son de 1 a 5 KeV y las de disociación del orden de pocos electrón volts, expresadas en términos de velocidad las primeras son del orden de  $10^6$  m/s y las segundas del orden de  $10^4$  m/s, de modo que las velocidades de disociación son pequeñas compara

\* Más exactamente, la energía cinética de los productos proviene del exceso de energía por encima del límite de disociación del  $H_2^+$ , tal como se explica en la nota de la pag. 74 de esta tesis. Sólo por economía de escritura se seguirá refiriendo a esta energía como de disociación.

das con las incidentes.

- e) El centro de masa del ión incidente  $H_2^+$  no sufre desviación apreciable durante el proceso colisional.

Las suposiciones enunciadas, junto con el modelo de De m k o v, hacen surgir una interrogante respecto al significado que tiene en este punto el término "colisión entre partículas" (átomos y moléculas), y aquél presentado en el Cap.III. - Efectivamente, los procesos en ambos casos son distintos<sup>(2)</sup>. En aquél las partículas son dispersadas atribuyéndose ésto a fuerzas de atracción o repulsión entre ellas, similar al caso de choque entre esferas duras. En el caso de una colisión disociativa, no se verifica una dispersión propiamente dicha y los espectros que se obtienen tanto angulares como de velocidades dependen de características internas, como ya se ha indicado. Aún así, la terminología empleada sigue siendo la misma y esto es aceptable siempre y cuando se esté consciente del tipo de proceso que se estudia y por lo tanto no exista confusión.

Mención aparte merece la suposición c). Así establecida - no es posible sacar provecho de ella ya que trata más bien sobre la ignorancia más que del conocimiento que se tenga de las condiciones iniciales del proyectil. Pero esta situación no puede dejarse así, máxime cuando se sabe<sup>(11)</sup> que las secciones eficaces son función tanto de la separación protón-protón como de su orientación relativa a la dirección del haz.

#### 4.4 Estudio de los Fragmentos Producidos en Colisiones del Ión $H_2^+$ Sobre Distintos Blancos.

Varios han sido los trabajos tanto teóricos como experimentales en los cuales se ha estudiado al ión  $H_2^+$ . Un trabajo que ha llegado a convertirse en clásico es el realizado por McClure<sup>(6)</sup> en 1965, en él el autor investigó colisiones con este ión como proyectil sobre blancos de  $H_2$  y en el intervalo de energías incidentes de 5 a 80 KeV. Se estudiaron las distribuciones angulares de los fragmentos  $H^0$  y  $H^+$  liberados en el proceso encon--

trandose diferencias significativas para la sección eficaz en cada caso. Las figuras IV.2 y 3 muestran lo anterior para dos valores de la energía incidente.

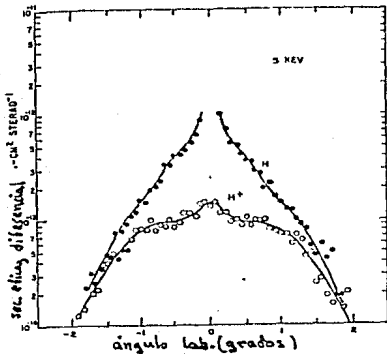


Fig. IV.2 Sección eficaz diferencial para la producción de  $H^+$  y  $H^0$  en colisiones de  $H_2^+$  sobre  $H_2$ . La energía incidente fue de 5 KeV.

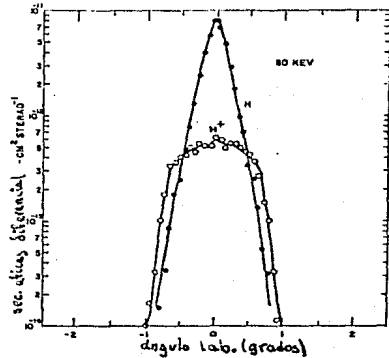


Fig. IV.3 Similar a la Fig. IV.2 pero con 80 KeV de energía incidente.

Se observan inmediatamente, como hechos notables, que el máximo de la sección diferencial a  $0^\circ$  lab, es un orden de magnitud mayor para los átomos de  $H^0$  que para los protones  $H^+$ , y que el ancho de la distribución para  $H^0$  está por encima del correspondiente para  $H^+$  a energías bajas, existiendo traslape y posterior inversión conforme se aumenta la energía cinética del proyectil. Los datos se discuten en términos de los cálculos de Peek<sup>(3,4)</sup>, quien usa la primera aproximación de Born, y propone como canales de reacción disociativas



Supone que la reacción IV.4.a domina la producción de  $H^+$  para energías bajas, IV.4.b la producción del mismo fragmento para energías altas, y la reacción IV.4.c la producción de  $H^0$  en

el intervalo de 5 a 80 KeV. Estas suposiciones se ven fundamentadas por las curvas experimentales de la sección eficaz de disociación que aparecen a continuación en la figura IV.3.a, en ella se observa que la sección eficaz correspondiente a la reacción IV.4.a (denotada por  $\sigma_1$ ) se encuentra por encima de  $2\sigma_2$ , que representa a la sección eficaz de disociación para la reacción IV.4.b, para valores menores de 30 KeV de energía colisional; y con un máximo aproximadamente en 8 KeV. La situación se invierte para energías mayores de 30 KeV en donde el valor de la sección eficaz  $2\sigma_2$  es mayor que  $\sigma_1$ , lo cual indica un predomnio en la producción de  $H^+$  para estos valores de energía incidente. Finalmente  $2\sigma_3$  es la sección eficaz de disociación para la producción de átomos de hidrógeno que se asocia a la reacción IV.4.c, y la cual contribuye en mayor medida que la reacción IV.4.a en la generación de ese fragmento.

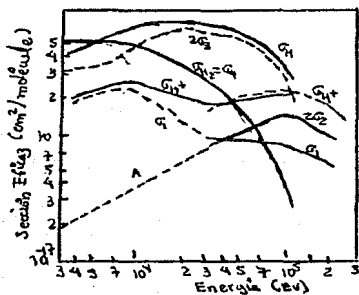


Fig.IV.3.a Sección eficaz de disociación para las ecuaciones IV.4.a,b y c.  $\sigma_1$ ,  $2\sigma_2$  y  $2\sigma_3$  representan las secciones de disociación de las mismas ecuaciones. La línea punteada A es una extrapolación de  $2\sigma_2$  para bajas energías (< 30 KeV) y a partir de la cual se encuentra la forma de  $\sigma_1$  para ese intervalo de energías.  $\sigma_{H^+}$  y  $\sigma_H$  denotan a la sección eficaz para la producción de los fragmentos  $H^+$  y H, y dadas por  $\sigma_{H^+} = \sigma_1 + 2\sigma_2$  y  $\sigma_H = \sigma_1 + 2\sigma_3$ .

Si en las gráficas IV.2 y 3 se multiplica el ángulo de dispersión  $\theta$  por la velocidad del haz incidente  $v_0^*$ , se encuentra la distribución de las velocidades transversales de disociación. Estas aparecen graficadas a continuación para todo el intervalo de energías colisionales de 5 a 80 KeV.

\* En realidad la componente transversal de la velocidad de disociación es  $v_T = v \tan \theta$ , pero ya que  $v_T \ll v_0$  entonces son válidas las aproximaciones  $\sin \theta \approx \theta$  y  $\cos \theta \approx 1$  por lo que  $v_T \approx \theta v_0$ .

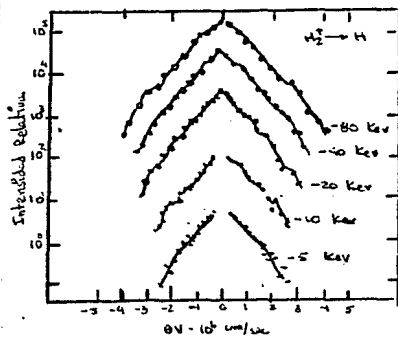


Fig. IV.4 Distribución de la velocidad transversal de disociación de los fragmentos  $H^{\circ}$  liberados.

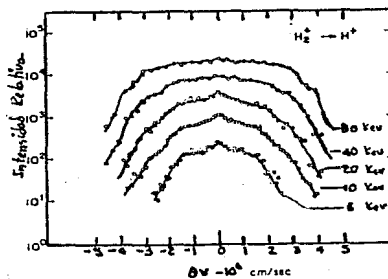


Fig. IV.5 Distribución de velocidades transversales de los protones producidos en colisiones  $H_2^+ \rightarrow H_2^+$ .

El análisis se hace ahora con ayuda de las curvas de potencial que aparecen en la página 43. LAS discusiones que se hagan en el futuro lo serán siempre en términos de estas curvas y se referirán como curvas CP.

Se parte originalmente de la curva potencial correspondiente al ión  $H_2^+$  en su estado base y denotado por  $1s\sigma_g$ , el problema es decidir qué punto de esa curva describe al estado del ión y tomarlo como punto de partida. Para ello es necesario conocer la distribución estadística de las separaciones nucleares  $R$  y de la población de los 19 estados vibracionales que contiene el ión hidrogenoide.

La distribución de los espaciamientos nucleares, anterior a la colisión, está dada por:

$$\frac{dP}{dR} = \sum_{v=0}^{18} f_v |\chi_v(R)|^2 \quad - \text{IV.5}$$

en la que  $\chi_v(R)$  es la función de onda normalizada del  $v$ -ésimo estado vibracional y  $f_v$  la probabilidad de ocupación de ese nivel. McClure usa como estado vibracional más probable  $v=3$ , pero de acuerdo con Jaecks<sup>(12)</sup> de donde se ha tomado la fig. IV.6- el valor más probable es  $v=2$  y es éste el valor que se usará en

la presente discusión. La diferencia energética entre los estados  $v=2$  y  $v=3$  es de sólo 0.240539 ev (véase Tabla I, Cap.II con  $J=0$ ) y no es determinante en los resultados. Para este valor de  $v=2$  y de acuerdo con las curvas CP, los valores de la separación internuclear en los puntos clásicos de retorno corresponden a 0.75 Å y 1.55 Å. Multiplicando  $dP/dR$  por  $\bar{\sigma}(R)$  (graficadas ambas en IV.7) que es la sección eficaz promediada para valores arbitrarios de la orientación internuclear  $\phi$  y que surge de suponer que la disociación es isotrópica, se encuentra una función que mide la contribución relativa de los distintos valores de  $R$  a la disociación. Se observa que esta función tiene máximos aproximadamente en 0.8 Å y 1.5 Å, y estos valores coinciden con los señalados anteriormente para los puntos de retorno clásicos en el tercer nivel vibracional, de esta manera queda justificado el uso de  $v=2$  como el estado vibracional más probable del  $H_2^+$  en su estado base.

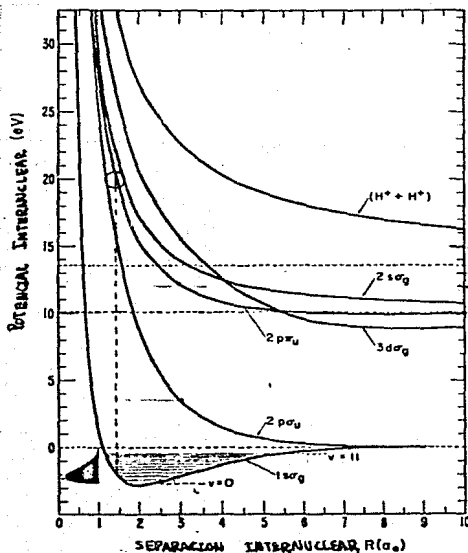


Fig.IV.6 Distribución estadística de los estados vibracionales del  $H_2^+(1\sigma_g)$ . La pequeña curva en el lado inferior izquierdo muestra un máximo en  $v=2$ , el tercer nivel vibracional.

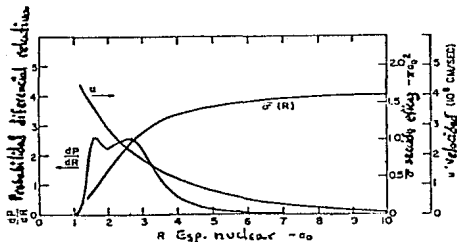


Fig. IV.7  $dP/dR$  es la probabilidad diferencial de un espaciamento  $R$  del  $H_2^+$  antes de la colisión.  $\bar{\sigma}(R)$  es la sección eficaz teórica promediada para una orientación azarosa del eje internuclear.  $u$  es la velocidad de disociación obtenida a partir de la fórmula  $[V(R)/M]^{1/2}=u$ .

Para la producción de protones -regresando nuevamente al trabajo de McClure-, se observa en las curvas CP que el estado  $4p\sigma_u$  se disocia en  $2H^+$ . Empleando transiciones F-C a partir del  $1s\sigma_g$  hacia el  $4p\sigma_u$  McClure señala una energía de disociación de  $\sim 8.76$  ev que corresponde a una velocidad de  $3.1 \times 10^4$  m/s\*. Esta velocidad coincide con la que se observa en la meseta de la curva que aparece en la Fig. IV.5 para 80 KeV de energía incidente. Del mismo modo una transición F-C al estado  $2p\sigma_u$  libera  $\sim 8.6$  ev correspondiendo a  $1.99 \times 10^4$  m/s de velocidad de disociación, este valor se observa aproximadamente en la meseta de 20 KeV de la misma figura IV.5. Aplicando la misma fórmula que aparece en la nota anterior y considerando los estados  $2p\pi_u$  y  $2s\sigma_g$  - (este último no sugerido por McClure) del  $H_2^+$ , se calculan velocidades de disociación ( $1.48 \times 10^4$  m/s y  $2.04 \times 10^4$  m/s respectivamente) que son ligeramente distintas a las obtenidas suponiendo transiciones hacia el estado  $2p\sigma_u$ .

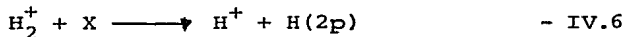
Los cálculos anteriores inducen a las siguientes conclusiones: para grandes valores de energía incidente usados en este experimento, los protones liberados son descritos por la reacción IV.4.b, y en este caso, un máximo relativo en las velocidades

\* Esta velocidad se calcula a partir de la expresión  $v=(V(R)/M)^{1/2}$  en donde  $M$  es la masa del protón y  $V(R)$  la diferencia entre la energía potencial de la curva  $4p\sigma_u$  en el punto con  $R=1.55$  A y la energía del mismo estado cuando  $R \rightarrow \infty$ . En general  $V(R)=V(R_0)-V(\infty)$  para cualquier curva potencial con un valor de separación internuclear inicial  $R_0$ .



des transversales coincide con el valor obtenido al suponer transiciones F-C desde el tercer nivel vibracional del  $H_2^+$  en su estado base hacia el repulsivo  $4p\sigma_u$ . Si la energía incidente es menor (p.e. 20 KeV), entonces es más conveniente suponer transiciones F-C, con  $R \sim 1.6 \text{ \AA}$ , hacia el estado no ligado  $2p\sigma_u$ , pues en este caso las energías liberadas en la disociación son menores y eso coincide con los valores observados en las distribuciones de velocidad, sin embargo es posible proponer también, ya que los cálculos así lo permiten, transiciones hacia los estados  $2p\pi_u$  y  $2s\sigma_g$ , aunque éstos tienen como uno de sus productos de disociación a un átomo de hidrógeno en el estado 2l. En particular, el átomo de hidrógeno en el estado 2p decae hacia su estado base 1s emitiendo un fotón en el ultravioleta (radiación Lyman  $\alpha$ ), y algunos experimentos, como se verá más adelante, hacen uso de este hecho importante.

Es posible tener más información del proceso colisional y del mecanismo de disociación analizando el estado final del átomo de hidrógeno. Con esta idea, Lotz et al.<sup>(13)</sup> estudian la producción de protones que tiene lugar en el proceso de excitación



siendo X hidrógeno ( $H_2$ ), Argón (Ar) o Helio (He) y con  $H_2^+$  a energías incidentes de 10 KeV. La determinación del estado electrónico del átomo de hidrógeno la hacen por medio de la detección de radiación Ly $\alpha$  que resulta de la transición  $H(2p) \rightarrow H(1s)$ , y del empleo de un método de coincidencia en la detección de los fragmentos liberados.

La siguiente figura, IV.8 muestra la sección diferencial encontrada en su experimento para los distintos blancos, y la figura IV.9 la distribución de velocidades con Ar como blanco y para diferentes ángulos  $\theta$  en el laboratorio.

Puesto que Lotz emplea en la detección un método de coincidencia, considera que sus medidas se realizan en el plano xz, - por lo que la velocidad en el CM se descompone en  $v_x$ ,  $v_y$  y  $v_z$ ,

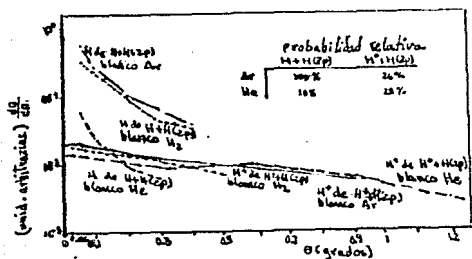


Fig. IV.8. Distribución angular de H y H<sup>+</sup> como resultado de la reacción IV.6 y de H+H(2p) a 10 KeV de energía incidente y sobre blancos de Ar, He y H<sub>2</sub>.

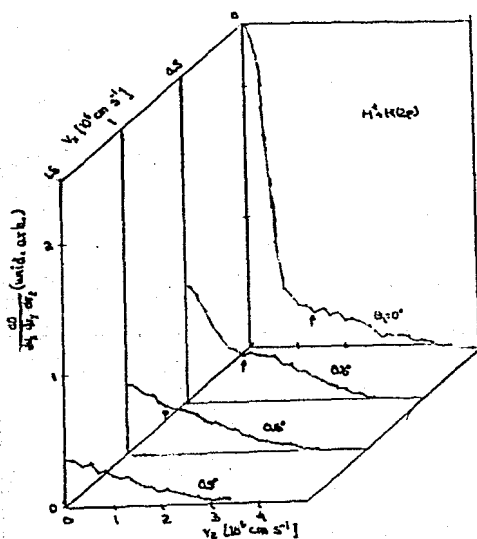


Fig. IV.9. Distribución de velocidades de los fragmentos H+H(2p) con Ar como blanco y 10 KeV de energía colisional. El vector  $\vec{v}$  velocidad  $\vec{v}$  cuyas componentes nulas son  $v_x$  y  $v_y$  es el vector velocidad de un fragmento en el sistema CM.

siendo  $v_y=0$ . Las flechas que aparecen en la Fig. IV.9 indican el comienzo de una meseta en la dirección de  $v_z$  mayores. Para  $\theta=0.9^\circ$  no existe esa indicación debido a que la velocidad mínima detectada es mayor que la característica para la meseta en ese punto (la velocidad mínima que puede detectarse es haciendo  $v_z=0$  en la expresión  $v = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2}$ ).

El cálculo de la energía liberada en el sistema CM se obtiene a partir de la expresión para la energía cinética  $\xi = \frac{1}{2}(2mv)^2 = m(v_x^2 + v_y^2)$ , con m la masa del protón. De esta forma es posible calcular la distribución de energía de ambos fragmentos  $H^+$  y  $H^0$  siendo ésta la que aparece en la Fig.IV.10.

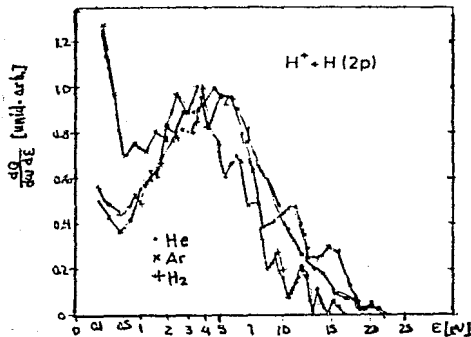


Fig.IV.10 Distribución de energía del fragmento  $H^+$  liberado en colisiones sobre He, Ar y  $H_2$  a 10 KeV de energía incidente. Los protones se producen vía la reacción  $H_2^+ + X \rightarrow H^+ + H(2p)$ ,  $\xi$  es la energía cinética de los resultantes  $H^+$  y  $H^0$  y  $d^2w$  el elemento de ángulo sólido en el sistema CM.

De esta última figura, los valores de la energía  $\xi$  más probable se encuentran a 3.4 eV para el  $H_2$ , 3.8 eV para Ar y 4.2 eV para He, existiendo un incremento notable de la distribución para  $\xi < 0.5$  eV. Remitiéndose nuevamente a las curvas CP, se encuentra que estos valores de la energía corresponden (considerando solamente a los tres primeros niveles vibracionales del  $H_2^+$ ,  $1s\sigma_g$ ) a transiciones F-C hacia los estados  $2p\pi_u$  y  $2s\sigma_g^*$  que son los mismos estados involucrados en el trabajo de McClure. Lo anterior no significa que los otros estados que tienen como productos finales  $H^+$  y  $H(2p)$  que son el  $3d\sigma_g$ ,  $3d\pi_g$  y  $4f\sigma_u$ , no contribuyan a la sección eficaz, sino que su participación es menos probable que la del  $2p\sigma_u$ .

\* Al igual que McClure, Lotz et al no consideran a este estado electrónico, aunque en el caso de Lotz se justifica porque tanto el  $2s\sigma_g$  como el  $3p\sigma_g$  se disocian en  $H^+ + H(2s)$ , en tanto que los estados  $2p\pi_u$ ,  $3d\sigma_g$ ,  $3d\pi_g$  y  $4f\sigma_u$  lo hacen en  $H^+ + H(2p)$ , que conducen a la radiación Lyman  $\alpha$   $g(13)$ .

El máximo que aparece para  $\xi < 0.5$  ev en la Fig.IV.10 puede interpretarse como debido a transiciones hacia los estados  $2p\pi_u$  y  $3d\sigma_g$ , pero para separaciones internucleares del ión  $H_2^+$  de -- aproximadamente  $2.2 \text{ \AA}$  y  $2.6 \text{ \AA}$  respectivamente, que corresponden a puntos de retorno de niveles vibracionales grandes, 7 y 10 - exactamente.

Uno de los puntos esenciales, señalado anteriormente por McClure <sup>(6)</sup>, es que en el momento de la excitación, la repulsión entre los núcleos depende de su separación nuclear  $R$  y esto determina en consecuencia la magnitud de la velocidad de disociación; de igual forma la orientación relativa  $\theta$  entre el eje internuclear y la dirección del haz incidente determina el valor de la componente transversal de la velocidad de disociación, y ésta a su vez la forma de la distribución angular. Por ello, el análisis de las distribuciones momental y angular de los -- fragmentos de disociación permiten encontrar la dependencia de la sección eficaz respecto a  $R$  y  $\theta$ . Una de las investigaciones encaminadas en esta dirección es reportada por Gibson et al <sup>(14)</sup>. Consiste en enviar iones  $H_2^+$  con 10 KeV de energía incidente sobre  $H_2$  y He como blancos, y encontrar los espectros de velocidades y distribución angular, de los protones producidos. La distribución angular concuerda con la encontrada por McClure <sup>(6)</sup> y no se repite aquí, pero la distribución de velocidades de  $H^+$  a  $\theta=0^\circ$  laboratorio sí se indica en la siguiente figura IV.11.

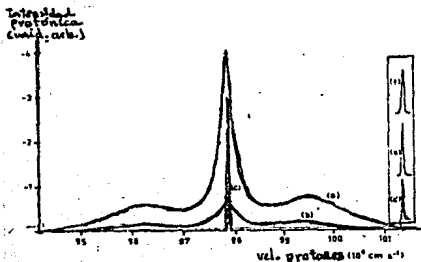


Fig.IV.11 Curva experimental (a) obtenida al incidir  $H_2^+$  sobre  $H_2$  con 10 KeV de energía.

Se nota en esta figura que una gran porción de los protones liberados lo hacen con velocidades cercanas a  $0.98 \times 10^4$  m/s, y es to significa tener energías cinéticas de 0.44 ev. Si se supone que los fragmentos en una colisión se liberan cada uno con la mitad de la energía de disociación<sup>(2)</sup>, entonces el exceso de energía para este proceso es de 0.88 ev. No es posible (a partir de las curvas CP) encontrar curvas de potencial del  $H_2^+$  que indiquen disociación en  $H^+$  y que tengan un exceso de energía de esta magnitud y con niveles vibracionales del  $H_2^+$  menores o iguales - que  $v=3$ . Es posible sin embargo, considerar una excitación directa hacia el continuo del estado  $1s\sigma_g$  partiendo del nivel vibracional  $v=8$  con  $J=2$  (véase Tabla I, Cap.II), o bien una transición vertical F-C desde este mismo nivel vibracional hacia el  $2p\pi_u$  o al  $2p\sigma_u$ .

El resultado anterior sugiere, en concordancia con McClure, que las excitaciones al estado  $2p\sigma_u$  son predominantes en la producción de protones, y además que a  $0^\circ$  lab las transiciones F-C originadas con separaciones internucleares R grandes, también - contribuyen a la sección. En el trabajo de McClure se desprecian las contribuciones con R grandes como puede observarse en el mínimo que aparece en la Fig.IV.7.

Si bien la mayoría de los experimentos tratados anteriormente han sido con energías incidentes de 10 KeV, existen estudios en los cuales el intervalo de energías colisionales se extiende hacia valores mayores o menores que éste. La justificación de - hacerlos con ese valor particular tiene su origen en que los cálculos teóricos, realizados por Peek y Green<sup>(3,4)</sup>, fueron hechos para 10 KeV y no existen otros cálculos para valores distintos de la energía ni para colisiones de iones sobre moléculas, por - lo que a falta de ellos se extiende la validez de las predicciones a las nuevas situaciones experimentales. No es sorprendente entonces que cambiando las energías de incidencia sobresalgan - ciertos aspectos del proceso colisional, que en otras circunstancias quedarían enmascarados en las expresiones de la sección eficaz por otros de mayor relevancia. Así por ejemplo, trabajando

en el intervalo de 3 a 10 KeV de energía incidente de un haz de  $H_2^+$  sobre gases raros y  $H_2$ , Gibson et al<sup>(15)</sup> sugieren una excitación simultánea tanto del proyectil como del blanco formando un complejo. También sobre esta línea pero para un blanco de He y con energías de 0.5, 1.0, 2.0 y 3.0 KeV, Alvarez et al<sup>(11)</sup> estudian la sección eficaz diferencial para la producción de  $H^0$  y  $H^+$ . En este último trabajo se incluye el estado repulsivo  $1\sigma_u$  del  $H_2^+$  que es alcanzado por una excitación directa  $[H_2^+(1s\sigma_g) + He(1s^2) \rightarrow H_2^+(1s\sigma_u) + He(1s^2)]$ , desgraciadamente la curva potencial de este estado no aparece en las curvas CP aunque se ha esbozado su comportamiento en la Fig.3 del Cap.II. La distribución angular encontrada por estos autores para la producción de protones se muestra en la Fig.IV.12 en la que se indica a qué valor de energía incidente corresponde cada curva. Si estas mismas curvas se grafican en términos de las variables reducidas\*  $\frac{1}{E_{inc}} \frac{d\sigma}{d\omega}$  y  $E_{inc}\theta^2$ , entonces aparecen en la forma mostrada en la Fig.IV.13.

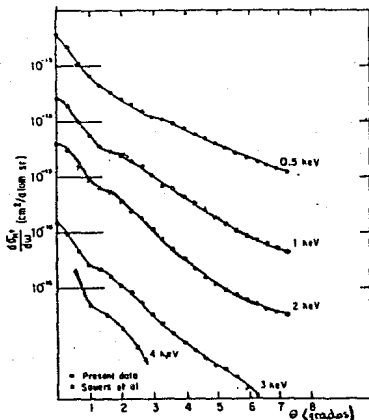


Fig.IV.12 Distribución angular para la producción de protones en  $H_2^+$  sobre He. Cada división vertical representa un orden de magnitud

\* Ver apéndice A

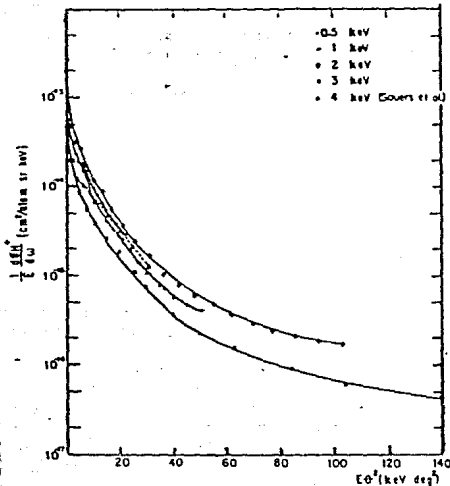
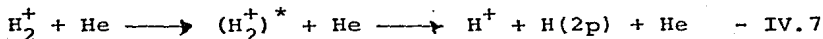


Fig. IV.13 Los datos de la Fig. IV.12 se grafican en términos de las variables reducidas  $1/E_{inc} d\sigma/d\omega$  y  $E_{inc} \theta^2$  siendo  $E_{inc}$  la energía del proyectil y  $\theta$  el ángulo medido en el laboratorio.

Quando las curvas IV.13 se normalizan presentan un comportamiento uniforme, por ello se concluye que la dependencia de la sección eficaz  $\sigma_{H^+}$  con  $R$  y  $\theta_{lab}$  no cambia en todo el intervalo de 0.5 a 3 KeV de energía colisional.

Los intentos por encontrar el canal dominante para la producción de protones en colisiones disociativas del  $H_2^+$  no se han agotado, y los presentados hasta ahora son sólo la muestra de que es ésta una fuente de investigación actual. Artículos más recientes se deben a Jaecks<sup>(12)</sup>, Brenton<sup>(23)</sup>

En el primero de ellos se estudia el alineamiento electrónico en excitaciones del  $H_2^+$  al colidir este ión sobre átomos de He a 3.22 KeV de energía inicial. Es posible determinar el alineamiento gracias a un sistema que detecta en coincidencia a los fragmentos  $H^+$  y  $H^0(2p)$  (este último por medio de la radiación Ly $\alpha$  liberada), que resultan del proceso



El resultado importante, además de concordar con lo sugerido en experimentos previos en cuanto a que los canales de disociación predominantes son el  $2p\sigma_u$  y el  $2p\pi_u$ , es que muestra que la --

orientación más favorable para la transición hacia el estado  $2p\pi_u$  es aquella en que el eje internuclear es perpendicular a la dirección del haz, mientras que para las transiciones hacia el estado  $2p\sigma_u$  lo son aquellas orientaciones paralelas respecto al mismo.

El segundo de los trabajos referidos -Brenton(23)- es particularmente importante porque del análisis de los protones liberados en la disociación del  $H_2^+$ , obtiene una distribución de la población de los niveles vibracionales del proyectil cuando éste es formado por distintos precursores en la cámara de ionización. De este modo muestra la dependencia de una característica interna del ión, como lo es la población de sus estados vibracionales, en función del elemento del cual es generado. Las diferencias en sus espectros para los distintos precursores empleados se atribuyen precisamente a las diferencias en las poblaciones vibracionales en el ión  $H_2^+$  formado. Estas diferencias son pequeñas con respecto al espectro obtenido cuando el precursor es  $H_2$  para  $v \leq 12$ , pero se ven modificadas por un factor de 0.8 a 3 para niveles vibracionales mayores. En otras palabras, si originalmente alrededor del 90% de la población de los niveles vibracionales están comprendidos entre  $v=0$  y  $v=6$ , y sólo 2% corresponden a  $v \geq 11$ , entonces el uso de distintos precursores para la formación de  $H_2^+$  modifica esos porcentajes disminuyendo a un 80% para  $0 \leq v \leq 6$  e incrementándose por un factor de 3 para aquellos estados vibracionales  $v \geq 11$ . (23)

Todo el análisis realizado por Brenton se sustenta suponiendo que la disociación del  $H_2^+$  se realiza a través del estado  $2p\sigma_u$  lo cual justifica apoyándose en los resultados previos de Von Busch & Dunn (25) los cuales afirman que este estado es preferencial con respecto a su más cercano competidor, el  $2p\pi_u$ , por un factor de casi 5 (14% para el  $2p\pi_u$  y 75% para el  $2p\sigma_u$ ). El hecho de que sus resultados teóricos, basados en la suposición de transiciones hacia el estado  $2p\sigma_u$ , concuerden con los experimentales, no hace más que apoyar a dicha suposición, y esto a su vez refuerza aún más las conclusiones obtenidas en los trabajos



presentados anteriormente en el sentido de considerar al estado repulsivo  $2p\sigma_u$  como aquél predominante en la generación de protones por disociación del ión  $H_2^+$ .

Resumiendo, aunque en los distintos experimentos presentados se sugieren varios canales que conducen a la obtención de protones, un punto en el que coinciden la mayoría de los autores es en la participación de los estados  $2p\sigma_u$  y  $2p\pi_u$  como estos dos principales. La participación del primero de ellos ya ha sido señalada teóricamente en los cálculos de Peek, y la del segundo se ha manifestado cada vez más en los experimentos realizados. Igualmente, se ha indicado la dependencia de la sección eficaz de disociación tanto con la separación protón-protón  $R$ , así como con la orientación  $\theta$  relativa entre dicho eje internuclear y la dirección original del haz. También, se ha visto que un análisis más completo del proceso colisional debe incluir a las características del blanco, tales como sus potenciales de ionización.

0

Otros fragmentos liberados en las colisiones del  $H_2^+$  son los neutros  $H^0$  y los iones negativos. También es posible la formación de moléculas estables de  $H_2$  y, al menos teóricamente, de iones  $H_2^-$ . En el primer caso se espera que las moléculas  $H_2$  puedan distinguirse de los átomos  $H^0$  en el proceso de la detección.

Nuevamente se referirá al trabajo de McClure citado con anterioridad pero ahora fijando la atención en el análisis de las distribuciones que obtiene para el fragmento  $H^0$ . Las mismas curvas IV.2 y 3 pueden tomarse como referencia y la reacción IV.4 la que describe a la producción de éstos átomos. Es claro en esas curvas que la producción de  $H^0$  domina a la generación de protones en todo el intervalo de energías incidentes en las que se trabaja. Se omiten los datos a  $0^\circ$  y bajas energías incidentes debido a la interferencia que en la detección ocasionan a ese ángulo las moléculas de  $H_2$  formadas. A energías mayores la sección eficaz para la producción de  $H_2$  es comparativamente menor (véase Fig.IV.14) por lo que dicha interferencia no se presenta.

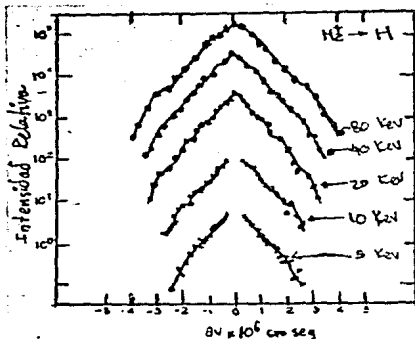


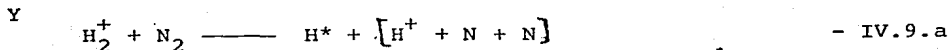
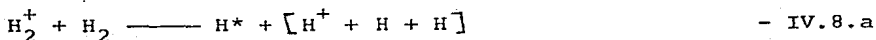
Fig. IV.14 Distribución de la componente transversal de la velocidad de disociación de los fragmentos  $H^\circ$  liberados. Cada curva ha sido multiplicada por un factor constante a fin de evitar traslapes.

Por otra parte la distribución de velocidades transversales que presentan los  $H^\circ$  dispersados se obtiene de manera análoga a la de los protones y se presenta en la Fig. IV.14. En ella se observa inmediatamente la ausencia de una estructura significativa por lo que el máximo valor de la intensidad se encuentra a velocidades transversales pequeñas y decrece exponencialmente conforme se consideran valores mayores de la velocidad.

McClure sugiere el valor de  $v_{\theta} = 0.88 \times 10^4$  m/s como el representativo de la velocidad transversal media de acuerdo con las distribuciones mostradas anteriormente. Realizando una transición del tipo F-C desde el tercer nivel vibracional del  $H_2^+$  y con una separación internuclear de  $R = 1.55 \text{ \AA}$  (la justificación para tomar estos valores de  $v$  y  $R$  se han dado anteriormente en la página 72 de esta tesis), hacia el estado  $b^3 \Sigma_u^+$  del  $H_2$  con una energía de 5.3 ev. Este estado es repulsivo disociándose en  $2H^\circ$  con un exceso de energía de los átomos de hidrógeno de 0.8 ev y que conduce a un valor de la velocidad, de acuerdo con lo señalado en la nota de la página 74, de  $0.93 \times 10^4$  m/s para cada átomo de  $H^\circ$ . Este valor es, según McClure, el valor medio de la velocidad transversal representada por la distribución estrecha cercana a  $v_{\theta} = 0$  en la gráfica IV.14. De lo anterior se concluye que el estado  $b^3 \Sigma_u^+$  es fuertemente preferido por aquellos iones del  $H_2^+$  cuya separación internuclear es  $R = 1.55 \text{ \AA}$  y que se encuentran alineados en la dirección del haz por estar el máximo de su velocidad transversal cercana a 0.

Aún cuando no es posible conocer experimentalmente el estado electrónico de los átomos de hidrógeno, es posible sin embargo tener información de ello por medio de la radiación electromagnética que se genera al decaer estos átomos hacia su estado base. Tal es la situación de la radiación Lyman  $\alpha$  que surge del decaimiento  $H(2p) \rightarrow H(1s)$ . Para poder registrar este tipo de radiación debe considerarse el tiempo de vida del estado  $H(2p)$ . Valores típicos de la longitud de la cámara de colisión son del orden de 1 cm, y si se consideran energías cinéticas del orden de 10 KeV, entonces el tiempo que tarda una partícula en atravesar a la cámara de colisión es  $\sim 10^{-8}$  seg, que está por encima del tiempo de vida del  $H(2p)$  que es de  $1.6 \times 10^{-9}$  seg y por lo tanto es posible su desexcitación dentro de la región de colisión (13).

Algunas de las reacciones que conducen a la formación de  $H^{\circ}$  excitado que posteriormente se desexcita con radiación  $Ly\alpha$ , son sugeridas por Van Zyl (17) para el caso del  $H_2^+$  y  $D_2^+$  sobre blancos moleculares  $H_2$  y  $N_2$ , y con energías colisionales de 1 a 25 KeV



Estas ecuaciones se han escrito preservando el orden de los participantes y en las que  $H^*$  representa al átomo de hidrógeno que producirá al fotón  $Ly\alpha$ . La radiación producida es observada a  $90^\circ$  de la dirección del haz incidente por lo que las secciones presentadas son secciones totales solamente si se supone isotropía en el proceso.

Las curvas encontradas en este experimento para el caso del  $H_2^+$  sobre  $H_2$  se muestra en la figura IV.15. Ella, y la que apa-

rece con los datos para el caso en que se tiene como blanco  $D_2$ , tiene contribuciones de las reacciones descritas por las ecuaciones IV.8.a,b,c y d, y la falta de una estructura relevante no permite a los autores sugerir un mecanismo para su formación. A pesar de ello un punto importante, representado por las ecuaciones IV.8.c y d señaladas, es la participación activa del blanco en la generación de la radiación Ly  $\alpha$  .

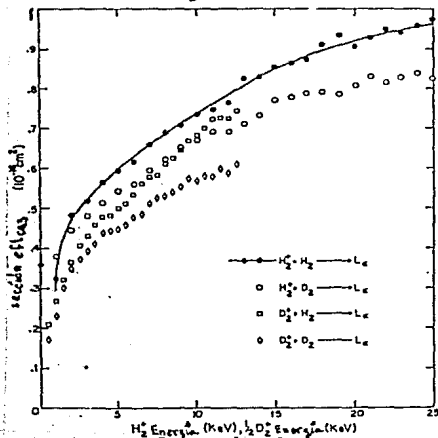
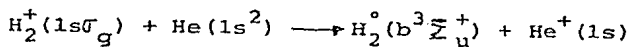


Fig.IV.15 Sección eficaz total obtenida en colisiones de  $H_2^+$  y  $D_2^+$  sobre  $H_2$  y  $D_2$ , produciéndose radiación Ly  $\alpha$  .

La producción de  $H^0$  puede interpretarse también como un proceso de intercambio de carga. En esta dirección Alvarez et al (11) encuentran la sección diferencial para la producción de  $H^0$  en colisiones de  $H_2^+$  sobre He a energías de 0.5, 1.0, 2.0 y 3.0 KeV, interpretando sus resultados a través de transiciones del estado  $1s\sigma_g$  del  $H_2^+$  al  $b^3\Sigma_u^+$  del  $H_2$ . Las curvas de la distribución angular de los fragmentos  $H^0$  reportados en este trabajo se reproducen en la Fig.IV.16 incluyendo, por comparación, la obtenida para 4 KeV por otros autores (Sauers et al) (16).

En la figura IV.17 aparece la distribución angular obtenida de la Fig.IV.16 en términos de las variables reducidas  $\frac{1}{E_i} \frac{d\sigma}{d\omega}$  y  $E_i \theta^2$  tratadas en el apéndice A. Esta distribución normalizada (es decir, escrita en términos de las variables escaladas y multiplicadas por un factor constante), indica la sección eficaz para el proceso de captura electrónica descrito por la ecuación

ción



- IV.10

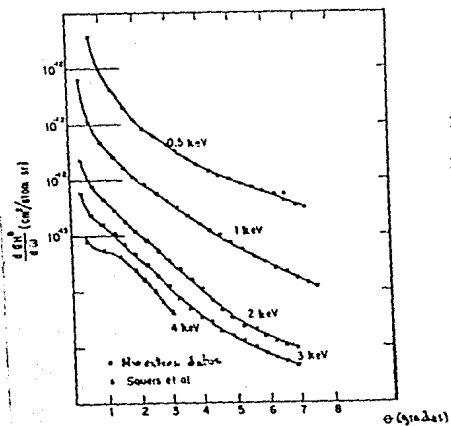


Fig. IV.16 Distribución angular de los fragmentos  $\text{H}^0$  liberados en colisiones  $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{He}$  a energías de 0.5, 1, 2 y 3 KeV.

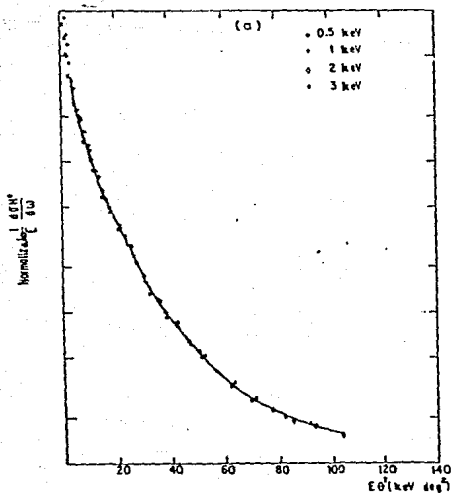
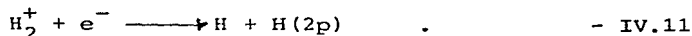
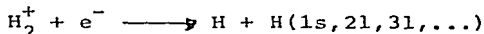


Fig. IV.17 Los datos de la Fig. IV.16 se han graficado en esta figura en términos de las variables reducidas  $1/E_i \frac{d\sigma_{\text{H}^0}}{d\omega}$  y  $E_i \theta^2$ , siendo  $E_i$  el valor de la energía incidente. Además se han multiplicado por constantes a fin de normalizar esos valores.

Volviendo nuevamente la atención hacia la producción de radiación Ly $\alpha$ , que indica la existencia del H $^{\circ}$  en su estado 2p, Lotz et al<sup>(13)</sup> consideran la reacción de captura electrónica



En realidad este es sólo un estado particular de los muchos en que puede caer el átomo de hidrógeno, por ejemplo



pero la radiación Ly $\alpha$  selecciona aquellos en el estado 2p. En la ec.IV.6 de este capítulo se muestra la producción de H(2p) - por excitación directa del H $_2^+$  al pasar al estado repulsivo  $2p\pi_u$ , según Lotz<sup>(13)</sup> esta transición es más importante en la generación del H(2p) que la descrita por la ec.IV.11 ya que todos - aquellos estados del H $_2$  que se disocian en H(2p) representan es tados moleculares ligados a las separaciones internucleares que aquí se consideran. Ellos mismos reportan una probabilidad de ocurrencia del proceso de captura aproximadamente cuatro veces mayor que el de excitación directa tomando Ar como blanco, como puede observarse en la figura IV.8, por lo que se concluye que aunque la disociación por captura electrónica es un evento muy favorecido, no lo es para obtener átomos neutros de hidrógeno en el estado 2p. Los autores emplean para la detección un método de coincidencia que no se detallará por ahora, y que les permite distinguir aquellos fragmentos producidos por IV.6 o por IV.11.

El máximo relativo que aparece en la doble sección eficaz diferencial para la energía y distribución angular  $\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega}$  (obtenida al convertir el elemento de volumen del espacio de velocidades en coordenadas polares esféricas) se presenta en 0.4 ev (ver Fig.IV.18). Lotz et al<sup>(13)</sup> sugieren que este tiene su origen en transiciones hacia el continuo vibracional de los estados  $1^1\Pi_g$ ,  $i^3\Pi_g$  y  $h^3\Sigma_g^+$  del H $_2^{\circ}$ , a partir del estado vibracional más bajo del H $_2^+$  y para distancias internucleares R menores que la distancia de equilibrio  $R_0^*$ , ya que para  $R > R_0$  las transiciones son -

\*  $R_0^* = 1/2 (R_1 + R_2)$  siendo  $R_1$  y  $R_2$  los puntos clásicos de retorno para el nivel vibracional dado.

ligadas en los estados I, i y h. No es fácil describir con ayuda de las curvas de potencial CP aquellos puntos en los que se verifican las transiciones sugeridas por Lotz et al, pero pueden observarse que efectivamente, para aquellas transiciones en las que  $R > R_0$  y no sólo para  $v=0$  sino incluso hasta  $v=2$ , que los estados finales son ligados; pero con  $R < R_0$  el continuo vibracional se alcanza en transiciones verticales F-C preferentemente para  $v=3$ . Tomando este valor vibracional y pasando verticalmente hacia las curvas que se supone representan a los estados I, i y h, se obtiene un valor aproximado de 15.1 ev por lo que al pasar a la región de disociación (14.7 ev produciéndose  $H(1s)+H(2l)$ ) - se liberan casi 0.4 ev, que es el valor en el que se encuentra un máximo relativo en la Fig.IV.18. El otro máximo que aparece en la misma figura para energías menores que 0.1 ev, se afirma, se debe a transiciones hacia el continuo vibracional del  $GK^1 \sum_g^+$  (no presente en las curvas CP) partiendo del  $H_2^+(v=0)$  con  $R < R_0$ .

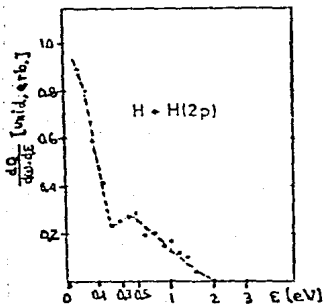


Fig.IV.18 Distribución de energía de los productos  $H+H(2p)$  provenientes del proceso de captura electrónica dado por IV.11. La energía incidente fue de 10 KeV sobre blancos de He, Ar y  $H_2$ . y  $d\omega$  son la energía y ángulo sólido en el sistema CM.

Tal vez el estado repulsivo más importante que resulta de transiciones no-radiativas por captura electrónica sea el  $b^3 \sum_u^+$  del  $H_2^+$ . Este estado es ampliamente tratado en un estudio muy completo realizado por De Bruijn<sup>(10)</sup> en colisiones de  $H_2^+$  sobre diversos blancos, Ar, Mg, Cs y Na, con energías colisionales de 1.5 a 6.5 KeV. La novedosa técnica de detección bidimensional, sensible a la posición y tiempo de llegada de los átomos de  $H^+$  que resultan de la colisión, le permiten medir tanto la orientación relativa del eje internuclear así como la energía liberada en el sistema centro de masa. Para la producción de átomos de

$H^{\circ}$  propone cuatro canales que, en el caso particular del Mg, son:

$$H_2^+(X^2\Sigma_g^+, v_I) + Mg(3s^2, 1s) \longrightarrow H_2^*(b^3\Sigma_u^+, ) + Mg^+(3s, 2s) \quad \text{proceso (b)}$$

$$\longrightarrow H_2^*(c^3\Pi_u, v_c) + Mg^+(3s, 2s) \quad \text{proceso (c)}$$

$$\longrightarrow H_2^*(a^3\Sigma_g^+, v_a) + Mg^+(3s, 2s) \quad \text{proceso (a)}$$

y

$$\longrightarrow H_2^*(d^3\Pi_u) + Mg^+ \quad \text{proceso (d)}$$

El primero de ellos resulta de transiciones directas desde el  $H_2^+$  para un valor dado de  $v$  y  $R$ , hacia el  $b^3\Sigma_u^+$  del  $H_2^{\circ}$ . Este canal, denotado como proceso (b), fué sugerido ya anteriormente por McClure<sup>(6)</sup> de la manera descrita en páginas anteriores, y tiene como productos finales dos átomos de  $H^{\circ}$  en su estado base. El segundo, proceso (c), tiene la característica especial de liberar energías entre 7 y 10 ev. El tercer proceso sugerido, (a), se realiza vía el estado  $a^3\Sigma_g^+$  que se disocia con radiación -- fluorescente. Y el último, proceso (d), explica el carácter discreto del espectro obtenido a bajas energías ( $\xi < 1.9$  ev) como se verá más adelante. Los procesos anteriores se esquematizan en la siguiente figura IV.19.

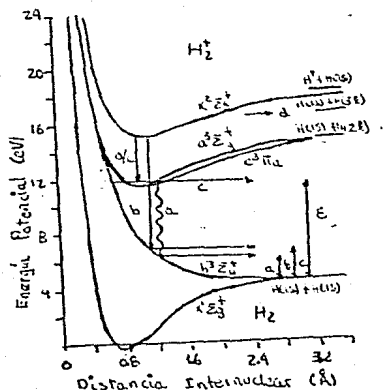


Fig. IV.19 Los cuatro procesos involucrados en el trabajo de De Bruijn aparecen esquematizados en esta figura. Aquí se parte del primer nivel vibracional ( $v=0$ ) del estado base del  $H_2^+$ .



La teoría que explica los hechos más sobresalientes del trabajo de De Bruijn hace uso del NRCE descrito con anterioridad. Dado que la aplicabilidad del NRCE depende de  $\Delta I$  (véase p. 67) la sección eficaz por intercambio de carga hacia cualquier estado del  $H_2$  también dependerá de  $\Delta I$ <sup>(10)</sup>, por ello y puesto que  $\Delta I = I_i - I_t$  siendo  $I_i$  el potencial de ionización del estado del  $H_2$  considerado, e  $I_t$  el potencial de ionización del blanco, no todos los estados del  $H_2$  pueden alcanzarse en una colisión con un blanco dado sino que ello depende de la energía de ionización de éste.

La siguiente figura IV.20 muestra los espectros encontrados para los distintos blancos con 5 KeV de energía colisional y  $74^\circ < \phi < 86^\circ$  de orientación internuclear\*.

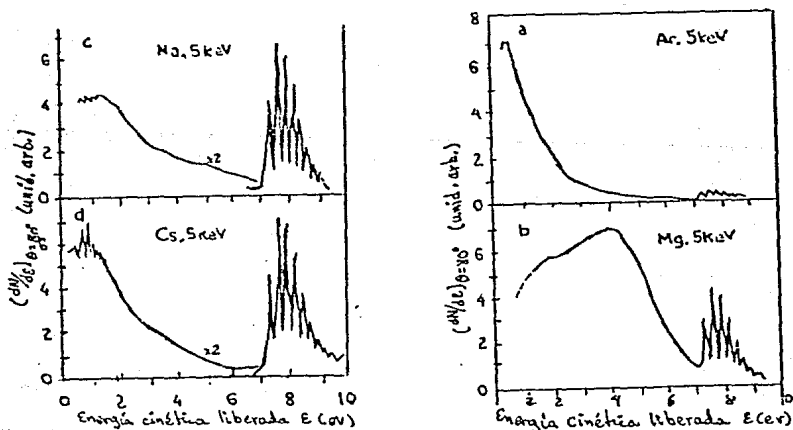


Fig. IV.20 Espectros obtenidos al incidir  $H_2^+$  sobre Ar, Mg, Na y Cs con 5 KeV de energía. La energía es medida en el sistema CM y calculada a partir de la fórmula que aparece en el apéndice B.

\* Para una deducción de las ecuaciones empleadas por De Bruijn, véase el apéndice B.

En el caso particular del Mg, se muestran a continuación - (Fig.IV.21) los resultados obtenidos para otros valores de energía incidente. De acuerdo con los resultados de De Bruijn, la energía del ión incidente no es un parámetro de gran importancia para los otros blancos.

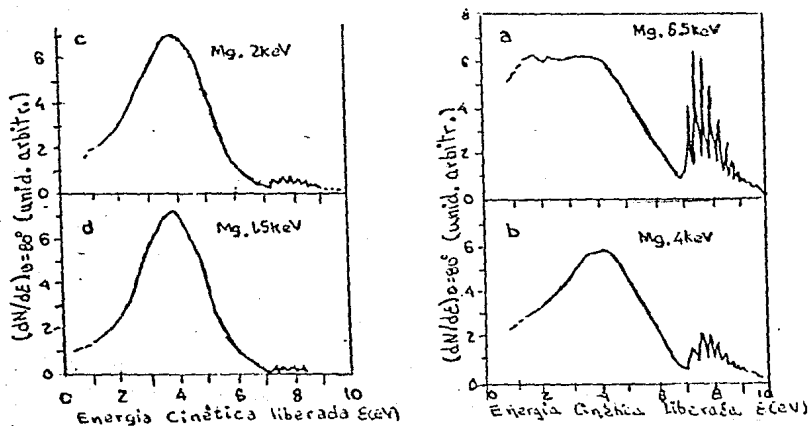


Fig.IV.21 Espectro energético obtenido al incidir  $H_2^+$  sobre Mg a 1.5, 2, 4 y 6 KeV de energía.

En todos los espectros anteriores (Figs.IV.20 y 21) se observan dos comportamientos distintos, uno continuo por debajo de  $E=7$  ev, y uno discreto por encima de ese valor y también para  $E < 2$  ev.

La sección diferencial  $\frac{d\sigma}{dE d\Omega}$  calculada teóricamente para los procesos a y b teniendo como blanco Mg, energía incidente de 5 KeV y  $\phi=80^\circ$ , aparece en la Fig.IV.22. En la misma figura las contribuciones separadas de los procesos a y b se comparan con la experimental.

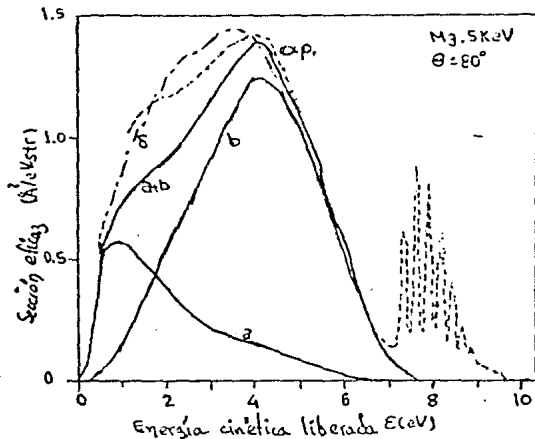


Fig. IV.22 Sección eficaz diferencial  $dQ/dE d\phi$  para los procesos a y b, con parámetros  $E=5$  KeV y  $\theta=80^\circ$ . Las contribuciones de ambos procesos se muestran separadamente así como su suma, y se comparan para ésta última con las obtenidas experimentalmente en líneas punteadas.

El tratamiento teórico realizado por De Bruijn queda fuera del alcance del presente trabajo y sólo se dirá que hace uso del modelo de Demkov y de la teoría del NRCE, y que los parámetros que intervienen son la separación internuclear del ión  $H_2^+$ , su orientación relativa a la dirección de incidencia, la distancia del átomo blanco medida desde el centro del diátomo y el parámetro de impacto  $\bar{b}$ .

De las figuras IV.20, 21 y 22 se observa que los canales a y b son los principales en la generación de la parte continua del espectro y particularmente el proceso b. Este último presenta un máximo en  $\mathcal{E}=4$  ev que se consigue, de acuerdo con las curvas CP, en transiciones F-C que parten del primer estado vibracional del  $H_2^+$  y con  $0.9 \text{ \AA}$  de separación internuclear. De hecho los puntos de retorno interiores del ión  $H_2^+$  contribuyen al espectro para estos valores de separación internuclear  $R$  menores que  $1.0 \text{ \AA}$ .

La pequeña meseta que aparece en la Fig. IV.22 para  $\mathcal{E} < 3$  ev se atribuye al proceso a, en este proceso se involucra al estado  $a^3 \Sigma_g^+$  del  $H_2$  cuyo tiempo de vida es del orden de  $10^{-9}$  seg<sup>(10)</sup>. Este estado se separa (cuando  $R \rightarrow \infty$ ) en un átomo  $H^\circ(21)$  y uno  $H^\circ(1s)$  por lo que la transición al  $b^3 \Sigma_u^+$  incluye radiación fluorescente. La probabilidad de disociación por este medio es pro

porcional, según De Bruijn, al cubo de la frecuencia radiada - ( $v^3$ ) ocurriendo principalmente en los puntos de retorno exterior del estado vibracional considerado, de acuerdo con esto la energía liberada  $\xi$  es menor comparada con el proceso b.

Cuando el  $H_2$  captura a un electrón es posible, en principio, que alcance cualquier estado del  $H_2$ ; la población relativa sin embargo queda determinada por la energía de ionización del blanco. De este modo, De Bruijn afirma<sup>(10)</sup> que para blancos con  $I_t > 10$  ev el proceso principal es captura electrónica al estado base del  $H_2$ , en tanto que  $I_t < 6.5$  ev conducen a los estados  $3\Sigma_g^+$ ,  $c^3\Pi_u$ ,  $B^1\Sigma_u^+$  y superiores. En el caso particular del Mg con  $I_t = 7.6$  ev, el canal principal es el  $b^3\Sigma_u^+$ .

Con el Mg como blanco ocurre intercambio de carga resonante (i.e.  $\Delta I = I_i - I_t = 0$ ) para una separación internuclear  $R = 1 \text{ \AA}$ . Efectivamente, el  $b^3\Sigma_u^+$  con  $R = 1 \text{ \AA}$  adquiere un valor de  $I_i = 7.6$  ev que es el mismo que presenta  $I_t$ , y por lo tanto  $\Delta I = 0$ . Se libera en este caso una energía que es la diferencia entre aquella del estado  $b^3\Sigma_u^+$  con  $R = 1 \text{ \AA}$ , y la del mismo estado cuando  $R \rightarrow \infty$ , siendo su valor de  $\xi = 7.6 - 4.5 = 3.1$  ev. No con todos los blancos puede darse el intercambio de carga resonante; con Ar por ejemplo para  $R = 1 \text{ \AA}$  se tiene  $I_t = -0.4$  ev por lo que  $\Delta I \neq 0$ . Sin embargo para niveles vibracionales mayores del  $H_2$ , se puede emplear la teoría del NRCE que es aplicable cuando  $|W| < 5$  ev.

Las partes discretas que aparecen en los espectros de la Fig. IV.20 se atribuyen a canales predisociativos denotados por los procesos c y d. En comparación con los otros dos procesos a y b, el c es mucho menos intenso como puede constatarse en la siguiente tabla que compara intensidades y sección eficaz relativas (Tabla IV.I).

A diferencia de los otros procesos, a y b, en donde se realiza el tránsito hacia el estado  $b^3\Sigma_u^+$  del  $H_2$  vía transiciones verticales del tipo F-C, el  $c^3\Pi_u$  decae a ese mismo estado pero a través de un acoplamiento rotacional el cual no se tratará aquí\*. En la Fig. IV.23 aparecen los espectros discretos resul-

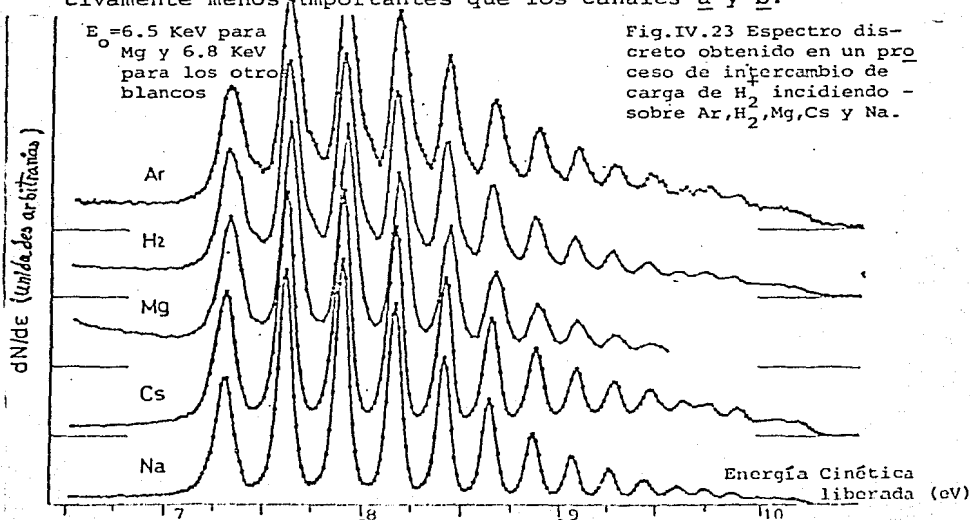
\* Se puede obtener información de la referencia 19 y de Herzberg, op cit.

TABLA IV. I

Blanco	E (KeV)	$\phi=80^\circ$	Toda $\phi$	$\phi=80^\circ$
		$I_c/I_{a+b}$	$I_c/I_{a+b}$	$Q_c/Q_{a+b}$
Ar	5.0	0.02	0.02	
Mg	1.5	0.02	0.02	0.15
Mg	2.0	0.03	0.03	
Mg	4.0	0.08	0.11	
Mg	5.0	0.13	0.20	0.23
Mg	6.5	0.15	0.21	0.27
Na	5.0	0.7	1.0	
Cs	5.0	0.9	1.3	

Tabla IV. I Comparación de las intensidades relativas  $I_c$  e  $I_{a+b}$ . En la primer columna se especifica al blanco y en la segunda el valor de la energía incidente. La tercera y cuarta columnas muestran la razón entre las intensidades  $I_c$  e  $I_{a+b}$ , la primera para una orientación del eje internuclear  $\phi=80^\circ$  ( $70^\circ < \phi < 86^\circ$ ), y la segunda para toda  $\phi$ . La última columna muestra los valores teóricos de la razón de la sección eficaz.

tantes de los canales predisociativos c y d y que son comparativamente menos importantes que los canales a y b.

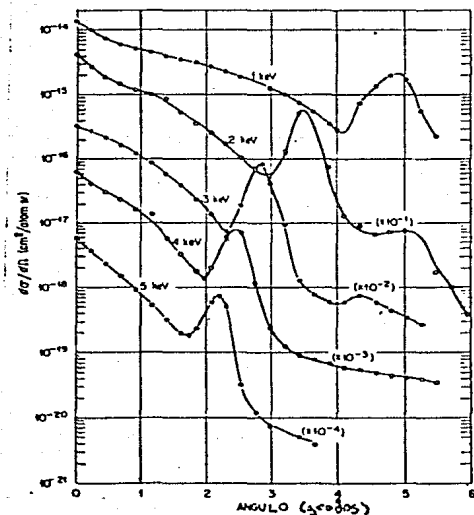


Se ha afirmado anteriormente (Jaecks<sup>(12)</sup>, 1983) que la formación de átomos de hidrógeno por captura electrónica simple es un evento comparativamente más favorecido que aquél que se realiza por excitación directa. El trabajo de De Bruijn, tratado renglones atrás, es muy útil para el análisis de los átomos de H° generados por captura electrónica ya que éstos pueden distinguirse del resto de las partículas formadas debido a que su ausencia de carga les permite no sufrir desviación alguna frente a campos eléctricos y magnéticos, y por lo tanto hacer experimentos de coincidencia de manera relativamente fácil. La interrogante que surge a continuación es sobre aquellos procesos que conducen a la formación de los iones negativos H<sup>-</sup>. Uno de los modelos examinados a explicar esto sugiere un mecanismo de doble captura electrónica en una sola colisión, pasando de un ión positivo H<sub>2</sub><sup>+</sup> a un ión negativo H<sub>2</sub><sup>-</sup>. Como su contraparte, existe otro modelo que sugiere una captura simple, disociación en átomos de hidrógeno H° y una posterior captura electrónica de alguno de los -- átomos H°, esto es H<sub>2</sub><sup>+</sup>+e<sup>-</sup>→H+H y H+e<sup>-</sup>→H<sup>-</sup>. En el estado actual de las investigaciones decidir cuál de los procesos es el responsable de la formación de los iones negativos no es simple, como habrá de mostrarse más adelante. Nótese sin embargo que ambos modelos son cualitativamente distintos, en un caso se supone la formación del ión negativo H<sub>2</sub><sup>-</sup>, y en el otro la suposición fundamental es que dentro de la cámara de colisión, la formación del fragmento H° es lo suficientemente rápida para que se efectúe una segunda colisión con captura electrónica. A continuación se adentrará más en el estudio de los iones H<sup>-</sup> detectados.

Al incidir un haz de iones H<sub>2</sub><sup>+</sup> sobre un blanco gaseoso atómico o molecular, se inducen una gran cantidad de productos originados por cambios en el proyectil, en el blanco o en las estructuras complejas que ambos puedan formar. Hasta este punto sólo se ha puesto atención en aquellos generados por la disociación del H<sub>2</sub><sup>+</sup>, (el H<sup>+</sup> y H°) ya que son los estadísticamente más importantes, pero ahora se tratará sobre la de los iones negativos H<sup>-</sup>. La producción de estos iones H<sup>-</sup> puede interpretarse a través de las curvas e<sup>-2</sup>Σ<sup>+</sup><sub>g</sub> (estado repulsivo) y e<sup>-2</sup>Σ<sup>+</sup><sub>u</sub> (esta-

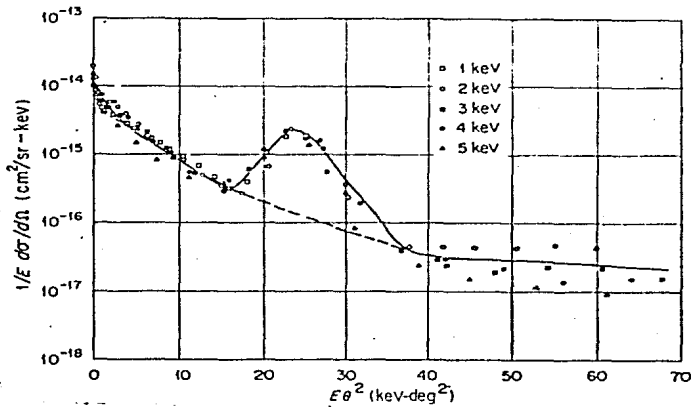
do ligado) del ión  $H_2^-$ , y cuyo comportamiento aparece señalado en las curvas CP.

Uno de los trabajos más representativos en que se considera al ión  $H_2^-$  como responsable de los  $H^-$  detectados es el de Cisneros et al (2) en el que se hacen incidir iones  $D_2^+$  sobre vapores de Cs analizando las distribuciones angulares de los fragmentos negativos  $D^-$ . Aunque en este caso se usó  $D_2^+$  sobre vapores de Cs, desde el punto de vista cinemático y electrónico no existe diferencia alguna con el  $H_2^+$ . Las energías de incidencia manejadas fueron de 1 a 5 KeV, y sus datos representados en términos de las variables reducidas (véase apéndice A)  $E_i^{-1}$  y  $E_i \theta^2$ . En la Fig. IV.24. a y b aparecen la sección diferencial para la formación de  $D^-$  para los distintos valores de energía incidente 1, 2, 3, 4 y 5 KeV, y en términos de las variables reducidas ya señaladas.

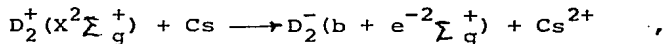


a)

Fig. IV.24 a) Distribución angular de las partículas  $D^-$  al incidir sobre vapores de Cs b) Los datos en a) se han graficado en términos de las variables  $1/E \, d\sigma/d\omega$  y  $E\theta^2$ . La línea punteada es el comportamiento base calculado.



En este trabajo se sugiere el mecanismo de doble captura - electrónica



y como puede observarse en las curvas CP, este estado del  $H_2^-$  tiene un comportamiento muy parecido al  $b^3 \Sigma_u^+$  del  $H_2^0$  y con valores muy cercanos de energía de disociación.

La visualización gráfica de la doble transferencia de carga es posible a través de los cruzamientos en las curvas de potencial que representan al sistema triatómico. Estos cruzamientos indican la existencia de estados diferentes con la misma energía electrónica para un valor de R dado, y la posibilidad de que el sistema físico quede descrito y evolucione de acuerdo a la nueva curva potencial con la cual se cruzó la original, es decir indica la posibilidad de formación de ese nuevo estado. De este modo, las curvas correspondientes a los estados  $H_2^+ + Cs^0$  (estado inicial),  $H_2^+ + Cs^+$  y  $H_2^- + Cs^{2+}$  (estados finales), que aparecen graficadas en IV.25 para distintos valores de separación internuclear R, indican una alta probabilidad de transferencia de carga simple o doble, en aquellos puntos en los que existe cruzamiento. En cada uno de los tres estados anotados anteriormente, el estado electrónico de los componentes es aquél que se obtendría separándolos adiabáticamente hasta infinito. La ener



gía del triátomo depende ahora no sólo de la separación interprotónica  $R$  del  $H_2^+$ , sino también de  $r$  la separación entre el Cs y el  $H_2$ , y  $\delta^t$ , el ángulo formado entre  $R$  y  $r$ . Todo ello se muestra en la misma figura IV.25.

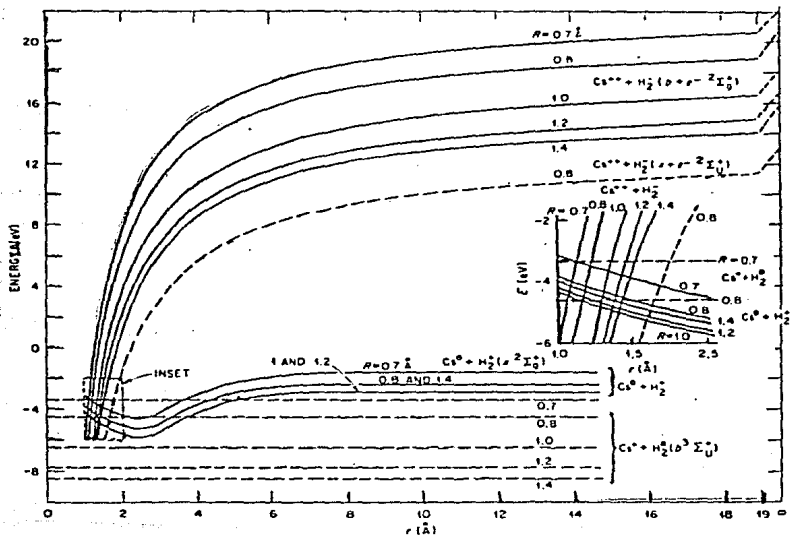


Fig. IV.25 Curvas de potencial de las moléculas triatómicas -  $CsH_2$ ,  $CsH_2^+$  y  $Cs^+H_2$ .  $R$  es la separación interprotónica del  $H_2^+$ , y  $r$  la distancia entre éste ión y el átomo de Cs.

Puesto que el estado inicial  $H_2^+ + Cs$  y el  $H_2^0 (b^3 \Sigma_u^+) + Cs^+$  presentan cruzamientos a partir de  $R \leq 0.8$  Å, se espera que ocurra la transferencia de carga sólo para estos valores de  $R$ . Igualmente puede observarse la existencia de cruzamientos entre los estados  $H_2^+ + Cs^0$  y  $H_2^- + Cs^{2+}$  indicando la posibilidad de doble transferencia de carga. Esta doble transferencia de carga es sugerida por los autores de la siguiente manera: el ión hidrogenoide incidente captura a un electrón del blanco, lo cual es representado por el cruzamiento entre los estados  $H_2^+ + Cs^0$ , confor-

me  $\vec{r}$  decrece y en el mismo acto de la colisión, un segundo electrón es capturado y esto se representa por el cruzamiento entre las curvas que describen a los estados  $H_2^+ + Cs^+$  y  $H_2^- + Cs^{2+}$ .

El máximo que aparece en la Fig. IV.24.b entre 15 y 35 KeV-deg<sup>2</sup> (23.5 KeV-deg<sup>2</sup>) se interpreta con una sección eficaz para captura  $\sigma_c$  dada por

$$\sigma_c = \begin{cases} 1 & \text{para } R \leq 0.71 \text{ \AA} \\ 0 & \text{para } R > 0.71 \text{ \AA} \end{cases}$$

que surge de proponer una dependencia de  $\sigma_{+-}$  (la sección eficaz para la doble captura electrónica del  $D_2^+$  hacia el  $D_2^-$ ) en la forma

$$\sigma_{+-}(R, \phi) = \begin{cases} \sin^8 \phi & \text{si } R \leq 0.71 \text{ \AA} \\ 0 & \text{si } R > 0.71 \text{ \AA} \end{cases}$$

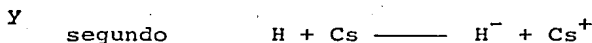
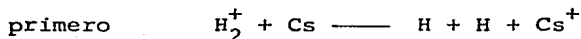
que al sustituir en la fórmula de la sección diferencial  $d\sigma/dw$  para la producción de  $D^-$

$$\frac{1}{E_i} \frac{d\sigma}{dw} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{R_d} \frac{\sigma_{+-}(R, \phi) \rho(R)}{[E_d^-(E_d^- - E_i \theta^2)]^{1/2}} dR, \quad R_d = \text{valor de } R \text{ para el cual } E_d^- = E_i \theta^2$$

conduce a una curva que se ajusta a la experimental.

El hecho de que todas las curvas que representan al estado  $H_2^+ + Cs^+$  (ó  $D_2^+ + Cs^+$ ) se cruzan con las correspondientes del  $D_2^- + Cs^{2+}$  independientemente de  $R$ , implica que estos cruzamientos no son los determinantes en la producción de los fragmentos negativos, más bien, su generación se sustenta en el proceso de dos pasos mencionado con anterioridad.

Alternativamente al proceso de dos pasos para la formación de iones negativos, Peterson y Bae<sup>(7)</sup> sugieren la captura simple en dos colisiones sucesivas. Según estos autores, algunos de los fragmentos de la disociación resultantes en la primera colisión, y antes de abandonar la cámara de colisiones, interactúan nuevamente con los átomos del blanco capturando de estos un segundo electrón. El mecanismo sugerido es entonces



Sus resultados para  $D^-$  se encuentran reproducidos en la figura IV.26 y los estados sugeridos en su interpretación son los mismos que los denotados por a, b y c en el trabajo de De Bruijn. En efecto, el máximo observado en la Fig.IV.26 para un valor de energía  $W$  liberada en el CM entre 7 y 8 ev es originado por el estado predisociativo  $c^3\Pi_u$  del  $H_2^+$  hacia el repulsivo de la misma molécula  $b^3\Sigma_u^+$  por medio de un acoplamiento rotacional. La meseta que aparece a bajos valores de energía  $W$ , aproximadamente 1 ev, se interpreta como una transición al estado  $a^3\Sigma_g^+$ . Este estado, como ya se mencionó, decae al  $b^3\Sigma_u^+$  emitiendo radiación electromagnética. En  $W=0$  puede apreciarse un comportamiento hacia infinito pero que físicamente no existe ya que esta singularidad es un efecto del instrumento, y matemáticamente puede eliminarse mediante un proceso de deconvolución de los datos.

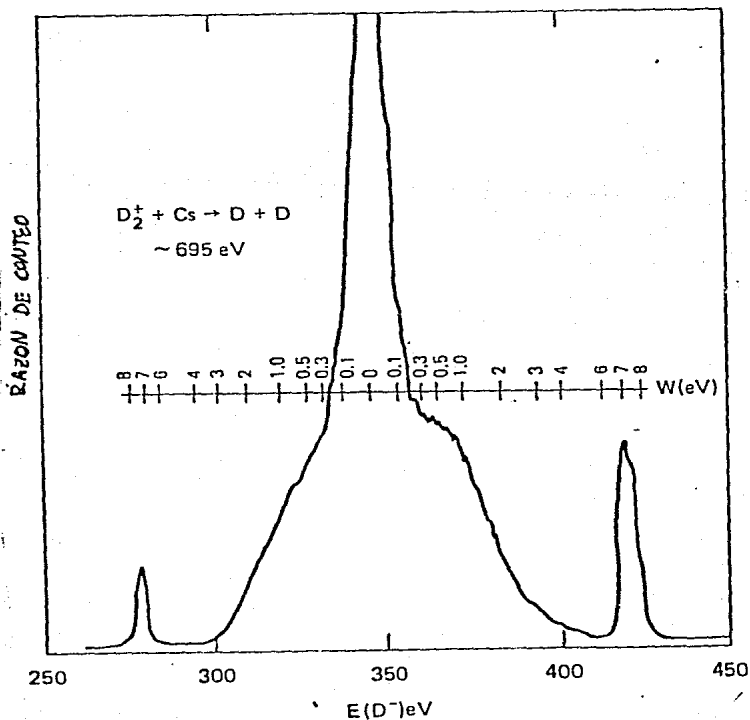


Fig.IV.26 Energía cinética de los fragmentos  $D^0$  medida en el laboratorio a  $C_0$  695 ev es el valor de la energía de colisión.

La formación de iones negativos en colisiones disociativas no es exclusiva teniendo como blanco algún átomo alcalino, Cs - por ejemplo. El preferir usar a este tipo de átomos se debe al hecho de que poseen el primer potencial de ionización más bajo de todos los elementos estables.

Existen otros experimentos (20) con energías colisionales mayores en los que también se detectan iones negativos. Tal es el caso en que se hacen incidir  $H_2^+$  sobre  $H_2$  y  $X_e$  a energías incidentes de 40 KeV hasta 600 KeV. La sección eficaz calculada en este caso aparece en las Figs. IV.27 y IV.28. Se observa inmediatamente en la primer figura un comportamiento distinto de la velocidad que adquieren los fragmentos negativos cuando se usa  $HD_2^+$ ,  $H_3^+$  ó  $H_2^+$ , tanto para bajos valores de la velocidad ( $< 2 \times 10^6$  m/s) así como para valores mayores de la misma ( $> 3.3 \times 10^6$  m/s). Posibles explicaciones para estas diferencias se enfocan sobre fluctuaciones de los parámetros de la fuente de iones, para el caso de velocidades mayores que  $3.3 \times 10^6$  m/s, no existiendo una sugerencia similar para el otro caso.

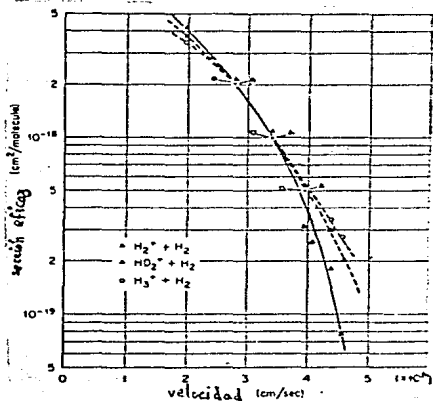


Fig. IV.27 Sección eficaz de los fragmentos  $H^-$  y  $D^-$  en colisiones de  $H_2^+$ ,  $HD_2^+$  y  $H_3^+$  sobre  $H_2$ .

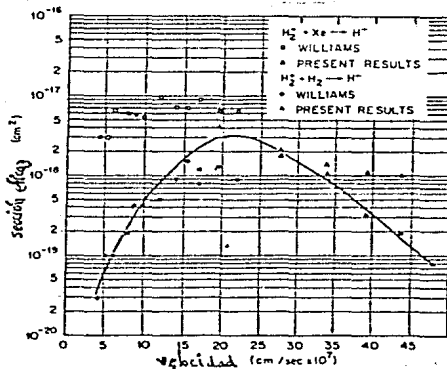


Fig. IV.28 Sección eficaz de  $H^-$  en colisiones de  $H_2^+$  sobre  $X_e$  y  $H_2$ . Los datos se comparan con los obtenidos por Williams.

Por otra parte, al estudiar la captura electrónica en vapores de Mg pero incidiendo iones  $H_2^+$  a 1, 2, 3, 4 y 5 KeV de energía colisional, Alvarez et al<sup>(24)</sup> encuentran las siguientes curvas de distribución angular y en términos de las variables reducidas  $\frac{1}{E_1} \frac{d\sigma}{dw}$  y  $E\theta^2$ .

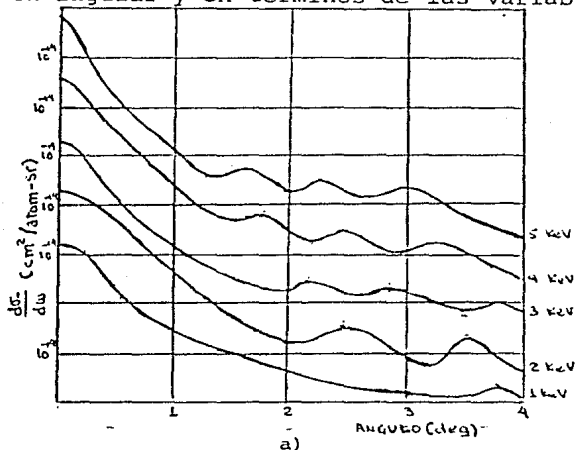
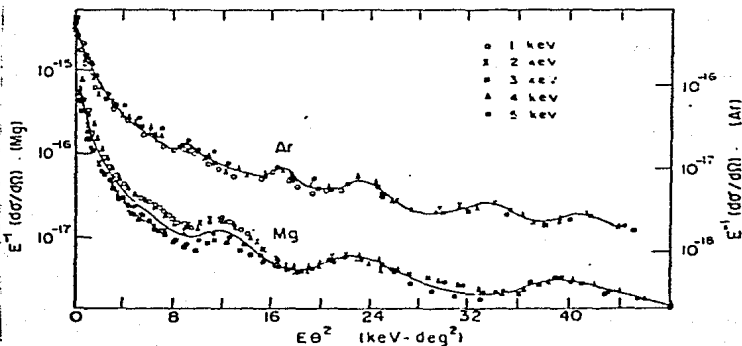


Fig.IV.29 a) Sección eficaz para la formación de  $H^-$  en colisiones de  $H_2^+$  sobre Mg a energías de 1,2,3,4 y 5 KeV. En b) los datos se han graficado en términos de las variables  $E\theta^2$  y  $1/E_0 \frac{d\sigma}{dw}$ .



Es claro en la segunda de las figuras anteriores, un comportamiento con máximos relativos en  $E_o \theta^2$  igual a 12 KeV-deg<sup>2</sup>, 22.5 KeV-deg<sup>2</sup> y 39.8 KeV-deg<sup>2</sup>. Estos conducen a valores de energía de disociación,  $E_d = (.3045)E_o \theta^2$ , de 3.6, 6.7, y 12.1 ev respectivamente, y en donde la cantidad .3045 aparece como un factor de escala. Si se toman los valores en que existen máximos en IV.29.a y se aplica la fórmula  $E_d = E_o \text{sen}^2 \theta$  para ellos, se obtiene como resultados 4.21, 7.79 y 13.88 ev. Estos son un poco distintos a los dados anteriormente y se preferirá usarlos por las razones que se manifestarán a continuación.

Es interesante observar como los dos primeros valores son muy parecidos a aquéllos obtenidos por De Bruijn (véase Figs. IV.20 y 21) para sus procesos b y c respectivamente, aunque en el presente caso la interpretación no se hace considerando transiciones al estado  $b^3 \Sigma_u^+$  del  $H_2^+$  que implicaría una segunda captura electrónica para obtener a los iones negativos, sino más bien hacia el estado  $b+e^{-2} \Sigma_g^+$  del  $H_2^-$  que se disocia en  $H^+ + H^-$ . Esta última posibilidad concuerda bastante bien con los valores anteriormente sugeridos ya que, como se podrá comprobar con ayuda de las curvas CP, una transición vertical desde el punto de retorno interior del estado base del  $H_2^+(v=0)$  hacia el  $e^{-2} \Sigma_g^+$  libera una energía de  $8 - 3.7 = 4.3$  ev, e igualmente, el proceso denotado por c, que contiene al estado predisociativo  $c^3 \Pi_u$  del  $H_2^+$  pero acoplado ahora hacia el mismo estado repulsivo del  $H_2^-$ , libera  $11.7 - 3.7 = 8$  ev. Para el máximo restante no existe base comparativa debido al gran valor de energía liberada, aproximadamente 14 ev, por lo que no se insistirá más en él.

Un punto importante es conocer a qué ángulos  $\theta$ , medidos en el laboratorio, corresponden aquéllos máximos observados por De Bruijn, Fig.IV.21, y compararlos con los obtenidos por Cisneros et al, Fig.IV.29.a, para aquellos valores de  $E_o$  comunes a ambos experimentos. De acuerdo con las fórmulas (1) y (3) del apéndice A se tiene

$$\text{sen} \theta = \frac{w_1 \text{sen} \phi_1}{\{v_o^2 + w_1^2 + 2v_o w_1 \cos \phi_1\}^{1/2}}$$

que con las suposiciones  $m_1=m_2$  y  $\epsilon_1=\frac{1}{2}E_d=\frac{1}{2}\epsilon$  resulta:

$$\text{sen}\theta = \frac{\sqrt{2\epsilon} \text{sen}\phi_1}{\left\{2(E_0 + \epsilon) + 4\sqrt{E_0\epsilon} \cos\phi_1\right\}^{1/2}}$$

De acuerdo con la fórmula (14) que aparece en el apéndice B, De Bruijn puede calcular el valor del ángulo  $\phi$  midiendo las cantidades R y  $V_0$  que le proporciona su sistema de detección. El intervalo que reporta es de  $74^\circ < \phi < 86^\circ$  para la mayoría de los iones detectados y toma como valor promedio  $\phi=80^\circ$ .

Sustituyendo en la fórmula anterior los valores de  $\phi_1, \epsilon$  y  $E_0$  se tiene:

$\phi_1=80^\circ$	$E_0$ (KeV)	(ev)	$\theta$ (deg)
	2	4	2.5
	2	8	3.5
	4	4	1.8
	4	8	2.5

que coinciden bastante bien con los reportados por Cisneros et al que son de: 2.6 y 3.6 para  $E_0=2$  KeV, y 1.85 y 2.55 para  $E_0=4$  KeV. (Por cierto que usando  $\phi_1=86^\circ$  en lugar de  $80^\circ$ , los valores que se calculan son: 2.55 y 3.6 para 2 KeV, lo cual muestra una concordancia aún mejor).

Para todos los valores de energía incidente, un gran máximo en la distribución angular se obtiene a  $0^\circ$  lab, esto de acuerdo con la ecuación (1) del apéndice A, corresponde a  $\phi_1=0$  ó  $\pi$ , o bien  $w_1=0$ . La primera de ellas indica que la mayoría de los iones  $H_2^+$  que forman al haz incidente están orientados en la dirección de éste; la segunda significa que durante la colisión el proyectil adquiere sólo la energía necesaria para disociarse, pero casi no imprime energía cinética alguna a los fragmentos liberados. Esta última posibilidad corresponde a aquellos iones cuya separación internuclear es muy grande ya que, constatando con las curvas CP, transiciones verticales del tipo F-C desde el estado  $H_2^+(1s\sigma_g)$  hacia cualquier otro estado -

electrónico representado por esas curvas CP y para separaciones internucleares  $R > 3.6 \text{ \AA}$ , conducen a puntos que representan -- practicamente el valor de la energía de disociación observado.

Con ayuda de los cálculos anteriores se favorece la interpretación que considera al estado repulsivo  $b+e^{-2}\Sigma_g^+$  del  $H_2^-$ , y que se alcanza, de acuerdo con Cisneros et al, mediante un proceso de doble captura electrónica en una única colisión. Esta interpretación, nuevamente, se encuentra en contraposición a la propuesta por Peterson y discutida anteriormente. La elección entre ambas es difícil sobretodo debido a la gran cercanía de las curvas de potencial involucradas cuyos valores de - energía de disociación son muy semejantes (véase curvas CP).

Por lo anterior, debe entonces esperarse la acumulación de una mayor cantidad de información, tanto teórica como experimental, a fin de hacer más firmes las bases sobre las cuales puedan interpretarse de una forma más realista los procesos de -- formación de  $H^-$  a partir de colisiones disociativas de  $H_2^+$  con blancos atómicos o moleculares. Obviamente esto puede lograrse sólo si existe un desarrollo paralelo de las técnicas experimentales que actualmente existen.





AUTOR (ref.)	REACCION	ENERGIA	FRAGMENTOS DETECTADOS Y TIPO DE DISTRIBUCION	RESULTADOS
D.K.Gibson et al (15)	$H_2^+$ { Ar He Ne Kr	3 - 10 KeV	Dist. angu- lares	Se consideran transiciones hacia el estado $2p\sigma_u$ preferentemente por aquellos iones $H_2^+$ con pequeñas distancias inter nucleares. También se sugieren excitaciones simultáneas del blanco.
A.G.Brenton et al (23)	$H_2^+$ +He	6 KeV	$H^+$ Dist. de energía	Se supone que el principal canal para la producción de los protones es el de excitación del $H_2^+$ hacia el repulsivo $2p\sigma_u$ del mismo ión. Con ello se encuentra la distribución de la población vibracional del haz incidente formado originalmente por varias moléculas precursoras que contienen hidrógeno. Las diferencias en la distribución vibracional son pequeñas para $v \leq 12$ , y por un factor de 0.8 a 3 para los niveles vibracionales mayores, comparada con la distribución obtenida cuando el precursor fue hidrógeno.
P.D.Bruijn (10)	$H_2^+$ { Ar Mg Cs Na	1.5 - 6.5 KeV	$H^0$	Propone cuatro canales de captura electrónica simple del $H_2^+$ que conducen a la formación de $H^0$ . Estos cuatro canales, denotados por a, b, c y d son: a) $H_2^+(1s\sigma_g) \rightarrow H_2^+(a^3\Sigma_g^+) \rightarrow H_2(b^3\Sigma_u^+)$ Captura electrónica del ión incidente hacia el estado $a^3\Sigma_g^+$ del $H_2^+$ que decae, vía radiación fluorescente, hacia el $b^3\Sigma_u^+$ . b) $H_2^+(1s\sigma_g) \rightarrow H_2(b^3\Sigma_u^+)$ Transición directa del $H_2^+$ hacia el $b^3\Sigma_u^+$ del $H_2^+$ , que es un estado repulsivo. c) $H_2^+(1s\sigma_g) \rightarrow H_2^+(c^3\Pi_u) \rightarrow H_2(b^3\Sigma_u^+)$ Captura simple del $H_2^+$ hacia el estado $c^3\Pi_u$ del $H_2^+$ que se acopla rotacionalmente al estado $b^3\Sigma_u^+$ de la misma molécula $H_2^+$ , disociándose.

AUTOR (Ref.) REACCION ENERGIA FRAGMENTOS DETECTADOS Y TIPO DE DISTRIBUCION RESULTADOS

d) Surge de la existencia de canales predissociativos para estados altos del  $H_2$  y que se alcanzan con blancos alcalinos. En este caso la predissociación ocurre hacia el continuo vibracional de los estados ligados excitados resultando al menos un  $H^0$  excitado.

C, Cisneros  
(2)



1 - 5  
KeV

$D^-$  y  
( $D^0 + D^0$ )  
Dist.  $^2$  an-  
ilares

Se sugiere un mecanismo de doble captura electrónica por parte del ión incidente, de modo que los iones negativos detectados pueden interpretarse por medio de transiciones hacia el estado electrónico repulsivo descrito por la curva  $B + e^{-2,2}_g$  del ión  $H_2^+$ .

I, Alvarez  
et al  
(20)



40-600  
KeV

$H^-$   
Dist. de  
velocida-  
des

No se sugieren mecanismo para la formación de los iones negativos, pero se compara la sección eficaz para su producción con aquella cuando el proyectil es un triátomo  $H_3^+$  y  $HD_2^+$ , encontrándose que son la misma. La formación de  $H^-$  proveniente de colisiones del  $H_2^+$  depende de la velocidad de una manera distinta que de aquellos  $H^-$  provenientes de una colisión triatómica, para valores mayores que  $3.3 \times 10^6$  m/s.

F, Alvarez  
et al  
(24)



1, 2, 3, 4  
y 5 Key

$H^-$   
Dist. an-  
gular

En términos de las variables reducidas  $1/E_e$ ,  $d\sigma/d\omega$  y  $E_e \theta^2$ , se encuentran los siguientes máximos en la energía liberada:  
Mg: 4.0, 7.2 y 12.1 eV  
Ar: 2.8, 5.2, 7.1, 10.2 y 12.3 eV  
La interpretación para el máximo de 4 eV en Mg, es similar a la dada por De Bruijn para disociación por intercambio de carga.

AUTOR (ref.)	REACCION	ENERGIA	FRAGMENTOS DETECTADOS Y TIPO DE DISTRIBUCION	RE S U L T A D O S
--------------	----------	---------	---	--------------------

S. J. Anderson  
(21)

$\left. \begin{array}{l} \text{He} \\ \text{Ne} \\ \text{H}_2^+ \\ \text{Kr} \\ \text{Ar} \\ \text{Xe} \end{array} \right\}$	0.4 --	H <sup>+</sup>
	2.6	Dist. de
	KeV	energía

La disociación del H<sub>2</sub><sup>+</sup> en el intervalo de energías empleado proviene de dos mecanismos:  
 1) Excitación electrónica directa y  
 2) Excitación ro-vibracional debida a fuerzas de polarización.

Se observan diferencias significativas en los espectros de acuerdo con el blanco utilizado, distinguiéndose además dos contribuciones separadas; una para energías, en el CM, de W=0.1 eV y la otra para energías W ≥ 2 eV en el mismo sistema. Para el Xe la primera es predominante, pero para el Kr, Ar y Ne la segunda es la principal. Con el He, la contribución de 0.1 eV desaparece para valores de energía incidente mayores que 600 eV. La asimetría en los espectros de energía alrededor de W=0 se debe a que el máximo que se obtiene debido a los fragmentos dispersados en la dirección de incidencia, corresponden a una energía menor que la de los fragmentos dispersados en la dirección contraria a la del ión incidente.

Para W=1 eV el mecanismo dominante para la producción de protones, es la excitación electrónica directa: 1s<sub>g</sub> → 2p<sub>g<sub>u</sub></sub>.  
 Para W=1 eV existe disociación por excitación ro-vibracional inducida por fuerzas de polarización.

AUTOR (ref.)	REACCION	ENERGIA	FRAGMENTOS DETECTADOS Y TIPO DE DISTRIBUCION	RE S U L T A D O S
--------------	----------	---------	---	--------------------

---

Y.K. Bae  
(22)

$H_2^+$  + Cs  
50 eV  
a 4 KeV

Sección  
eficaz to-  
tal de ate-  
nuación.

Optimizando al proceso de cap-  
tura electrónica, como el res-  
ponsable de la atenuación, se  
midió la intensidad  $I$  del haz  
de partículas que atraviesan  
un blanco, y la razón  $I/I_0$ , en  
la que  $I_0$  es la intensidad me-  
dida directamente sin el blan-  
co, permitió calcular la sec-  
ción total de atenuación. La  
sección medida fue constante  
en el intervalo de energías -  
emplazado y del orden de -----  
 $1.5 \times 10^{-14}$  cm<sup>2</sup> para el  $H_2^+$ .

B I B L I O G R A F I A

1. M.A.D. Fluendly y K.P. Lawley. Chemical Applications of Molecular Beam Scattering. Chapman and Hall, London, 1973.
2. C.Cisneros, I.Alvarez, C.F.Barnett, J.A.Ray y A.Russek. Phys. Rev. A, 14, No.1, 88-99 (1976).
3. J.M. Peek. Phys. Rev. 140, No.1A, A11-A17 (1965).
4. T.A. Green y J.M. Peek. Phys. Rev. 183, No.1, 166-179 (1969).
5. Yu.N. Demkov. Sov. Phys. JETP, 18, No.1, 138-142 (1964).
6. G.W. McClure. Phys. Rev. 140, No.3A, A769-A778 (1965).
7. J.R. Peterson y Y.K. Bae. Phys. Rev.A, 30, 2807 (1984).
8. J.W. Bond, K.W. Watson y J.A. Welch. Atomic Theory of Gas Dynamics. Adisson-Wesley, pp.68-165 (1965).
9. D. Bohm. Quantum Theory. Prentice Hall, N.J. p.231 (1951).
10. P. de Bruijn. Tesis doctoral, 1983.
11. I. Alvarez, C. Cisneros y A. Russek. Phys. Rev. A, 23, No.5, 2340-2346 (1981).
12. D.H. Jaecks, O. Yenen, M. Natarajan y D. Mueller. Phys. Rev. Let. 50, No.11, 825-828 (1983).
13. W.W. Lotz, M. Vogler y W. Baldreich. Z. Phys. A. Atoms and Nuclei, 302, 299-306 (1981).
14. D.K. Gibson y J. Los. Physica, 35, 258-272 (1967).
15. D.K. Gibson, J. Los y J. Schopman. Physica 40, 385-398 (1968).
16. I. Sauers, R.L. Fitzwilson, J.C. Ford y E.W. Thomas. Phys. Rev. A, 6, 1418 (1972).
17. B. Van Zyl, D. Jaecks, D. Pretzer y R. Geballe. Phys. Rev. 158, No.1, 29-33 (1967).

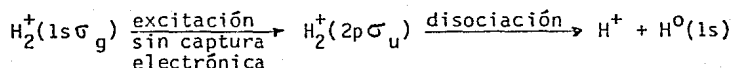
19. G.H. Dieke. Phys. Rev. 47, 870-876 (1935).
20. I. Alvarez, C. Cisneros, C.F. Barnett y J.A. Ray. Phys. Rev. 14, No.2, 602-607 (1976).
21. S.J. Anderson. J. Chem. Phys. Vol.60, No.8, 15 Abril 1974.
22. Y.K. Bae, M.J. Coggiola y J.R. Peterson. Phys. Rev. A,31,No.6,3627-3632 (1985).
23. A.G. Brenton, P.G. Fournier, B.L. Govers, E.G. Richard y J.H. Beynon. Proc. R. Soc. Lond. A 395, 111-125 (1984).
24. I. Alvarez, J. de Urquijo, A. Morales y H. Martínez. Trabajo presentado en Electronic and Atomic Collisions. Fourteenth International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions. Palo Alto, 1985.
25. F. Von Busch y G.H. Dunn. Phys. Rev. A, 5, No.1, 1726-1742 (1972).

## CONCLUSIONES

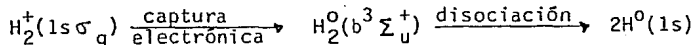
Al hacer incidir un haz monoenergético de iones moleculares hidrogenoides  $H_2^+$ , sobre blancos atómicos o moleculares, se detectan como -- productos de interés los fragmentos  $H^0$ ,  $H^+$  y  $H^-$ . Aunque la población estadística de un nivel vibracional en el  $H_2^+$  depende del elemento del cual se origina el haz, en la mayoría de los trabajos aquí revisados - el estado vibracional predominante es aquél con  $v=2$  (tercer nivel vibracional). La probabilidad o sección eficaz para captura electrónica depende del estado vibracional que posea el ión diatómico en el momento de la colisión; así como de la orientación del eje internuclear con respecto a la dirección de incidencia.

De los trabajos revisados en esta tesis se derivan los siguientes puntos concluyentes:

- 1.- La generación de protones ( $H^+$ ) proviene principalmente de la disociación del  $H_2^+$  en una excitación directa, es decir sin intercambio de carga, y descrita por transiciones del tipo Franck-Condon, hacia los estados repulsivos  $2p\sigma_u$ , y en menor medida al  $2p\pi_u$  de este mismo ión.



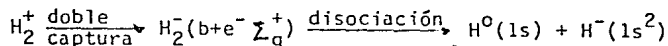
- 2.- El origen de los átomos  $H^0$  proviene principalmente de un proceso de captura electrónica en el que el ión  $H_2^+$  forma a la molécula de  $H_2^0$  en su estado no ligado  $b^3\Sigma_u^+$ , siendo este estado repulsivo, disociándose en  $2H^0(1s)$ .



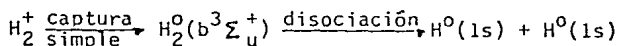


3.- Se pueden atribuir, al menos, tres procesos distintos que conducen a la formación de iones negativos  $H^-$ . \*

a) Doble captura electrónica y posterior disociación

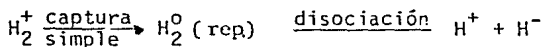


b) Dos capturas sucesivas con el  $b^3 \Sigma_u^+$  del  $H_2^0$  como estado intermedio



.. y seguido de  $H^0(1s) \xrightarrow{\text{captura simple}} H^-(1s^2)$

c) Una captura simple y autoseparación



El proceso c) es menos probable que los otros dos; para el b) es necesaria una teoría de colisiones múltiples que se ha evitado en este trabajo, precisamente porque las densidades experimentales son bajas; y para el a) existen discrepancias en los reportes sobre el comportamiento del estado repulsivo  $b+e^- \Sigma_g^+$  del  $H_2^-$ . Estos procesos pueden contribuir a la formación total de los iones  $H^-$  y el problema a resolver es saber la contribución relativa de cada uno de ellos. En el caso c) se sabe que esta contribución es pequeña comparada con las restantes, pero en los otros dos los resultados son igualmente aplicables a uno u otro caso. Es deseable poder distinguir de manera experimental entre los casos a) y b), y esto podría hacerse a través de un método que detectara en coincidencia tanto al ión negativo como al átomo neutro. En un caso la disociación se efectúa a lo largo del eje internuclear y la distribución de los fragmentos producidos tiene la simetría que resulta

\* Un cuarto proceso podría consistir en:  $H_2^+ + e^- \longrightarrow H_2^0(\text{repulsivo})$  y posteriormente  $H_2^0 + e^- \longrightarrow H_2^-(\text{repulsivo}) \longrightarrow H^- + H^0$ . Es decir, dos capturas simples en dos colisiones sucesivas pero sin que exista previa disociación de la molécula  $H_2^0$ . Al no existir información cuantitativa de este proceso, aquí se presenta sólo indicado.

de este hecho. En el otro caso esta simetría se pierde ya que la segunda colisión es independiente de la primera y la dirección en que el  $H^-$  viaja no necesariamente es la misma que la que originalmente poseía el  $H^0$ , y esto podrá observarse en la distribución registrada.

## APENDICE A

### ECUACIONES DE TRANSFORMACION ENTRE LOS SISTEMAS CM. Y LAB. E INTRODUCCION DE LAS LEYES DE ESCALAMIENTO

Se presenta en este apartado la deducción de las ecuaciones de transformación entre los sistemas centro de masa y laboratorio, para el evento colisional en el que se produce disociación con masas de los fragmentos distintas. Se ha pretendido hacer la exposición lo más clara posible por lo que todos los pasos algebraicos se han escrito explícitamente.

Las expresiones para el elemento de ángulo sólido entre los sistemas centro de masa (CM) y laboratorio (LAB) que son de fundamental importancia para la obtención de las secciones eficaces totales y diferenciales, se encuentran a partir del diagrama de Newton correspondiente al evento colisional.

En el presente caso se considerará que después de una colisión existe disociación, y en la que los fragmentos liberados poseen masas  $m_1$  y  $m_2$ . Las velocidades que estos mismos fragmentos tienen en los sistemas de referencia CM y LAB se denotan respectivamente por  $w_1$ ,  $w_2$  y  $v_1$ ,  $v_2$ . De igual forma  $\theta_1$  y  $\theta_2$  son los ángulos que forman las trayectorias de las partículas disociadas con respecto a la dirección del haz incidente cuya velocidad se denota por  $v_0$ , y medidos en el sistema del LAB.  $\phi_1$  y  $\phi_2$  son los ángulos correspondientes que forman los vectores velocidad  $w_1$  y  $w_2$  con respecto a la dirección del haz inicial y son medidos en el sistema CM. Dado que se supone que la disociación se verifica a lo largo del eje internuclear,  $\phi_1$  (o  $\phi_2$ ) indica también la orientación de dicho eje con respecto al vector  $v_0$ .

La representación geométrica o diagrama de Newton que describe al proceso colisional aparece a continuación, en la figura A.1.

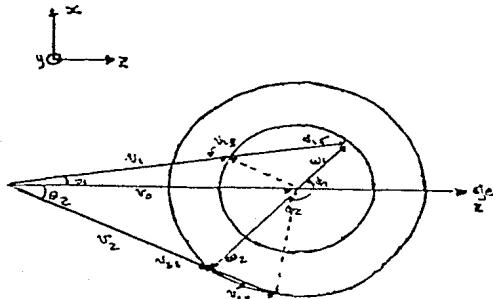


Fig.A.1. Diagrama de Newton representando a una colisión que induce disociación. Los símbolos se explican en el texto y aquí sólo se hará notar que la diferencia en magnitud de  $\vec{w}_1$  y  $\vec{w}_2$  determina una esfera de velocidades en cada caso (la presente figura es la proyección en el plano del papel). De este modo  $\phi_1$  y  $\phi_2$  se encuentran dentro del intervalo  $0 \leq \phi_i \leq 2\pi$ . Si se supone  $|\vec{w}_1| = |\vec{w}_2|$  entonces existe simetría en un semicírculo y los posibles valores de  $\phi_i$  son  $0 \leq \phi_i \leq \pi$ .

Los círculos en el diagrama anterior, indican la dirección y magnitud de los vectores  $v_1$  y  $v_2$  para una orientación particular del eje internuclear. Por supuesto este diagrama sólo da información parcial ya que el eje internuclear puede tener cualquier orientación en el espacio y por lo tanto los vectores  $w_1$  y  $w_2$  determinan no círculos sino superficies de esferas de velocidades, uno de cuyos cortes se representa en la figura anterior. Se ha mencionado ya (véase p. 57) que dados  $|w_1|$  y  $|w_2|$ , para cada valor de  $\theta_1$  y  $\theta_2$  existen dos valores de  $v_1$  y dos de  $v_2$  que se denotan por  $v_{iL}$  y  $v_{iR}$  ( $i=1,2$ ). Estas se refieren a una velocidad lenta y otra rápida que corresponden a los puntos sobre las superficies de las esferas de velocidades (círculos en la figura), en las cuales el vector  $v_i$  corta a dichas superficies para una  $\theta_i$  dada (líneas punteadas). Obviamente esto significa que, partículas detectadas a un ángulo  $\theta_i$ , provienen de dos orientaciones del eje internuclear con velocidades  $v_{iR}$  y  $v_{iL}$ , salvo en el caso en que  $\theta_i$  es máximo para el cual existe un solo valor de  $v_i$  y es aquél en el que  $\vec{v}_i$  es tangente a la esfera de velocidades.

Se considerará ahora el siguiente conjunto de ecuaciones que se derivan de las relaciones trigonométricas ley de los senos y ley de los cosenos aplicadas al diagrama de Newton anterior.

$$w_1 = \frac{\sin \theta_1}{\sin \phi_1} v_1 \quad - \text{A.1}$$

$$w_2 = \frac{\sin \theta_2}{\sin \phi_2} v_2 \quad - \text{A.2}$$

$$v_1^2 = v_0^2 + w_1^2 + 2v_0 w_1 \cos \phi_1 \quad - \text{A.3}$$

$$v_2^2 = v_0^2 + w_2^2 + 2v_0 w_2 \cos \phi_2 \quad - \text{A.4}$$

En la derivación de A.3, en realidad debe ser  $v_1^2 = v_0^2 + w_1^2 - 2v_0 w_1 \cos \phi_2$ , pero la suposición de que la disociación es a lo largo del eje internuclear implica el que se debe satisfacer

$$\phi_1 + \phi_2 = \pi \quad - A.5$$

por lo que  $\cos \phi_2 = \cos(\pi - \phi_1) = -\cos \phi_1$ . De igual forma en la deducción de A.4.

Al sustituir la ec. A.1 en la A.3 se llega a la siguiente ecuación de segundo grado:

$$v_1^2 = v_0^2 + \frac{\sin^2 \theta_1}{\sin^2 \phi_1} v_1^2 + 2v_0 \frac{\sin \theta_1}{\sin \phi_1} v_1 \cos \phi_1$$

$$v_1^2 \left(1 - \frac{\sin^2 \theta_1}{\sin^2 \phi_1}\right) - (2v_0 \sin \theta_1 \cot \phi_1) v_1 - v_0^2 = 0$$

cuya solución es

$$\begin{aligned} v_1 &= \frac{2v_0 \sin \theta_1 \cot \phi_1 \pm \sqrt{4v_0^2 \sin^2 \theta_1 \cot^2 \phi_1 + 4v_0^2 \left(1 - \frac{\sin^2 \theta_1}{\sin^2 \phi_1}\right)}}{2 \left(1 - \frac{\sin^2 \theta_1}{\sin^2 \phi_1}\right)} \\ &= \frac{2v_0 \left\{ \frac{\sin \theta_1 \cot \phi_1 \pm \sqrt{(\sin^2 \theta_1 \cos^2 \phi_1 + \sin^2 \phi_1 - \sin^2 \theta_1) / \sin^2 \phi_1}}{\sin^2 \phi_1 - \sin^2 \theta_1} \right\}}{\sin^2 \phi_1} \\ &= v_0 \sin \phi_1 \frac{\sin \theta_1 \cos \phi_1 \pm \sqrt{-\sin^2 \theta_1 (1 - \cos^2 \phi_1) + \sin^2 \phi_1}}{\sin^2 \phi_1 - \sin^2 \theta_1} \\ &= \frac{v_0 \sin \phi_1}{\sin^2 \phi_1 - \sin^2 \theta_1} \left\{ \sin \theta_1 \cos \phi_1 \pm \sqrt{\sin^2 \phi_1 (1 - \sin^2 \theta_1)} \right\} \\ v_1 &= \frac{v_0 \sin^2 \phi_1}{\sin^2 \phi_1 - \sin^2 \theta_1} (\sin \theta_1 \cot \phi_1 \pm \cos \theta_1) \quad - A.6 \end{aligned}$$

Igualmente, al sustituir A.2 en A.4, junto con la condición A.5 que permite escribir  $\text{sen}^2\phi_2 = \text{sen}^2\theta_1$

$$v_2 = \frac{v_0 \text{sen}^2\phi_1}{\text{sen}^2\theta_1 - \text{sen}^2\theta_2} \left( -\text{sen}\theta_2 \cot\phi_1 \pm \cos\theta_2 \right) \quad - A.7$$

Las expresiones A.6 y A.7 permiten mostrar formalmente la validez de la suposición  $v_1 \sim v_0$  y  $v_2 \sim v_0$  para  $\theta$  pequeñas. Esto se logra haciendo  $\theta_1 = \theta_2 = 0^\circ$  en A.6 y A.7, encontrándose que  $|v_1| = |v_0|$  y  $|v_2| = |v_0|$ .

Manejando nuevamente las ecuaciones A.1 y A.3 para encontrar una relación entre los ángulos  $\phi_1$  y  $\theta_1$ , se tiene:

$$\frac{\text{sen}^2\phi_1}{\text{sen}^2\theta_1} w_1^2 = v_0^2 + w_1^2 + 2v_0 w_1 \cos\phi_1$$

$$\left( \frac{w_1^2}{\text{sen}^2\theta_1} \right) \cos^2\phi_1 + (2v_0 w_1) \cos\phi_1 + \left( v_0^2 + w_1^2 - \frac{w_1^2}{\text{sen}^2\theta_1} \right) = 0$$

que al resolver para  $\cos\phi_1$

$$\begin{aligned} \cos\phi_1 &= \frac{-2v_0 w_1 \pm \sqrt{4v_0^2 w_1^2 - 4 \left( \frac{w_1^2}{\text{sen}^2\theta_1} \right) \left( v_0^2 + w_1^2 - \frac{w_1^2}{\text{sen}^2\theta_1} \right)}}{2 \left( \frac{w_1^2}{\text{sen}^2\theta_1} \right)} \\ &= \frac{2w_1}{2w_1^2/\text{sen}^2\theta_1} \left[ -v_0 \pm \sqrt{v_0^2 - \frac{1}{\text{sen}^2\theta_1} \left( \frac{v_0^2 \text{sen}^2\theta_1 + w_1^2 \text{sen}^2\theta_1 - w_1^2}{\text{sen}^2\theta_1} \right)} \right] \\ &= \frac{\text{sen}^2\theta_1}{w_1} \left[ -v_0 \pm \frac{1}{\text{sen}^2\theta_1} \sqrt{v_0^2 \text{sen}^4\theta_1 - v_0^2 \text{sen}^2\theta_1 - w_1^2 \text{sen}^2\theta_1 + w_1^2} \right] \\ &= \frac{1}{w_1} \left[ -v_0 \text{sen}^2\theta_1 \pm \sqrt{-v_0^2 \text{sen}^2\theta_1 (1 - \text{sen}^2\theta_1) + w_1^2 (1 - \text{sen}^2\theta_1)} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \cos \theta_1 &= \frac{1}{w_1} \left[ -v_o \operatorname{sen}^2 \theta_1 \pm \sqrt{-v_o^2 \operatorname{sen}^2 \theta_1 \cos^2 \theta_1 + w_1^2 \cos^2 \theta_1} \right] \\ &= \frac{1}{w_1} \left[ -v_o \operatorname{sen}^2 \theta_1 \pm \sqrt{\cos^2 \theta_1 (w_1^2 - v_o^2 \operatorname{sen}^2 \theta_1)} \right] \\ &= -\frac{v_o}{w_1} \operatorname{sen}^2 \theta_1 \pm \sqrt{1 - \left(\frac{v_o}{w_1}\right)^2 \operatorname{sen}^2 \theta_1} \cos \theta_1, \end{aligned}$$

o en términos del  $\operatorname{sen} \theta_1 = \sqrt{1 - \cos^2 \theta_1}$

$$\begin{aligned} \operatorname{sen}^2 \theta_1 &= 1 - \cos^2 \theta_1 \\ &= 1 - \left\{ \left[ \left(\frac{v_o}{w_1}\right)^2 \operatorname{sen}^4 \theta_1 + \left[ 1 - \left(\frac{v_o}{w_1}\right)^2 \operatorname{sen}^2 \theta_1 \right] \cos^2 \theta_1 \pm 2 \left(\frac{v_o}{w_1}\right) \operatorname{sen}^2 \theta_1 \cos \theta_1 \sqrt{1 - \left(\frac{v_o}{w_1}\right)^2 \operatorname{sen}^2 \theta_1} \right] \right\} \\ &= 1 - \left(\frac{v_o}{w_1}\right)^2 \operatorname{sen}^4 \theta_1 - \cos^2 \theta_1 + \left(\frac{v_o}{w_1}\right)^2 \operatorname{sen}^2 \theta_1 \cos^2 \theta_1 \pm 2 \left(\frac{v_o}{w_1}\right) \operatorname{sen}^2 \theta_1 \cos \theta_1 \sqrt{1 - \left(\frac{v_o}{w_1}\right)^2 \operatorname{sen}^2 \theta_1} \\ &= \operatorname{sen}^2 \theta_1 - \left(\frac{v_o}{w_1}\right)^2 \operatorname{sen}^4 \theta_1 + \left(\frac{v_o}{w_1}\right)^2 \operatorname{sen}^2 \theta_1 \cos^2 \theta_1 \pm 2 \left(\frac{v_o}{w_1}\right) \operatorname{sen}^2 \theta_1 \cos \theta_1 \sqrt{1 - \left(\frac{v_o}{w_1}\right)^2 \operatorname{sen}^2 \theta_1} \\ &= \operatorname{sen}^2 \theta_1 \left\{ \left[ 1 - \left(\frac{v_o}{w_1}\right)^2 \operatorname{sen}^2 \theta_1 \right] + \left[ \left(\frac{v_o}{w_1}\right)^2 \cos^2 \theta_1 \right] \pm 2 \left(\frac{v_o}{w_1}\right) \cos \theta_1 \sqrt{1 - \left(\frac{v_o}{w_1}\right)^2 \operatorname{sen}^2 \theta_1} \right\} \\ &= \operatorname{sen}^2 \theta_1 \left\{ \sqrt{1 - \left(\frac{v_o}{w_1}\right)^2 \operatorname{sen}^2 \theta_1} \pm \left(\frac{v_o}{w_1}\right) \cos \theta_1 \right\}^2 \\ \therefore \operatorname{sen} \theta_1 &= \pm \left\{ \sqrt{1 - \left(\frac{v_o}{w_1}\right)^2 \operatorname{sen}^2 \theta_1} \pm \left(\frac{v_o}{w_1}\right) \cos \theta_1 \right\} \operatorname{sen} \theta_1 \end{aligned}$$

De manera análoga

$$\operatorname{sen} \phi_2 = \pm \left\{ \sqrt{1 - \left(\frac{v_0}{w_2}\right)^2 \operatorname{sen}^2 \theta_2} \pm \left(\frac{v_0}{w_2}\right) \cos \theta_2 \right\} \operatorname{sen} \theta_2 \quad - A.9$$

y

$$\cos \phi_2 = -\frac{v_0}{w_2} \operatorname{sen}^2 \theta_2 \pm \sqrt{1 - \left(\frac{v_0}{w_2}\right)^2 \operatorname{sen}^2 \theta_2} \cos \theta_2 \quad - A.10$$

Se observa que para  $\theta_1 = \theta_2 = 0^\circ$  en A.8 y A.9, se tiene  $\operatorname{sen} \phi_1$  y  $\operatorname{sen} \phi_2$  igual a cero, lo cual se satisface sólo si  $\phi_1 = \phi_2 = 0$ , como era de esperarse.

El siguiente paso a realizar es encontrar la diferencial  $d\phi_1$  (y  $d\phi_2$ ), que es necesaria para encontrar la expresión del elemento de ángulo sólido  $d\Omega$ .  
 $d\Omega_{icm} = \operatorname{sen} \phi_i d\phi_i d\xi_i$ ,  $i=1, 2$ .

Diferenciando A.8

$$\cos \phi_1 d\phi_1 = \pm \cos \theta_1 \left\{ \sqrt{1 - \left(\frac{v_0}{w_1}\right)^2 \operatorname{sen}^2 \theta_1} \pm \left(\frac{v_0}{w_1}\right) \cos \theta_1 \right\} d\theta_1 \pm$$

$$\operatorname{sen} \theta_1 \left\{ \frac{1}{2} \left[ 1 - \left(\frac{v_0}{w_1}\right)^2 \operatorname{sen}^2 \theta_1 \right]^{-1/2} \left[ -2 \left(\frac{v_0}{w_1}\right)^2 \operatorname{sen} \theta_1 \cos \theta_1 \right] \mp \left(\frac{v_0}{w_1}\right) \operatorname{sen} \theta_1 \right\} d\theta_1$$

$$= \cos \theta_1 \frac{\operatorname{sen} \phi_1}{\operatorname{sen} \theta_1} d\theta_1 \pm \operatorname{sen} \theta_1 \left\{ \frac{\frac{1}{2} \left[ -2 \left(\frac{v_0}{w_1}\right)^2 \operatorname{sen} \theta_1 \cos \theta_1 \right]}{\sqrt{1 - \left(\frac{v_0}{w_1}\right)^2 \operatorname{sen}^2 \theta_1}} \mp \left(\frac{v_0}{w_1}\right) \operatorname{sen} \theta_1 \right\} d\theta_1$$

$$= \frac{\cos \theta_1}{\operatorname{sen} \theta_1} \operatorname{sen} \phi_1 d\theta_1 \mp \operatorname{sen} \theta_1 \left\{ \frac{\left(\frac{v_0}{w_1}\right)^2 \operatorname{sen} \theta_1 \cos \theta_1 \pm \left(\frac{v_0}{w_1}\right) \sqrt{1 - \left(\frac{v_0}{w_1}\right)^2 \operatorname{sen}^2 \theta_1} \operatorname{sen} \theta_1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v_0}{w_1}\right)^2 \operatorname{sen}^2 \theta_1}} \right\} d\theta_1$$

$$= \frac{\cos \theta_1}{\operatorname{sen} \theta_1} \operatorname{sen} \phi_1 d\theta_1 \mp \frac{\left(\frac{v_0}{w_1}\right) \operatorname{sen} \theta_1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v_0}{w_1}\right)^2 \operatorname{sen}^2 \theta_1}} \left[ \left( \pm \left\{ \sqrt{1 - \left(\frac{v_0}{w_1}\right)^2 \operatorname{sen}^2 \theta_1} \pm \left(\frac{v_0}{w_1}\right) \cos \theta_1 \right\} \operatorname{sen} \theta_1 \right) \right] d\theta_1$$



$$\cos \phi_1 d\phi_1 = \left\{ \frac{\cos \theta_1}{\sin \theta_1} \sin \phi_1 \mp \frac{\left(\frac{v_0}{w_1}\right) \sin \theta_1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v_0}{w_1}\right)^2 \sin^2 \theta_1}} \sin \phi_1 \right\} d\theta_1 \quad , \quad - A.10.a$$

es decir

$$\begin{aligned} d\phi_1 &= \pm \frac{\sin \phi_1}{\cos \phi_1} \left\{ \left( \pm \frac{\cos \theta_1}{\sin \theta_1} - \frac{\left(\frac{v_0}{w_1}\right) \sin \theta_1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v_0}{w_1}\right)^2 \sin^2 \theta_1}} \right) \right\} d\theta_1 \\ &= \pm \frac{\sin \phi_1}{\cos \phi_1} \left\{ \frac{\pm \cos \theta_1 \sqrt{1 - \left(\frac{v_0}{w_1}\right)^2 \sin^2 \theta_1} - \left(\frac{v_0}{w_1}\right) \sin^2 \theta_1}{\sin \theta_1 \sqrt{1 - \left(\frac{v_0}{w_1}\right)^2 \sin^2 \theta_1}} \right\} d\theta_1 \\ &= \pm \frac{\sin \phi_1}{\cos \phi_1} \left\{ \frac{\cos^2 \phi_1}{\sin \theta_1 \sqrt{1 - \left(\frac{v_0}{w_1}\right)^2 \sin^2 \theta_1}} \right\} d\theta_1 \end{aligned}$$

$$d\phi_1 = \pm \frac{\sin \phi_1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v_0}{w_1}\right)^2 \sin^2 \theta_1} \sin \theta_1} d\theta_1 \quad , \quad - A.11$$

Por lo tanto

$$d\Omega_{1cm} = \pm \frac{\sin^2 \phi_1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v_0}{w_1}\right)^2 \sin^2 \theta_1} \sin \theta_1} d\theta_1 d\phi_1 \quad ,$$

o bien, sustituyendo  $\sin \phi_1$  como está dado por A.8

$$d\Omega_{1cm} = \pm \frac{\left[ \sqrt{1 - \left(\frac{v_0}{w_1}\right)^2 \sin^2 \theta_1} \pm \left(\frac{v_0}{w_1}\right) \cos \theta_1 \right]^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{v_0}{w_1}\right)^2 \sin^2 \theta_1}} d\Omega_{1Lab} \quad - A.12$$

La expresión  $d\Omega_{2cm}$  que corresponde a la segunda partícula, se encuentra mediante el mismo procedimiento anterior pero con las ecuaciones que involucran a esa segunda partícula. El resultado para este caso es:

$$d\Omega_{2cm} = \pm \frac{\left[ \sqrt{1 - \left(\frac{v_o}{w_2}\right)^2 \sin^2 \theta_2} \pm \left(\frac{v_o}{w_2}\right) \cos \theta_2 \right]^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{v_o}{w_2}\right)^2 \sin^2 \theta_2}} d\Omega_{2lab} \quad - A.13$$

Las ecuaciones A.12 y A.13 son de carácter general ya que hasta este punto no se han hecho suposiciones adicionales a la establecida por A.5.

Ahora se analizarán algunos de los resultados a que conducen las -- ecuaciones anteriores. Primero se encontrará aquél o aquéllos valores de  $\phi$  que corresponden a  $\theta_i$  máxima\*. Cuando  $\theta_i$  es máximo,  $v_i$  es tangente a la esfera de velocidades formándose un triángulo rectángulo con  $v_i$  y  $w_i$  -- como catetos y  $v_o$  como hipotenusa, de este modo se satisface: (se trabajará solamente con la partícula 1 dado que con la 2 la situación es simétrica)

$$\text{sen} \theta_{1max} = \frac{w_1}{v_o} \quad - A.14$$

con este valor del  $\text{sen} \theta_{max}$  al sustituir en A.8 se encuentra el valor de  $\phi$ , correspondiente

$$\begin{aligned} \text{sen} \phi &= \pm \left\{ \sqrt{1 - \left(\frac{v_o}{w_1}\right)^2 \left(\frac{w_1}{v_o}\right)^2} \pm \left(\frac{v_o}{w_1}\right) \left(\frac{w_1}{v_o}\right) \sqrt{1 - \left(\frac{w_1}{v_o}\right)^2} \right\} \left(\frac{w_1}{v_o}\right) \\ &= \pm \sqrt{1 - \left(\frac{w_1}{v_o}\right)^2} \\ \text{sen} \phi &= \pm \sqrt{1 - \left(\frac{w_1}{v_o}\right)^2} \end{aligned} \quad - A.15$$

\* En lugar de encontrar una función  $\theta = \theta(\phi)$ , y efectuar el procedimiento usual en el cálculo diferencial para conocer los puntos extremos de la función, se recurre a la geometría involucrada a través del diagrama de Newton.

De acuerdo con este resultado, cuando se tiene  $\theta_{\chi}^{\max}$ , el valor de  $\varphi$ , no es  $\pi/2$  sino ligeramente mayor  $(\varphi = \text{sen}^{-1}(\pi \pm \sqrt{1 - (w_1/v_0)^2})^2)$ , dependiendo esto de la razón  $w_1/v_0$ . La simetría que existe en los dos semicírculos, superior e inferior, se manifiesta en los dos signos de la raíz de A.15, aunque en realidad lo que esto indica es la formación de un cono cuya superficie es tangente a la esfera de velocidades (véase p.59).

Otro punto muy importante que puede derivarse de las expresiones del  $\text{sen}\varphi_{\chi}$  y  $d\Omega_{\text{cm}}$ , es para el caso en que los ángulos  $\theta_{\chi}$  detectados en el laboratorio son muy pequeños (tal que es válida la aproximación  $\text{sen}\theta_{\chi} \sim \theta_{\chi}$ ). Esto proviene de aquellas situaciones -las más- en las que  $w_{\chi} \ll v_{\chi}$ , o bien cuando el eje internuclear forma ángulos pequeños con la dirección del haz incidente. Ambas situaciones deben poder diferenciarse experimentalmente ya que la primera de ellas conducirá a valores pequeños de  $\theta_{\chi}$  no importando la dirección en la que se efectúe la disociación; en cambio en la segunda, aparte de la detección de  $\theta_{\chi}$  pequeñas, pueden encontrarse fragmentos a ángulos mayores dependiendo de la magnitud de  $w_{\chi}/v_0$ . De cualquier modo, la aproximación de  $d\Omega_{\text{cm}}$  para ángulos pequeños se hará por medio de una serie de Taylor.

De acuerdo con la aproximación de Taylor aplicada a la expresión A.8

$$f(x) = f(x_0) + (x-x_0)f'(x_0) + \dots + \frac{(x-x_0)^n}{n!} f^n(x_0) \quad - A.16$$

en la que se identifica a

$$f(x) = \text{sen}\varphi_1; \quad x = \text{sen}\theta_1; \quad x_0 = \frac{w_1}{v_0} \quad \text{y} \quad f(x_0) = f(x) \Big|_{x=x_0} = \pm \frac{w_1}{v_0} \left\{ \pm \frac{v_0}{w_1} (\pm) \sqrt{1 - \left(\frac{w_1}{v_0}\right)^2} \right\} = \pm \sqrt{1 - \left(\frac{w_1}{v_0}\right)^2} = \pm \sqrt{1 - x_0^2} \quad - A.17$$

siendo  $x_0 = \text{sen}\theta_{\text{max}} = \frac{w_1}{v_0}$  aquel punto en el que las raíces de  $\sqrt{1 - \left(\frac{v_0}{w_1}\right)^2 \text{sen}^2\theta_1}$  pasan de reales a imaginarias.

En términos de las variables introducidas en A.17, la ecuación A.8 toma la forma

$$f(x) = \text{sen}\varphi_1 = \pm x \left\{ \sqrt{1 - \frac{x^2}{x_0^2}} + \frac{\sqrt{1-x^2}}{x_0} \right\}$$

y a partir de la cual:

$$\begin{aligned}
 f'(x) &= \pm \left\{ \sqrt{1-x^2/x_0^2} \pm \frac{\sqrt{1-x^2}}{x_0} \right\} \pm x \left\{ \frac{-\frac{1}{2} \frac{2x}{x_0^2}}{\sqrt{1-x^2/x_0^2}} \pm \frac{-\frac{1}{2} 2x}{x_0 \sqrt{1-x^2}} \right\} \\
 &= \frac{f(x)}{x} \mp x^2 \left\{ \frac{\sqrt{1-x^2} \pm x_0 \sqrt{1-x^2/x_0^2}}{x_0^2 \sqrt{1-x^2} \sqrt{1-x^2/x_0^2}} \right\} \\
 &= \frac{f(x)}{x} \mp x^2 \left\{ \frac{\frac{\sqrt{1-x^2}}{x_0} \pm x_0 \sqrt{1-\frac{x^2}{x_0^2}}}{x_0^2 \sqrt{1-x^2} \sqrt{1-\frac{x^2}{x_0^2}}} \right\} \\
 &= \frac{f(x)}{x} \mp \frac{xx_0 \left\{ \pm \sqrt{1-\frac{x^2}{x_0^2}} + \frac{\sqrt{1-x^2}}{x_0} \right\} x}{x_0^2 \sqrt{1-x^2} \sqrt{1-\frac{x^2}{x_0^2}}} \\
 &= \frac{f(x)}{x} \mp \frac{x}{x_0 \sqrt{1-x^2} \sqrt{1-x^2/x_0^2}} \left\{ \pm \sqrt{1-x^2/x_0^2} \pm \frac{\sqrt{1-x^2}}{x_0} \right\} \\
 &= \frac{f(x)}{x} \mp \frac{x f(x)}{x_0 \sqrt{1-x^2} \sqrt{1-x^2/x_0^2}} \\
 &= f(x) \left\{ \frac{1}{x} \mp \frac{x}{x_0 \sqrt{1-x^2} \sqrt{1-x^2/x_0^2}} \right\}
 \end{aligned}$$

Sustituyendo en A.16 hasta primer orden, se tiene

$$\begin{aligned}
 f(x) &= f(x_0) + \frac{x-x_0}{x_0} f(x_0) \mp (x-x_0) \frac{(v_0/w_1) x_0 f(x_0)}{\sqrt{1-x_0^2} \sqrt{1-(w_0/v_1)^2} x_0^2} + \dots \\
 &= f(x_0) \left\{ 1 + x/x_0 - 1 \mp \dots \right\}
 \end{aligned}$$

$$f(x) = f(x_0) \frac{x}{x_0} + \dots \quad - A.18$$

De acuerdo con A.17 el  $\text{sen}\theta_1$  toma la forma

$$\begin{aligned} \text{sen}\theta_1 &= 1 - x_0^2 \frac{x}{x_0} \\ &= 1 - \left(\frac{w_1}{v_0}\right)^2 \left(\frac{v_0}{w_1}\right) \text{sen}\theta_1 \end{aligned}$$

y ya que  $w_1 \ll v_0$  entonces  $1 - \left(\frac{w_1}{v_0}\right)^2 \rightarrow 1$ , por lo que

$$\text{sen}\theta_1 \sim \left(\frac{v_0}{w_1}\right) \text{sen}\theta_1 \quad - A.19$$

Sustituyendo este resultado A.19 en A.11 se encuentra

$$d\theta_1 = \pm \frac{(v_0/w_1) \text{sen}\theta_1}{\text{sen}\theta_1 \left\{ 1 - \left(\frac{v_0}{w_1}\right)^2 \text{sen}^2\theta_1 \right\}} v_z d\theta_1$$

y por lo tanto

$$d\Omega_{1\text{cm}} = \pm \frac{(v_0/w_1)^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{v_0}{w_1}\right)^2 \text{sen}^2\theta_1}} d\Omega_{\text{lab}} \quad - A.20$$

Nótese que debido al hecho de que  $v_0/w_1 \gg 1$  entonces  $\theta_1$  debe ser muy pequeña para que existan raíces reales, como ya se había mencionado. Por otra parte, existe una singularidad cuando  $\text{sen}\theta_1 = w_1/v_0$ , que es precisamente el valor máximo que puede alcanzar  $\theta_1$ . En este caso el jacobiano de la transformación entre los elementos de ángulo sólido explota, y también lo hace la sección eficaz. Experimentalmente esta singularidad no se observa por las razones expuestas en el Cap. III.

Finalmente se considerará la situación en la que cada uno de los fragmentos disociados adquiere la mitad de la energía  $E_d$  que es liberada posterior a la disociación, y la mitad de la masa total  $M$ . En este caso:

$$\frac{v_0}{w_1} = \frac{\sqrt{2E_0/M}}{\sqrt{\frac{2(E_d)}{1/2 M}}} = \frac{\sqrt{2E_0 \left(\frac{1}{2}M\right)}}{\sqrt{M E_d}} = (E_0/E_d)^{1/2}$$

en donde  $E_0$  es la energía cinética del proyectil. Con esto la ecuación A.20 se escribe

$$d\Omega_{cm} = \pm \frac{E_0/E_d}{\sqrt{1 - \frac{E_0}{E_d} \sin^2 \theta_1}} d\Omega_{lab}$$

$$d\Omega_{cm} = \pm \frac{E_0}{E_d^{1/2} (E_d - E_0 \theta_1^2)^{1/2}} d\Omega_{lab} \quad - A.21$$

que es precisamente la expresión usada por Cisneros et al<sup>(1)</sup>.

Esta relación entre los elementos de ángulo sólido en los sistemas  $cm$  y  $lab$  permite encontrar una expresión para la distribución angular  $dN$  de los fragmentos disociados. En efecto, si  $N$  denota al número de partículas incidentes,  $N_t$  a los átomos presentes en el blanco, ambos por unidad de área,  $d\Omega_{cm}$  el elemento de ángulo sólido en el sistema  $cm$ , y  $\sigma(R, \phi, \xi)$  la sección eficaz de captura electrónica; entonces

$$dN = \frac{NN_t}{4\pi} \sigma(R, \phi, \xi) d\Omega_{cm} \quad - A.22$$

La dependencia funcional de  $\sigma$  con  $R$  y  $\phi$ , proviene del hecho de que el valor de  $R$  en el momento de la captura determina la forma de la distribución angular. Establecido que  $E_d = E_d(R)$  y denotando por  $\rho(R)dR$  a la probabilidad de que la molécula tenga una separación internuclear entre  $R$  y  $R+dR$ , siendo  $\rho$  el cuadrado de la magnitud de la función de onda vibracional, de la expresión A.22 se tiene:

$$\frac{d^2N}{dE_d d\Omega_{cm}} = \frac{NN_t}{4\pi} \frac{\rho(R) dR}{dE_d} \sigma(R, \phi, \xi) \quad - A.23$$

y de acuerdo con la ecuación de transformación A.21

$$\frac{d^2N}{dE_d d\Omega_{lab}} = \frac{NN_t}{4\pi} \frac{\rho(R)}{dE_d/dR} \frac{E_0 \sigma(R, \phi, \xi)}{E_d^{1/2} (E_d - E_0 \theta_1^2)^{1/2}} \quad - A.24$$

Cuando experimentalmente se mide únicamente la distribución angular, la ecuación A.24 debe integrarse sobre  $E_d$  desde un valor mínimo  $E_0 \theta^2$ , valor para el cual existe una singularidad en A.24, y también integrarse sobre la separación internuclear  $R$  ya que ésta no es directamente medible en un experimento y  $E_d$  es función de ella. El resultado es <sup>(1)</sup>

$$\frac{1}{E\theta} \frac{dN}{d\Omega_{lab}} = \frac{NN_t}{4\pi} \int_0^{R_d} \frac{G(R, \phi, \xi) \rho(R) dR}{E_d^{1/2} (E_d - E_0 \theta^2)^{1/2}} \quad , \quad - A.25$$

siendo  $R_d$  aquél valor de  $R$  para el cual  $E_d = E_0 \theta^2$ . El resultado debe también integrarse sobre la coordenada  $\xi$  que no es directamente medible.

La expresión última, A.25, muestra el tipo de variables reducidas que deben introducirse en un experimento como el descrito en este apartado. De este modo, al graficar  $\frac{1}{E_0} \frac{dG}{d\Omega_{lab}}$  vs  $E\theta^2$ , todos los datos de la sección eficaz deben caer en una curva universal (salvo posiblemente por un factor constante que puede eliminarse mediante un procedimiento de normalización) la cual debe interpretarse de acuerdo a un proceso físico. De esta manera, la física involucrada quedará descrita por medio de esa interpretación.

### B I B L I O G R A F I A

- (1) C. Cisneros, I. Alvarez, C.F. Barnett, J.A. Ray y A. Russek.  
Phys. Rev. A, 14. No.1, 88-99 (1976).

## APENDICE B

En esta sección se presenta la deducción de la expresión para la energía liberada en el sistema centro de masa en una colisión disociativa. Esta deducción se basa en la técnica de detección en coincidencia realizada por P. De Bruijn<sup>(1)</sup>, que mide directamente el tiempo de llegada de los fragmentos provenientes de una colisión y la separación entre ellos. La dinámica de la colisión es representada en el diagrama de Newton que aparece en la Fig. 1.B. Ahí mismo se identifican cada uno de los símbolos introducidos. Nótese que este diagrama es sólo una proyección en el plano del papel, y que existe simetría axial tomándose la dirección de incidencia del proyectil como eje de simetría.

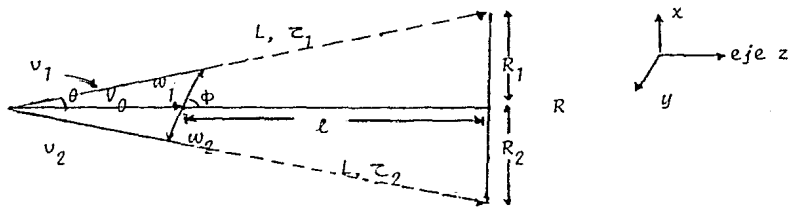


Fig.1.B. Diagrama de Newton en el cual:

$w_1, w_2$  son las velocidades en el sistema centro de masa

$v_1, v_2$  se refieren a las velocidades en el sistema del laboratorio

$\phi$  es la orientación del eje internuclear con la dirección de incidencia

$V$  es la velocidad inicial del haz

$\theta$  es el ángulo medido en el laboratorio

$l$  es la longitud desde la cámara de colisiones hasta el detector

$R_1, R_2$  son las distancias con que los fragmentos 1 y 2 llegan al detector

Se denotan por  $m_1, m_2, \tau_1$  y  $\tau_2$  las masas y tiempos de llegada al detector de los fragmentos 1 y 2 respectivamente.

En el sistema CM las partículas emergen en direcciones contrarias y el momento lineal se conserva

$$m_1 \bar{w}_1 + m_2 \bar{w}_2 = 0 \quad \text{--- B.1.}$$

de donde

$$\bar{w}_1 = - \frac{m_2}{m_1} \bar{w}_2$$

y con magnitud

$$w_1 = \frac{m_2}{m_1} w_2 \quad \text{--- B.2}$$



La velocidad relativa entre las partículas es

$$\bar{w} = \bar{w}_1 - \bar{w}_2 \quad - \text{B.3}$$

que debido a B.2 puede escribirse

$$\bar{w} = - \frac{m_1 + m_2}{m_1} \bar{w}_2 \quad - \text{B.3.a}$$

o bien

$$\bar{w} = \frac{m_1 + m_2}{m_2} \bar{w}_1 \quad - \text{B.3.b}$$

El tiempo de vuelo  $\tau_i$  de cada fragmento es el tiempo que tarda en recorrer la distancia  $L$  con una velocidad  $\bar{v}_i$  ( $i=1,2$ ), y es igual al tiempo que utiliza en recorrer la distancia  $l$  pero con una velocidad  $\bar{v}_i$  paralela a  $\bar{V}_0$  ( $\bar{v}_{i\parallel}$ ). En lo que sigue el paralelismo o perpendicularidad se hará con referencia a la dirección de  $\bar{V}_0$ .

Para cada fragmento se tiene

$$\tau_1 = \frac{l}{v_{1\parallel}} \quad \text{y} \quad \tau_2 = \frac{l}{v_{2\parallel}} \quad - \text{B.4}$$

se tiene las siguientes relaciones entre las velocidades  $v$  y  $w$

$$v_{1\parallel} = V_0 + w_{1\parallel} \quad v_{1\perp} = w_{1\perp} \quad - \text{B.5}$$

$$v_{2\parallel} = V_0 - w_{2\parallel} \quad v_{2\perp} = w_{2\perp}$$

que de acuerdo con B.3.a y B.3.b se pueden escribir

$$v_{1\parallel} = V_0 + \frac{m_2}{M} w_{\parallel} \quad v_{1\perp} = \frac{m_2}{M} w_{\perp} \quad - \text{B.6}$$

$$v_{2\parallel} = V_0 - \frac{m_1}{M} w_{\parallel} \quad v_{2\perp} = \frac{m_1}{M} w_{\perp}$$

habiéndose denotado por  $M$  a  $m_1+m_2$ .

Con lo anterior, la ecuación B.4 toma la forma

$$\tau_1 = \frac{l}{V_0 + \frac{m_2}{M} w_{\parallel}} \quad \text{y} \quad \tau_2 = \frac{l}{V_0 - \frac{m_1}{M} w_{\parallel}} \quad - \text{B.7}$$

La diferencia en el tiempo de vuelo de los fragmentos es:

$$z = z_2 - z_1 \quad - 8.8$$

y es una cantidad observable en el laboratorio. Sustituyendo 8.7 en 8.8 se encuentra

$$\begin{aligned} z &= \frac{\ell}{v_0 - \frac{m_1}{M} \omega_{11}} - \frac{\ell}{v_0 + \frac{m_2}{M} \omega_{11}} \\ &= \ell \frac{[v_0 + (m_2/M) \omega_{11} - v_0 + (m_1/M) \omega_{11}]}{\left[ \left( v_0 - \frac{m_1}{M} \omega_{11} \right) \left( v_0 + \frac{m_2}{M} \omega_{11} \right) \right]} \\ &= \ell \frac{\left[ \frac{m_1 + m_2}{M} \omega_{11} \right]}{\left[ v_0^2 \left( 1 - \frac{m_1}{M} \frac{\omega_{11}}{v_0} \right) \left( 1 + \frac{m_2}{M} \frac{\omega_{11}}{v_0} \right) \right]} \\ z &= \frac{\ell \omega_{11}}{v_0^2 \left[ \left( 1 - \frac{m_1}{M} \frac{\omega_{11}}{v_0} \right) \left( 1 + \frac{m_2}{M} \frac{\omega_{11}}{v_0} \right) \right]} \quad - 8.9 \end{aligned}$$

Puede realizarse un paso algebraico adicional y desarrollar el producto que aparece entre paréntesis en el denominador, el resultado de ello es  $1 + (m_2 - m_1) \omega_{11} / M v_0 - m_1 m_2 \omega_{11}^2 / M^2 v_0^2$ , que en el caso particular de masas iguales y la aproximación  $\omega_{11}^2 \ll v_0^2$  se reduce a 1 y por lo tanto  $z = (\ell \omega_{11}) / v_0^2$ , que es la expresión usada por De Bruijn.

La distancia R registrada en el detector está dada por:

$$\begin{aligned} R &= R_1 + R_2 \\ &= v_{11} z_1 + v_{21} z_2 \\ &= \omega_{11} z_1 + \omega_{21} z_2 \\ &= \frac{m_2}{M} \omega_{11} \left( \frac{\ell}{v_0 + \frac{m_2}{M} \omega_{11}} \right) + \frac{m_1}{M} \omega_{11} \left( \frac{\ell}{v_0 - \frac{m_1}{M} \omega_{11}} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 R &= \frac{\ell \omega_1}{M} \left[ \frac{m_2}{V_o + \frac{m_2}{M} \omega_{11}} + \frac{m_1}{V_o - \frac{m_1}{M} \omega_{11}} \right] \\
 &= \frac{\ell \omega_1}{M} \left[ \frac{m_2 \left( V_o - \frac{m_1}{M} \omega_{11} \right) + m_1 \left( V_o + \frac{m_2}{M} \omega_{11} \right)}{\left( V_o + \frac{m_2}{M} \omega_{11} \right) \left( V_o - \frac{m_1}{M} \omega_{11} \right)} \right] \\
 &= \frac{\ell \omega_1}{M} \left[ \frac{V_o m_2 + m_1 V_o - \frac{m_1 m_2}{M} \omega_{11} + \frac{m_1 m_2}{M} \omega_{11}}{V_o^2 \left( 1 + \frac{m_2}{M} \frac{\omega_{11}}{V_o} \right) \left( 1 - \frac{m_1}{M} \frac{\omega_{11}}{V_o} \right)} \right] \\
 &= \frac{\ell \omega_1}{M} \left[ \frac{(m_1 + m_2) V_o}{V_o^2 \left( 1 + \frac{m_2}{M} \frac{\omega_{11}}{V_o} \right) \left( 1 - \frac{m_1}{M} \frac{\omega_{11}}{V_o} \right)} \right] \\
 R &= \frac{\ell \omega_1}{V_o} \frac{1}{\left( 1 + \frac{m_2}{M} \frac{\omega_{11}}{V_o} \right) \left( 1 - \frac{m_1}{M} \frac{\omega_{11}}{V_o} \right)} \quad \text{--- B.10}
 \end{aligned}$$

Al igual que en el caso anterior, cuando  $m_1 = m_2$  y con la aproximación ya mencionada, este resultado se simplifica en  $R = \ell \omega_1 / V_o$ .

Para encontrar la dependencia explícita de  $\omega_{11}$  y  $\omega_1$  en términos de las cantidades directamente medibles  $\tau$ ,  $R$ ,  $V_o$  y  $\ell$ , es necesario hacer uso simultáneo de las ecuaciones B.9 y B.10.

De B.9

$$\frac{\ell}{V_o \left( 1 + \frac{m_2}{M} \frac{\omega_{11}}{V_o} \right) \left( 1 - \frac{m_1}{M} \frac{\omega_{11}}{V_o} \right)} = \frac{V_o}{\omega_{11}} \quad \text{--- B.11}$$

y de B.10

$$\frac{\ell}{V_o \left( 1 + \frac{m_2}{M} \frac{\omega_{11}}{V_o} \right) \left( 1 - \frac{m_1}{M} \frac{\omega_{11}}{V_o} \right)} = \frac{R}{\omega_1} \quad \text{--- B.12}$$

Igualando B.11 y B.12 se encuentra

$$\frac{z V_0}{\omega_{11}} = \frac{R}{\omega_{\perp}}$$

lo cual implica

$$\omega_{\perp} = \frac{R}{V_0 z} \omega_{11} \quad - \text{ B.13}$$

Por otro lado y haciendo uso de B.13

$$\tan \phi = \frac{\omega_{\perp}}{\omega_{11}} = \frac{R}{V_0 z} \quad - \text{ B.14}$$

que es una expresión válida en general ya que hasta este punto no se ha hecho ninguna aproximación.

Sustituyendo B.13 en B.10

$$R = \frac{\ell R \omega_{11}}{V_0^2} \frac{1}{\left(1 + \frac{m_2 \omega_{11}}{M V_0}\right) \left(1 - \frac{m_1 \omega_{11}}{M V_0}\right)} \quad - \text{ B.15}$$

de donde

$$\left(1 + \frac{m_2 \omega_{11}}{M V_0}\right) \left(1 - \frac{m_1 \omega_{11}}{M V_0}\right) = \frac{\ell \omega_{11}}{V_0^2 z}$$

$$1 - \frac{m_1 m_2}{M^2} \left(\frac{\omega_{11}}{V_0}\right)^2 + \frac{m_2 - m_1}{M} \frac{\omega_{11}}{V_0} = \frac{\ell \omega_{11}}{V_0^2 z} \quad - \text{ B.16}$$

Introduciendo la aproximación  $\omega_{11}^2 \ll V_0^2$  entonces B.16 se simplifica en

$$1 + \frac{m_2 - m_1}{M} \frac{\omega_{11}}{V_0} = \frac{\ell \omega_{11}}{V_0^2 z}$$

de donde, al despejar a  $\omega_{11}$

$$\omega_{11} = \frac{M V_0^2 z}{\ell M - (m_2 - m_1) V_0 z} \quad - \text{ B.17}$$

Sustituyendo B.17 en B.13

$$\omega_{\perp} = \frac{R}{V_0 \tau} \frac{M V_0^2 \tau}{\mathcal{E}M - (m_2 - m_1) V_0 \tau}$$

$$\omega_{\perp} = \frac{R V_0 M}{\mathcal{E}M - (m_2 - m_1) V_0 \tau}$$

- B.18

Se tienen ahora los elementos (ecs. B.17 y B.18) para encontrar la expresión para la energía cinética liberada  $\mathcal{E}$  en el centro de masa

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{M} \omega^2 \\ &= \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{M} (\omega_{\perp}^2 + \omega_{\parallel}^2) \\ &= \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{M} \left\{ \frac{R^2 V_0^2 M^2}{[\mathcal{E}M - (m_2 - m_1) V_0 \tau]^2} + \frac{M^2 V_0^4 \tau^2}{[\mathcal{E}M - (m_2 - m_1) V_0 \tau]^2} \right\} \\ &= \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{M} \frac{M^2 V_0^2}{[\mathcal{E}M - (m_2 - m_1) V_0 \tau]^2} (R^2 + V_0^2 \tau^2) \\ &= \frac{1}{2} m_1 m_2 M V_0^2 (R^2 + V_0^2 \tau^2) \frac{1}{[\mathcal{E}M - (m_2 - m_1) V_0 \tau]^2} \\ \mathcal{E} &= \frac{m_1 m_2 E_0 [R^2 + (V_0 \tau)^2]}{[\mathcal{E}M - (m_2 - m_1) V_0 \tau]^2} \end{aligned}$$

siendo  $E_0 = \frac{1}{2} M V_0^2$ . Factorizando  $M^2 \tau^2$  en el denominador, se tiene:

$$\mathcal{E} = \frac{E_0}{\tau^2} \frac{m_1 m_2}{M^2} \left[ (V_0 \tau)^2 + R^2 \right] \left[ 1 - \frac{(m_2 - m_1)}{\mathcal{E}M} (V_0 \tau) \right]^{-2}$$

Finalmente

$$\varepsilon = \frac{E_0 m_1 m_2}{\ell^2 M^2} \left[ (V_0 \zeta)^2 + R^2 \right] \frac{1}{\left[ 1 + \frac{m_1 - m_2}{M} \frac{V_0 \zeta}{\ell} \right]^2}$$

#### REFERENCIAS

- 1) P. De Bruijn. Tesis Doctoral, 1983.