



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

INTERACCION DE IONES DE Kr^+ EN GASES

290316

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
F I S I C A
P R E S E N T A :
DOLORES LOURDES AGUILAR PEREZ

DIRECTOR DE TESIS M. en C. PEDRO GUILLERMO REYES ROMERO



FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

MAT. MARGARITA ELVIRA CHÁVEZ CANO
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:
"Interacción de iones de Kr^+ en gases"

realizado por AGUILAR PEREZ DOLORES LOURDES

con número de cuenta 8923400-4 , pasante de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

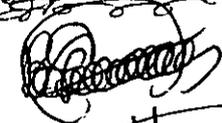
Director de Tesis
Propietario

M. EN C. PEDRO GUILLERMO REYES ROMERO 

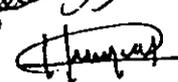
Propietario

DR. FERMIN CASTILLO MEJIA 

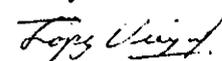
Propietario

DR. RAMIRO GARCIA GARCIA 

Suplente

DR. HORACIO MARTINEZ VALENCIA 

Suplente

DR. JUAN CARLOS LOPEZ VIEYRA 

Consejo Departamental de Física



DRA. PATRICIA GOLDSTEIN-MENACHE
Coordinadora de Licenciatura

SECRETARÍA
DE FÍSICA

A mis padres, con admiración y respeto, Cándida y José.

Gracias por todo el cariño y el apoyo que me han brindado, los quiero mucho.

A mis hermanos Alfredo, Rogelio, Soledad, Guadalupe y Rosa.

Gracias por aguantarme y apoyarme en los momentos que más los necesite.

A Sonia.

Te fuiste pero tu recuerdo esta conmigo.

A Juan.

Gracias por todo el amor que me brindas y por enseñarme a creer y
confiar en alguien. Te quiero.

Agradezco sinceramente

Al M. en C. Pedro Guillermo Reyes Romero, gracias por brindarme tu amistad y por el interés y la paciencia que tuviste al dirigir este trabajo de tesis.

Al Dr. Horacio Martínez Valencia, gracias por su amistad y la paciencia que tuvo al asesorarnos en momentos difíciles durante el desarrollo de este trabajo.

Un agradecimiento sincero también

Al Dr. Fermín Castillo Mejía, al Dr. Ramiro García García y al Dr. Juan Carlos López Vieyra por la revisión del trabajo de tesis. Gracias por sus comentarios y sugerencias para mejorar este trabajo.

Al Dr. Armando Ortiz Rebollo, gracias por su enseñanza y por la confianza que ha depositado en mi.

Al Técnico Anselmo González Trujillo, gracias por su asesoría en el manejo del equipo experimental.

Al Técnico José Rangel Gutiérrez gracias por su asesoría en el diseño y construcción de equipo.

A Pedro Javier Vargas Palma, compañero y amigo del Laboratorio de Física Moderna, gracias por darme ánimos para concluir con esta tesis.

A Cesar Martínez Pérez, gracias por ayudarme y asesorarme en la computadora.

A los proyectos DGAPA IN - 109203
CONACYT 32175 - E

Por último, gracias a la Universidad Nacional Autónoma de México. Una gran institución, que permite a los estudiantes de escasos recursos económicos formarse como profesionistas.

Índice

Introducción.....	(1)
-------------------	-----

Capítulo 1

1.- Antecedentes.....	(4)
1.1.- Importancia del trabajo.....	(4)
1.2.- Sección transversal total.....	(6)

Capítulo 2

2.- Procesos físicos.....	(10)
2.1.- Procesos de transferencia de carga.....	(10)
2.2.- Modelos de transferencia de carga.....	(11)
2.2.1.- Modelo de Rapp-Francis.....	(11)
2.2.1.1.-Procesos resonantes simétricos.....	(13)
2.2.1.2.- Procesos no resonantes asimétricos.....	(23)
2.2.2.- Modelo de Landau-Zener.....	(35)
2.2.2.1.-Elemento de matriz de acoplamiento reducido.....	(45)

Capítulo 3

3.- Aparato experimental.....	(54)
3.1.- Fuente de iones.....	(56)
3.2.- Enfoque, aceleración y selección de iones.....	(57)
3.2.1.- Lentes Einzel.....	(57)
3.2.2.- Filtro de velocidades.....	(59)
3.3.- Celda de reacción.....	(65)
3.4.- Sistema de detección.....	(66)
3.4.1.- Caja de Faraday.....	(67)
3.4.2.- Analizador parabólico.....	(69)
3.4.3.- Multiplicador de electrones.....	(70)
3.5.- Sistema de vacío.....	(71)
3.6.- Distribuciones angulares.....	(73)
3.7.- Desarrollo experimental.....	(73)
3.8.- Cantidades directamente medibles y cálculos de las secciones totales.....	(76)
3.9.- Errores experimentales.....	(79)

Capítulo 4

4.- Resultados y discusión.....	(82)
4.1.- Resultados experimentales.....	(82)
4.2.- Calculo de la sección transversal total.....	(82)
4.2.1.- Sistemas asimétricos (Modelo de Landau-Zener).....	(83)
4.2.2.- Sistema resonante simétrico (Modelo de Rapp-Francis).....	(84)
4.3.- Sistema $Kr^+ + He$	(85)
4.4.- Sistema $Kr^+ + Ne$	(88)
4.5.- Sistema $Kr^+ + Ar$	(91)
4.6.- Sistema $Kr^+ + Kr$	(96)
4.7.- Sistema $Kr^+ + Xe$	(99)

Capítulo 5

5.- Conclusiones.....	(104)
Referencias.....	(106)
Lista de figuras.....	(109)
Lista de Tablas.....	(109)

INTRODUCCIÓN

El estudio de los efectos de las colisiones de partículas atómicas y subatómicas se inició poco después del descubrimiento del electrón y los experimentos de dispersión de partículas alfa a través de hojas de oro delgadas. En esa época, 1910-1930, debido a la existencia de problemas a los que las teorías convencionales no daban soluciones satisfactorias (el efecto fotoeléctrico, el espectro del hidrógeno, la radiación de cuerpo negro, etc.), surge la llamada "mecánica cuántica". Con esta nueva y poderosa herramienta se interpretan una gran cantidad de problemas, entre los que se encuentran algunos de los que ocurren en una colisión entre partículas ionizadas y partículas neutras, ya sean átomos o moléculas. Pero aún así, teóricamente es bastante difícil explicar lo que sucede en algunas reacciones, ya que en las colisiones entre iones con átomos o moléculas, las interacciones pueden provocar, por ejemplo, excitación, disociación, ionización e intercambio de carga entre las partículas; cada uno de estos fenómenos compiten entre sí simultáneamente, de tal manera que pueden haber diferentes canales para una misma reacción.

En este trabajo sólo nos ocuparemos del intercambio de carga del ion de Kr^+ con He, Ne, Ar, Kr y Xe, sin tomar en cuenta la excitación del proyectil ni del blanco. Por lo tanto, lo que experimentalmente se hace es: se identifica un proceso determinado y se aísla, para luego compararlo con algún modelo de manera que sea posible interpretarlo. Una de las principales razones para llevar a cabo estos estudios es que a través de medidas experimentales confiables tales como las secciones diferenciales y totales de captura electrónica se podrán hacer modelos teóricos más reales de los fenómenos que ocurren, y lograr una mejor comprensión del mundo físico y un desarrollo de una teoría cuántica completa cuyas aplicaciones sean muy variadas. Cabe decir que uno de los motivos que nos llevó a escoger el ion de Kr^+ como proyectil siendo un sistema de un electrón, es el de contribuir con resultados aplicables a sistemas atómicos sencillos de un electrón. Además actualmente este tipo de colisiones son fundamentales por sus

aplicaciones no sólo en la física básica [1,2,3], sino también en la biofísica [4], la química [5], la astronomía e ingeniería [6].

Dentro de esta última, por ejemplo, una de las principales aplicaciones de los procesos de intercambio de carga está encaminado a resolver el problema del calentamiento de un plasma para la obtención de energía por fusión nuclear.

En este trabajo se estudia la captura electrónica del ion Kr^+ en He, Ne, Ar, Kr y Xe, en un intervalo de energía de 1.0 a 5.0 keV y los objetivos son:

- 1) Medir las secciones totales debidas al impacto de iones positivos de Kr en He, Ne, Ar, Kr y Xe.
- 2) Investigar las interacciones que conducen a la formación de átomos de kriptón en un intervalo de energía de 1.0 a 5.0 keV.
- 3) Comparar los resultados con los valores obtenidos mediante la aplicación del modelo teórico de Landau-Zener y Rapp-Francis.

CAPÍTULO 1

Antecedentes

En este capítulo se resumen trabajos acerca del sistema Kr^+ en gases a diferentes intervalos de energía, trabajos que han sido realizados por otros autores. También se explica el concepto de sección transversal total; el concepto más importante para el desarrollo de éste trabajo. Así como la importancia de la realización de este trabajo y su contribución a la literatura científica.

1.- ANTECEDENTES

1.1 IMPORTANCIA DEL TRABAJO

El estudio de los procesos atómicos y moleculares han jugado un papel importante en la historia de la física. El desarrollo de la electrodinámica cuántica indica la importancia de medidas precisas de parámetros atómicos [7,8]. El descubrimiento del láser y la subsecuente aplicación de los principios físicos fundamentales a la producción de radiación óptica trajo una revitalización de la espectroscopía [9] y el estudio de la interacción entre iones y átomos.

El interés por la física atómica realmente se debe al estudio de la física atmosférica [10], la astrofísica [11] y la física de plasmas [12].

Los primeros trabajos realizados en el programa de energía termonuclear controlada, tuvieron como objetivo el determinar secciones transversales precisas que pudiesen describir la interacción de sistemas atómicos.

En las pasadas dos décadas diversos laboratorios han realizado mediciones de secciones transversales originadas por interacciones atómicas para un gran número de sistemas sobre un intervalo de energía del orden de algunos eV hasta varios miles de eV.

Por otro lado, se han desarrollado cálculos teóricos considerables haciendo uso de la mecánica cuántica para intentar describir la interacción entre los sistemas atómicos, pero a medida que éstos son más complejos, su aplicación es más limitada.

Conforme las computadoras llegaron a ser de mayor rapidez y capacidad, se observó que los cálculos teóricos fueron más aproximados. Los experimentos realizados en numerosas disciplinas pueden también proveer comparaciones cuantitativas con predicciones teóricas.

Existe, por lo tanto, un propósito mutuo para realizar medidas precisas de procesos atómicos. Las secciones transversales son de importancia práctica y de

la comparación de sus resultados con la teoría, se obtiene un entendimiento más completo de sistemas atómicos.

Se han llevado a cabo estudios de procesos de transferencia de carga como parte de un programa de investigación en colisiones atómicas, la información acerca de tales procesos es de importancia en el programa de energía termonuclear controlada (dado que las partículas neutras no pueden ser confinadas); así como en estudios atmosféricos.

Una motivación adicional para entender reacciones ion-átomo en gases raros proviene de la importancia de tales reacciones en algunos proyectos de láser [13, 14].

Algunos trabajos han determinado la probabilidad de intercambio de carga dentro de estados excitados en un intento por conocer el mecanismo de intercambio de carga, el presente experimento fue encaminado a medir la sección transversal de captura en la colisión de iones de kriptón con He, Ne, Ar, Kr y Xe. Los resultados del presente experimento serán comparados con los valores obtenidos mediante la aplicación del modelo teórico de Landau-Zener [15,16]. Otros cálculos han sido realizados, los cuales se aplican a la captura de Ar^+ en He, en donde es evidente que la combinación de modelos teóricos para el estudio de procesos de captura de iones de Ar en átomos, reproducen los resultados experimentales. Este éxito de explicar los resultados experimentales de sistemas como $\text{Ar}^+ + \text{He}$ mediante sistemas sencillos tiende a enfatizar la importancia de estos.

Finalmente la falta de datos experimentales en el presente intervalo de energía del proceso da una justificación extra a este trabajo.

1.2.- SECCIÓN TRANSVERSAL TOTAL

El camino libre medio define la distancia que recorrerá la partícula dentro del aparato experimental, sin perder sus condiciones iniciales, esta cantidad está dada por $L = \frac{1}{\eta\pi D^2}$; donde πD^2 mide el área de la sección plana que una molécula

ofrece como blanco a otra molécula. Esta área se llama sección transversal geométrica y se representa generalmente mediante la letra σ . La fórmula anterior da la relación existente entre esta sección transversal y el camino libre medio, donde hay η moléculas por centímetro cúbico: $L = \frac{1}{\eta\sigma}$.

Sea un haz de partículas A , monocinéticas, con velocidad v_A . Si n_A es el número de estas partículas por cm^3 , la densidad de corriente del haz: $J_A = n_A v_A$ representa el número de partículas A que pasan a través de la unidad de área de una superficie perpendicular a v_A , por segundo. Estas partículas se dirigen hacia un blanco constituido por una superficie B , de una masa muy superior a la de una partícula A de tal manera que se puede despreciar el retroceso de B en cada colisión. Sólo las partículas A serán desviadas después de la colisión con B , la partícula B está en reposo en el sistema del laboratorio.

Sea $dN(\theta, \phi)$ el número de partículas que son desviadas, por segundo, hacia un ángulo $d\Omega$ definido por los ángulos polares θ y ϕ , figura 1.1.

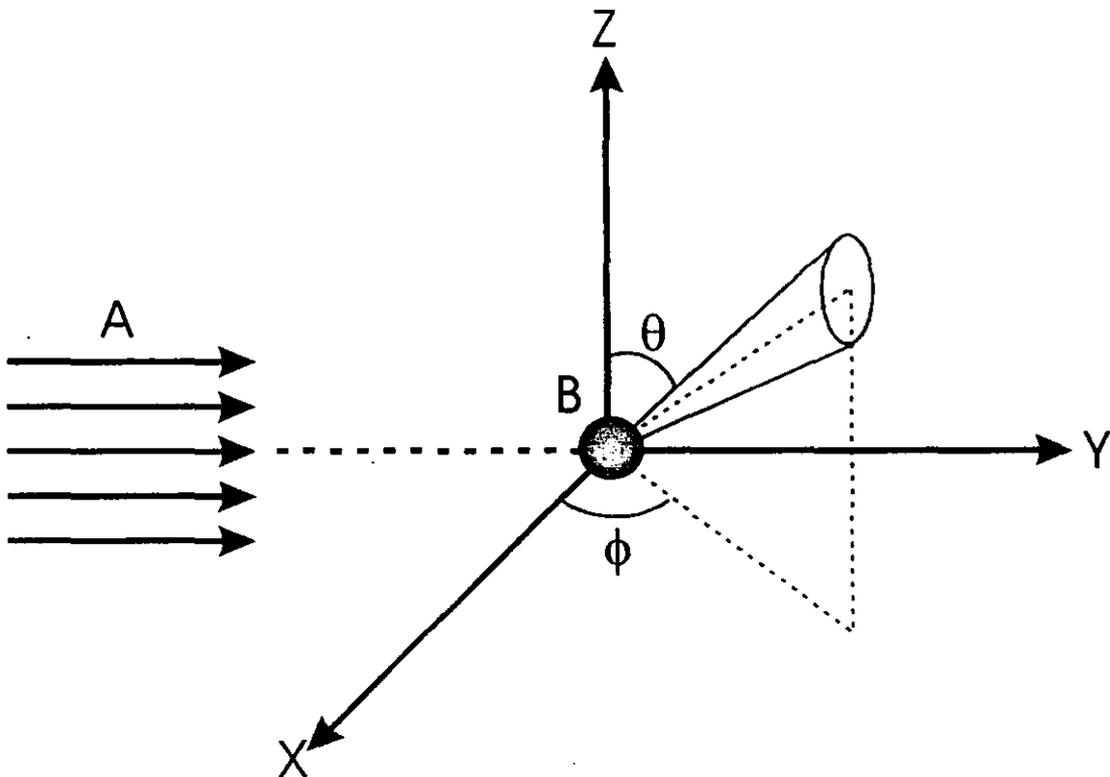


FIGURA 1.1 Dispersión de partículas

La sección transversal diferencial $\sigma_{AB}d\Omega$ está definida por la relación

$$dN(\theta, \phi) = (J_A)\sigma_{AB}(\theta, \phi)d\Omega \quad (1.1)$$

donde $\sigma_{AB}(\theta, \phi)$ tiene las dimensiones de una superficie.

Intuitivamente es posible asociar un área ficticia, expresada como $\sigma_{AB}(\theta, \phi)d\Omega$, para cada dirección de las partículas desviadas, de tal forma que el flujo de densidad de corriente J_A a través de esta superficie, dé el número de partículas que por segundo son dispersadas hacia un ángulo sólido $d\Omega$.

La sección transversal total es la suma, en todas las direcciones del espacio, de la sección transversal diferencial y está dada por la siguiente ecuación

$$\sigma_{AB} = \int \sigma_{AB}(\theta, \phi) d\Omega = \int d\phi \sigma_{AB}(\theta, \phi) \sin(\theta) d\theta \quad (1.2)$$

Experimentalmente se mide la sección transversal total absoluta a un haz de partículas A dirigido sobre un blanco que tiene n_B partículas B por cm^3 . En este caso el número de colisiones entre partículas A y B , por segundo y por cm^3 , será

$$N = n_B |J_A| \sigma_{AB} = n_A n_B |v_A| \sigma_{AB} \quad (1.3)$$

El número de partículas A desviadas, es igual al número de colisiones experimentales con el blanco si la densidad de éste es lo suficientemente baja como para que una partícula A choque con una partícula B y se desvíe.

CAPÍTULO 2

Procesos físicos

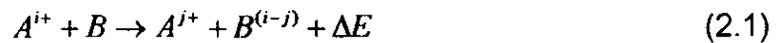
El presente capítulo describe la teoría que explica los procesos físicos involucrados en las colisiones. Se describen los modelos de transferencia de carga: el Modelo de Rapp-Francis, para el sistema simétrico resonante y el Modelo de Landau-Zenner, para el sistema asimétrico no resonante; con el propósito de comparar la teoría con el experimento.

2.- PROCESOS FÍSICOS

2.1.- PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA

En un gas ionizado los átomos y las moléculas colisionan continuamente intercambiando electrones entre ellos, como consecuencia de esto, cambia su estado de carga de acuerdo al número de electrones que pierden o ganan en el proceso de transferencia.

Si se denota por i y j al estado de las partículas antes y después de ocurrir el proceso de intercambio de carga, se tiene



Donde ΔE es la diferencia de energías de ionización de los átomos A y B. Los procesos se pueden agrupar dependiendo del número de electrones transferidos, como:

Captura Electrónica



Captura electrónica Doble



Pérdida Electrónica



La reacción (2.2) es el tema de estudio de este trabajo, esto es

Proceso resonante simétrico



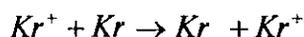
Proceso no resonante asimétrico



2.2.- MODELOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA

2.2.1.- MODELO DE RAPP Y FRANCIS PARA PROCESOS DE INTERCAMBIO DE CARGA ENTRE IONES Y ÁTOMOS

El modelo desarrollado por Rapp y Francis [17], que se presenta a continuación analiza el intercambio de carga entre iones y átomos para el proceso resonante simétrico (2.5), que en el presente trabajo corresponde al estudio de la reacción



Hay varios modelos que explican este proceso [17, 18, 19], pero en general sólo se han podido hacer cálculos cuantitativos de mecánica ondulatoria fundamental para sistemas en colisiones relativamente simples, tales como $H^+ + H$ y $He^+ + He$; los cálculos se complican mientras más complejos son los reactivos, por esta razón es muy importante desarrollar métodos de aproximación para la estimación de las secciones transversales [20,21], por lo cual Rapp y Francis [17], demuestran, usando la teoría existente, que las secciones transversales de

procesos de transferencia de carga resonante simétrica se pueden calcular en un amplio intervalo de velocidades del ion incidente conociendo sólo el potencial de ionización P_i . En el caso del proceso (2.6), la situación es distinta ya que la teoría existente es limitada y por el tipo de ecuaciones diferenciales que es necesario resolver, se deben hacer muchas suposiciones para facilitar los cálculos.

Para calcular las secciones totales de intercambio de carga correspondientes a los procesos (2.5) y (2.6) hay tres métodos generales. El primero es el Método de Dispersión de Ondas, puramente cuántico [22] es muy riguroso y formal. El segundo es el Método del Parámetro de Impacto [17]; es un método semi-clásico, en él se supone que el movimiento relativo de las partículas que colisionan es regido por las leyes de la mecánica clásica y se aplica la teoría cuántica de perturbaciones para determinar la probabilidad de transición electrónica de un estado a otro. por último, existen también métodos puramente clásicos como el Método de Grizinsky [23]. La elección del método a usar está en función de las características del proceso que se pretende estudiar, por ejemplo, la velocidad del ion incidente y la complejidad de las ecuaciones a resolver. El método más conveniente para estudiar los procesos (2.5) y (2.6) a velocidades relativas de acercamiento "altas" es el método de dispersión de ondas [22]. Una complicación que hay en este intervalo de velocidades, es que no se puede usar la aproximación de Born-Oppenheimer debido a que la velocidad relativa de acercamiento es comparable con la velocidad de los electrones en los átomos. A velocidades "intermedias", el método que se usa frecuentemente es el del parámetro de impacto [24], ya que en este intervalo las colisiones involucran parámetros de impacto relativamente grandes y esto simplifica los cálculos, en este intervalo de velocidades también se puede aplicar el método de dispersión de ondas y es posible demostrar la equivalencia entre ambos métodos [22]. A velocidades "bajas" puede emplearse cualquier método semi-clásico siempre y cuando se tome en cuenta que las trayectorias ya no se pueden considerar rectilíneas.

Se consideran velocidades intermedias a las que están en el intervalo

$$\left(\frac{10^5}{\mu^{\frac{1}{2}}} \right) \frac{cm}{s} \leq v \leq 10^8 \frac{cm}{s}$$

Donde μ es la masa reducida del par que colisiona, expresada en *uma* y v la velocidad del haz incidente, la velocidad promedio de las partículas en el experimento es $v = 1.2 \times 10^7$ cm/s. Se consideran velocidades altas a las que son mayores que 10^8 cm/s. Velocidades bajas a las menores que $(10^5/\mu^{1/2})$ cm/s.

Rapp y Francis estudian los procesos (2.5) y (2-6) en la región de velocidades intermedias [17]. Las masas reducidas de los blancos utilizados son las siguientes

$$\mu_{He} = 3.6384 \text{ uma}$$

$$\mu_{Ne} = 13.400 \text{ uma}$$

$$\mu_{Ar} = 19.974 \text{ uma}$$

$$\mu_{Kr} = 27.000 \text{ uma}$$

$$\mu_{Xe} = 30.628 \text{ uma}$$

2.2.1.1.- PROCESOS RESONANTES SIMÉTRICOS

Considerando los procesos del tipo (2.5), para los cuales Gurnee y Magee [25], hicieron uso de la aproximación de dos estados, suponiendo que A puede ser considerada como una molécula a cuyo estado inicial se le asocia una función de onda ψ_i , y al estado final una función de onda ψ_f , correspondiendo estos estados al lado derecho y al lado izquierdo de la reacción (2.5) respectivamente, con la molécula y el ion separados una distancia infinita. Al hacer una aproximación de orden cero en la función de onda total y una aproximación a

primer orden en la energía de interacción, se puede escribir la función de onda como

$$\psi = [C_i(t)\psi_i + C_f(t)\psi_f] \exp\left(\frac{-Et}{\hbar}\right) \quad (2.7)$$

Donde $C_i(t)$ y $C_f(t)$ son coeficientes que dependen del tiempo y pueden tomar valores complejos; E es la energía total del sistema sin tomar en cuenta el movimiento relativo entre la molécula y el ion. Las funciones ψ_i y ψ_f se escriben como el producto de funciones de onda internas y electrónicas. El hamiltoniano total es

$$H = H_{int}(ion) + H_{int}(mol) + H_{el}(ion) + H_{el}(mol) + H' \quad (2.8)$$

En donde "int" se refiere a energías internas y "el" se refiere a energías electrónicas. H' es la parte del hamiltoniano que representa la interacción entre el ion y la molécula. Sustituyendo (2.7) y (2.8) en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$H\psi = i\hbar \frac{d\psi}{dt} \quad (2.9)$$

e igualando términos se obtiene

$$C_i(t)H'\psi_i + C_f(t)H'\psi_f = i\hbar(C_i\dot{\psi}_i + C_f\dot{\psi}_f) \quad (2.10)$$

Para encontrar las constantes de movimientos procedemos de la siguiente manera, multiplicando la ecuación (2.10) por ψ_i^*

$$C_i(t)\psi_i^*H'\psi_i + C_f(t)\psi_f^*H'\psi_f = i\hbar(C_i\dot{\psi}_i\psi_i + C_f\dot{\psi}_f\psi_f) \quad (2.11)$$

e integrando obtenemos la primera ecuación

$$C_i(t) \int_0^{\infty} \psi_i^* H' \psi_i d\tau + C_f(t) \int_0^{\infty} \psi_i^* H' \psi_f d\tau = i\hbar \left(C_i \int_0^{\infty} \psi_i^* \psi_i d\tau + C_f \int_0^{\infty} \psi_i^* \psi_f d\tau \right) \quad (2.12)$$

Multiplicando la ecuación (2.10) por ψ_f^*

$$C_i(t) \psi_f^* H' \psi_i + C_f(t) \psi_f^* H' \psi_f = i\hbar (C_i \psi_f^* \psi_i + C_f \psi_f^* \psi_f) \quad (2.13)$$

e integrando obtenemos la segunda ecuación

$$C_i(t) \int_0^{\infty} \psi_f^* H' \psi_i d\tau + C_f(t) \int_0^{\infty} \psi_f^* H' \psi_f d\tau = i\hbar \left(C_i \int_0^{\infty} \psi_f^* \psi_i d\tau + C_f \int_0^{\infty} \psi_f^* \psi_f d\tau \right) \quad (2.14)$$

Las ecuaciones (2.12) y (2.14) forman un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas. Definiendo H'_{if} como el valor esperado de H' .

$$H'_{if} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* H' \psi_f d\tau \quad (2.15)$$

y al traslape F como

$$F = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \psi_f d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_f^* \psi_i d\tau \quad (2.16)$$

En donde se considera a la función Ψ normalizada

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \psi_i d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_f^* \psi_f d\tau = 1 \quad (2.17)$$

Sustituyendo (2.15) en (2.12) y (2.14) se obtienen las ecuaciones

$$C_i H'_{ii} + C_f H'_{ff} = i\hbar(C_i + C_f F) \quad (2.18)$$

$$C_i H'_{fi} + C_f H'_{if} = i\hbar(C_i F + C_f) \quad (2.19)$$

Denotando a $P(b, v)$ como la probabilidad de que ocurra la transferencia de carga, para un parámetro de impacto b y una velocidad v (se ejemplifica la colisión en la Figura 2. 1), entonces la sección transversal está dada por

$$\sigma(v) = 2\pi \int_0^{\infty} P(b, v) b db \quad (2.20)$$

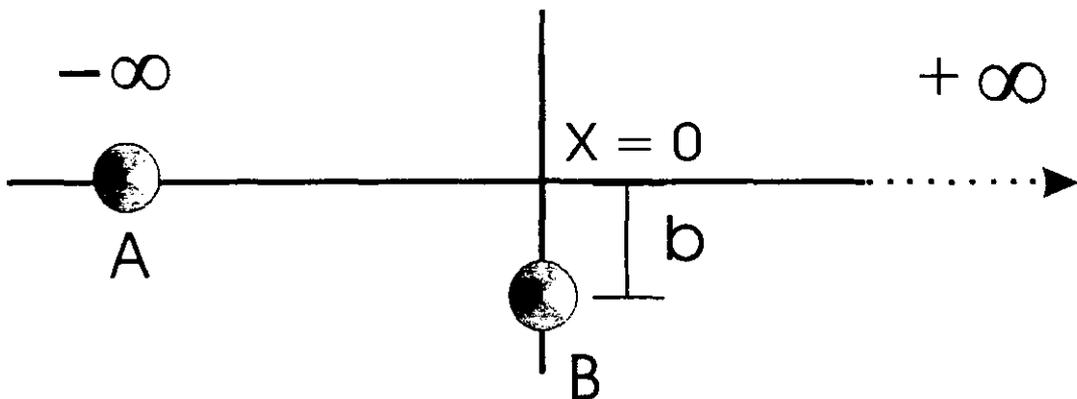


FIGURA 2.1 Parámetro de impacto

En donde el valor $P(b, v)$ esta dado por $|C_f(+\infty)|^2 = C_f^* C_f$ y el coeficiente C_f se encuentra resolviendo las ecuaciones (2.18) y (2.19). Puesto que los coeficientes C 's son números complejos, entonces se puede escribir

$$\begin{aligned} C_i &= \rho \exp i\omega \\ C_f &= \rho' \exp i\omega' \end{aligned} \quad (2.21)$$

en donde ρ es la amplitud y ω es la fase, ambas son funciones del tiempo. Ahora bien, se puede demostrar que los coeficientes C_f y C_i siempre están fuera de fase por un factor de $\frac{\pi}{2}$ (i. e. $e^{i\frac{\pi}{2}} = i$) [17], por lo que se puede expresar

$$C_i = \rho \exp i\omega \quad (2.22)$$

$$C_f = i(1 - \rho^2)^{\frac{1}{2}} \exp i\omega \quad (2.23)$$

Sustituyendo (2.22) y (2.23) en (2.18) e igualando los términos reales se obtiene

$$\dot{\omega} = \frac{F\dot{\rho}}{(1 - \rho^2)^{\frac{1}{2}}} - \frac{H_{ii}'}{\hbar} \quad (2.24)$$

e igualando los términos complejos se obtiene

$$\frac{H_{if}'}{\hbar} + F\dot{\omega} = \frac{\dot{\rho}}{(1 - \rho^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.25)$$

Por otro lado, la expresión para la sección transversal para la transferencia de carga simétrica en la región de velocidad intermedia ha sido calculada por

diferentes autores. La probabilidad de transferencia de carga en una colisión con velocidad v y parámetro de impacto b está dada por [26, 27]

$$P(b, v) = C_f^* C_f(+\infty) = \text{sen}^2 \int_0^{\infty} \frac{1}{\hbar v} \frac{H_{if}' - FH_{ii}'}{1 - F^2} dx \quad (2.26)$$

Haciendo la sustitución

$$\frac{2(H_{if}' - FH_{ii}')}{1 - F^2} = E_a - E_s \quad (2.27)$$

en donde E_s y E_a representan las energías correspondientes a los estados simétrico y antisimétrico de la función Ψ . Si escribimos la ecuación (2.26) en términos de la ecuación (2.27), se tiene [18, 20, 25, 28]

$$P(b, v) = \text{sen}^2 \int_0^{\infty} \frac{1}{2\hbar v} (E_a - E_s) dx \quad (2.28)$$

Para calcular la diferencia de energía se supone que A es un átomo y considerando al ion A^+ como un centro puntual de carga positiva, entonces el problema es análogo al caso de la molécula H_2^+ que es la molécula más simple. Por ello resulta natural proponer un orbital (en este caso consideramos el orbital del hidrógeno) semi-empírico para el átomo A de la siguiente forma

$$\psi(r) = (\pi a_0^3) \left(\frac{P_I}{13.6} \right)^{\frac{3}{4}} \exp \left[- \left(\frac{P_I}{13.6} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a_0} \right] \quad (2.29)$$

En donde a_0 , es el radio de Bohr, P_I es el potencial de ionización de A en eV y r es la separación entre el ion A^+ y e^- . Para $\frac{R}{a_0} \gg 1$ el valor calculado de $(E_a - E_s)$ para A_2^+ de la función de onda descrita en la ecuación (2.29) es

$$(E_a - E_s) = \frac{2P_I R}{a_0} \exp\left[-\left(\frac{P_I}{13.6}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{R}{a_0}\right] eV \quad (2.30)$$

en donde R es la separación entre los núcleos. La ecuación anterior proporciona la diferencia de energías de los estados simétrico y antisimétrico. La cual se reduce a la forma conocida para el caso de H_2^+ calculado con el método LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) [20, 21]. Sustituyendo el valor de $P_I = 13.6$ eV se obtiene

$$(E_a - E_s) = 27.2 \frac{R}{a_0} \exp\left(\frac{-R}{a_0}\right) eV \quad (2.31)$$

Sustituyendo la ecuación (2.30) en la ecuación (2.28) se obtiene una integral en el argumento del sen^2 que ha sido evaluada por Dalgarno [29], quien obtuvo la expresión

$$P(b, \nu) = \text{sen}^2 \int_0^{\infty} \frac{P_I}{a_0 \hbar \nu} (x^2 + b^2)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\left(\frac{P_I}{13.6}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{(x^2 + b^2)^{\frac{1}{2}}}{a_0}\right] dx \quad (2.32)$$

Integrando

$$P(b, \nu) = \text{sen}^2 \left\{ \frac{21b^2}{a_0 \hbar \nu} \left[K_0 \left(\frac{\gamma b}{a_0} \right) + \frac{K_1 \left(\frac{\gamma b}{a_0} \right)}{\left(\frac{\gamma b}{a_0} \right)} \right] \right\} \quad (2.33)$$

Con $\gamma = \left[\frac{P_I}{13.6} \right]^{\frac{1}{2}}$; y K_0 y K_1 , las funciones Bessel de segundo tipo para cero y primer orden respectivamente [30]. Puesto que se ha hecho la aproximación $\frac{R}{a_0} \gg 1$, por tanto se puede suponer que $\frac{\gamma R}{a_0} \gg 1$ y usando las formas asintóticas para las funciones Bessel, se tiene

$$P(b, \nu) = \text{sen}^2 \left[\left(\frac{2\pi}{\gamma a_0} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P_I}{\hbar \nu} \right) b^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{a_0}{\gamma b} \right) \exp \left(\frac{-\gamma b}{a_0} \right) \right] \quad (2.34)$$

$P(b, \nu)$ es una función de b y ν

$$P(b, \nu) = \text{sen}^2 [A(b, \nu)] \quad (2.35)$$

y oscila entre cero y uno para b 's pequeñas y deja de oscilar para b 's grandes, tendiendo a cero. Figura 2.2. Para calcular la sección transversal de intercambio de carga se necesita evaluar la integral de la ecuación (2.20), pero dada la complejidad de su argumento, dentro de la misma aproximación se hace una estimación de un valor constante de 0.5 para $0 \leq b \leq b_1$, tal que $P(b, \nu) = 0.25$. La elección del punto b_1 , es arbitrario y la línea discontinua que se muestra en las figuras 2.2.a y 2.2.b representa la suposición hecha dentro de esta aproximación que intenta demostrar, además, que es equivalente en área a la contenida por la cola del factor decayente de $P(b, \nu)$

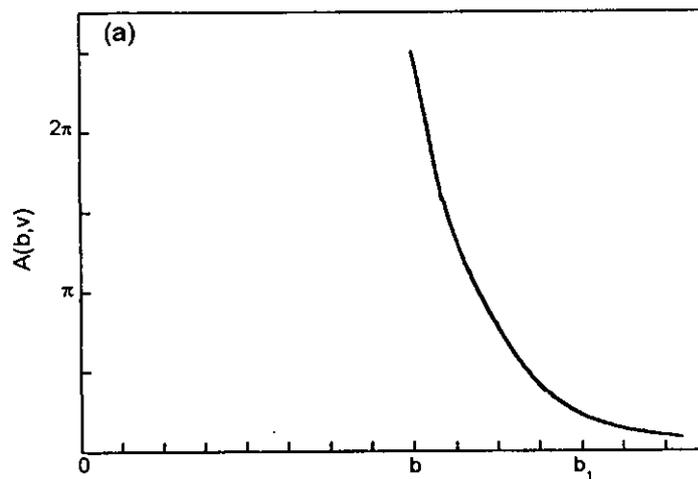


FIGURA 2.2.a

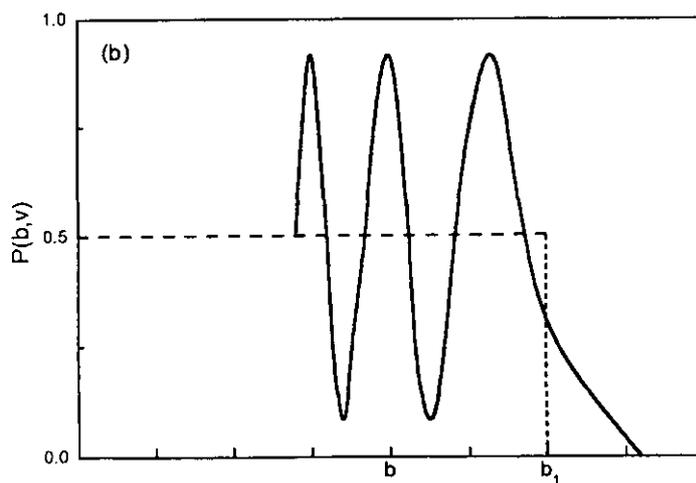


FIGURA 2.2.b

FIGURA 2.2 Probabilidad de transición

Así finalmente la sección transversal para el intercambio de carga es simplemente

$$\sigma = 2\pi \int \frac{1}{2} b db = \frac{1}{2} \pi b_1^2 \quad (2.36)$$

En donde para encontrar b_1 , se usa la igualdad

$$A(b, \nu) = \left[\left(\frac{2\pi}{\gamma a_0} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P_l}{\hbar \nu} \right) b_1^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{a_0}{\gamma b_1} \right) \exp \left(\frac{-\gamma b_1}{a_0} \right) \right] = \frac{\pi}{6} \quad (2.37)$$

En esta ecuación para $\left(\frac{\gamma b_1}{a_0} \right) \gg 1$, la variación del término $\exp \left(\frac{-\gamma b_1}{a_0} \right)$ respecto de

b_1 es mucho más grande que las variaciones del término pre-exponencial $\left[b_1^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{a_0}{\gamma b_1} \right) \right]$, así para obtener la dependencia de b_1 sobre ν para un cierto

intervalo de ν se pueden cambiar los factores pre-exponenciales de b_1 para un valor promedio \bar{b}_1 y sólo considerar la variación debido a la exponencial. De la ecuación (2.36) se obtiene

$$\sigma^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{1}{2} \pi \right)^{\frac{1}{2}} b_1 \quad (2.38)$$

Sustituyendo b_1 por un valor promedio \bar{b}_1

$$\sigma^{\frac{1}{2}} = - \left(\frac{1}{2} \pi \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{a_0}{\gamma} \right) \text{Ln} \nu + \left(\frac{1}{2} \pi \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{a_0}{2\gamma} \right) \text{Ln} \left[\frac{72 \bar{b}_1^3}{\pi \gamma a_0} \left(\frac{P_l}{\hbar} \right)^2 \left(1 + \frac{a_0}{\gamma \bar{b}_1} \right)^2 \right] \quad (2.39)$$

Este resultado tiene la forma bien conocida [21, 29]

$$\sigma^{\frac{1}{2}} = -K_1 \ln(v) + K_2 \quad (2.40)$$

La cual ha sido usada para extrapolar datos de transferencia de carga a otros intervalos de velocidad [29]. Para un amplio intervalo de velocidades, se puede graficar σ contra v para un átomo con el sólo conocimiento de su potencial de ionización y resolviendo para b , en la ecuación (2.39). La aplicación de estos cálculos se ha llevado a cabo para varios átomos [17].

2.2.1.2.- PROCESOS NO RESONANTES ASIMÉTRICOS

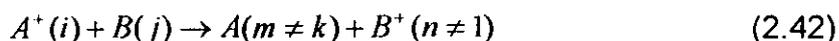
Para encontrar la sección transversal de transferencia de carga en los procesos no resonantes asimétricos, se procede en forma análoga al caso de los procesos resonantes simétricos. En este caso se utiliza también un método semi-clásico en el intervalo de velocidades intermedias usando una aproximación de dos estados, el inicial antes de la colisión y el final después de la colisión [25, 28, 30].

Sin embargo la teoría no es completa y se requieren más consideraciones antes de suponer un cálculo cuantitativo, aquí se consideran tres aspectos básicos de la teoría de transferencia de carga asimétrica; consideraciones estadísticas, la aproximación de la función de onda total de los orbitales atómicos en términos de orbitales moleculares y la relación de la teoría con los requerimientos del Principio de Balance Detallado, el cual relaciona las secciones transversales del proceso directo e inverso de la reacción, situación que no se presenta en el caso de transferencia de carga simétrica [31].

La reacción no resonante entre dos estados electrónicos particulares puede escribirse como



Donde i , j , k y l representan los estados más bajos de los iones y átomos respectivamente. El lado derecho y el izquierdo de la ecuación (2.41) representan dos estados asintóticos diferentes de la molécula AB^+ y la transferencia de carga ocurre cuando hay una transición electrónica de un estado a otro. Puesto que las colisiones de transferencia de carga en la región de velocidades intermedias involucran parámetros de impacto relativamente grandes se puede suponer que el espín y el momento angular se conservan en la reacción. Así sólo se consideran transiciones entre estados de AB^+ de simetría idéntica que tengan a $(A^+ + B)$ y $(A + B^+)$ como formas asintóticas. Con ello se supone que se desprecian aquellas reacciones análogas a la ecuación (2.41), pero con productos en estados excitados, tales como

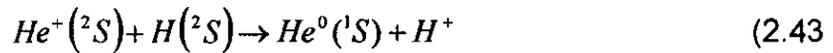


Y que tiene grandes valores de $|\Delta E|$. Se entiende por una aproximación de dos estados cuando un nivel de energía de $\{A(m) + B^+(n)\}$ se encuentra por "encima del nivel" $\{A(k) + B^+(l)\}$ de tal manera que se espera que los estados de AB^+ , para los cuales ellos son asintóticos se encuentren lo suficientemente distantes en energía potencial para que no haya una interacción apreciable.

Cuando colisionan $A^+(i) + B(j)$ se forman varios estados de AB^+ . La probabilidad de que se forme un estado es proporcional a su peso estadístico. Sólo aquellos estados de simetría idéntica con $\{A(k) + B^+(l)\}$ pueden producir transferencia de carga de acuerdo con la reacción (2.41), así por consideraciones de simetría esta reacción está prohibida para una cierta fracción de colisiones. Denotamos por f , el factor de peso estadístico, a la fracción de colisiones que

producen estados AB^+ , los cuales permiten la transferencia de carga. Así la razón $\frac{f_1}{f_2}$ para la reacción directa e inversa, respectivamente, en la ecuación

(2.41) es el factor pre-exponencial de la constante de equilibrio de las reacciones [32]. En general, cuando se comparan secciones transversales teóricas con mediciones experimentales, las secciones transversales calculadas bajo una aproximación de dos estados se deben multiplicar por f antes de ser comparadas con las experimentales. Un ejemplo de una aplicación de estos principios de simetría esta dada por las reacciones de transferencia de carga de N^+ y O^+ con H [20]. Un ejemplo más simple lo constituyen las reacciones



En el que se tienen dos estados de HeH^+ , los cuales se van asintóticamente a $\{He^+(^2S) + H(^2S)\}$ con simetrías $^3\Sigma$ y $^1\Sigma$ y un estado $^1\Sigma$ que se va a $\{He(^1S) + H^+\}$. Si ahora se considera la reacción inversa, la colisión entre $He(^1S)$ y H^+ sólo puede producir un estado transitorio de HeH^+ y por lo tanto la transferencia de carga sólo ocurre en el estado $^1\Sigma$, de HeH^+ , el cual se va asintóticamente a $\{He^+(^2S) + H(^2S)\}$. Sin embargo el factor estadístico f_2 para la reacción inversa es igual a uno, porque todas las colisiones producen reacción. En la reacción directa, un 25% de las colisiones entre $He^+(^2S)$ y $H(^2S)$ produce estados $^1\Sigma$ lo que produce transferencia de carga, mientras que el 75% de las colisiones producen estados $^3\Sigma$ que no producen transferencia de carga. Así f_1 para la reacción directa es $\frac{1}{4}$.

Bates y Lynn [33] sugieren que hay dos formas de realizar una "aproximación de dos estados", involucrando para la función de onda total un desarrollo en términos de orbitales atómicos o bien orbitales moleculares. En cada caso el desarrollo mantiene dos términos correspondientes a reactivos y productos, respectivamente. Los correspondientes coeficientes dependientes del tiempo determinan la probabilidad de encontrar al sistema en cada estado. Puesto

que el proceso comienza con los reactivos, las condiciones iniciales son que un coeficiente valga uno y el otro cero en $t = -\infty$, antes de la colisión, es decir

$$C_i(-\infty) = 1$$

$$C_f(-\infty) = 0$$

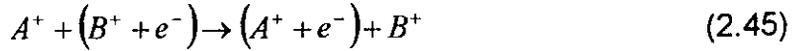
Así, el problema es calcular de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, los coeficientes para después de la colisión, en $t = +\infty$. Para el caso de transferencia de carga resonante simétrica también se realizaron desarrollos similares. La diferencia entre ambos procesos de transferencia de carga es la conexión entre las aproximaciones realizadas por funciones atómicas y moleculares; en el caso resonante simétrico se puede demostrar [18, 20, 34], que el uso de funciones de onda moleculares da una probabilidad de transferencia de carga dada por la ecuación (2.28), mientras que los orbitales atómicos dan el mismo resultado con $(E_s - E_s)$ dado por la aproximación LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals). En el caso de transferencia de carga asimétrica la conexión entre las aproximaciones de orbitales moleculares y atómicos no es tan fácil de obtener.

La aproximación que se hace, consiste en escribir la función de onda total del sistema como una combinación lineal de orbitales moleculares $\phi_A(R)$ y $\phi_B(R)$ de la cuasi-molécula AB^+ formados en la colisión del ion A^+ en el blanco B

$$\psi = C_A(t)\phi_A^{(AB^+)}(R)\exp\left[\frac{-iE_A^{(AB^+)}(R)t}{\hbar}\right] + C_B(t)\phi_B^{(AB^+)}(R)\exp\left[\frac{-iE_B^{(AB^+)}(R)t}{\hbar}\right] \quad (2.44)$$

Con $\phi_i^{(AB^+)}(R)$ el orbital molecular de AB^+ que tiende a ϕ_i en $R \rightarrow \infty$ y $E_i^{(AB^+)}(R)$ la energía de este estado la cual tiende a ϵ_i . Puesto que la ecuación (2.44) lleva a ecuaciones diferenciales difíciles de resolver, Gurnee y Magee [25] utilizan la aproximación de orden cero reemplazando la función de onda molecular y la

energía, por orbitales y energías atómicas. Esta aproximación es razonable a separaciones internucleares grandes. Así la ecuación (2.41) del proceso de transferencia de carga asimétrica se escribe como



En este modelo simple se tiene sólo un electrón de valencia el cual puede estar ligado a cualquier núcleo A^+ o B^+ . La función de onda total para el electrón en el sistema combinado de A^+ y B^+ se escribe como

$$\psi = C_A(t)\phi_A(r_A)\exp(-i\omega_A t) + C_B(t)\phi_B(r_B)\exp(-i\omega_B t) \quad (2.46)$$

En donde las C 's son los coeficientes del desarrollo dependientes del tiempo; ϕ_A y ϕ_B son los orbitales atómicos para el electrón en el núcleo A^+ y B^+ ; r_A , y r_B , son los vectores de posición del electrón a A^+ y B^+ , respectivamente; $\omega = \frac{\varepsilon}{\hbar}$, ε_A y ε_B son las energías de A y B (potenciales de ionización) en los estados ϕ_A y ϕ_B respectivamente. Estos estados son

$$\left[\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \right) \nabla^2 + V_j(r_j) \right] \phi_j = \varepsilon_j \phi_j \quad (2.47)$$

Las soluciones de las ecuaciones de Schrödinger atómicas en las cuales j puede ser A o B , y $V_A(r_A)$ es el potencial efectivo de enlace de e^- a A^+ . Así la ecuación de onda dependiente del tiempo para el electrón en presencia de A^+ y B^+ es

$$\left[\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \right) \nabla^2 + V_A(r_A) + V_B(r_B) \right] \psi = i\hbar \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right) \quad (2.48)$$

Si se toma un sistema de coordenadas similar al que se utilizó en la discusión de transferencia de carga simétrica, entonces la trayectoria clásica $x=vt$ relaciona el movimiento relativo de A^+ y B^+ y por lo tanto para algún valor de x , $x = (R^2 - b^2)^{1/2}$, r_A y r_B no son independientes. Sustituyendo la función ψ , ecuación (2.46) en la ecuación (2.48) se obtienen dos ecuaciones, una para C_A y otra para C_B , durante la colisión bajo la presencia de la perturbación V_A . (suponiendo que el electrón se encontraba inicialmente en B^+). Cuando esta ecuación se multiplica alternativamente por los orbitales atómicos, ϕ_A y ϕ_B , y se integra sobre todo el espacio, se obtienen dos ecuaciones diferenciales acopladas para los coeficientes C_A y C_B , con respecto al tiempo

$$\left[\frac{(V_B)_{AA}}{\hbar} \right] C_A + \left[\frac{(V_A)_{AB}}{\hbar} \right] \exp(-i\omega t) C_B = i[C_A + F \exp(-i\omega t) C_B] \quad (2.49)$$

$$\left[\frac{(V_B)_{BA}}{\hbar} \right] \exp(i\omega t) C_A + \left[\frac{(V_A)_{BB}}{\hbar} \right] C_B = i[F \exp(-i\omega t) C_A + C_B] \quad (2.50)$$

Con $\omega = \omega_B - \omega_A$, y las integrales son definidas como

$$(V_j)_{mn} = \int \phi_m V_j(r_j) \phi_n d\tau \quad (2.51)$$

$$F = \int \phi_A \phi_B d\tau \quad (2.52)$$

En donde las integrales son funciones únicamente de R (la separación internuclear entre A^+ y B^+), y del tiempo t (que dependen de la trayectoria clásica de la colisión). Puesto que las probabilidades de localizar el electrón en el núcleo

A^+ y B^+ son $|C_A(-\infty)|^2$ y $|C_B(-\infty)|^2$, respectivamente, entonces las condiciones iniciales son

$$C_A(-\infty) = 0 \quad (2.53)$$

$$C_B(-\infty) = 1 \quad (2.54)$$

Las cuales localizan al electrón en el núcleo B^+ antes de la colisión. La probabilidad de encontrar al electrón en el núcleo A^+ después de la colisión es $|C_A(+\infty)|^2$. La probabilidad de transferencia de carga $P(b, v)$ en una colisión de velocidad relativa v y parámetro de impacto b , es la probabilidad multiplicada por el factor de peso estadístico f . Así las ecuaciones (2.49) y (2.50) se reducen a

$$iC_B = \eta_1(t)C_B + K_1(t)\exp(i\omega t)C_A \quad (2.55)$$

$$iC_A = \eta_2(t)C_A + K_2(t)\exp(i\omega t)C_B \quad (2.56)$$

Donde las K 's y las η 's son agrupaciones de las integrales de perturbación divididas por \hbar

$$K_1 = \left[\frac{(V_B)_{BA} - F(V_B)_{AA}}{(1-F^2)\hbar} \right] \quad (2.57)$$

$$K_2 = \left[\frac{(V_A)_{AB} - F(V_A)_{BB}}{(1-F^2)\hbar} \right] \quad (2.58)$$

$$\eta_1 = \left[\frac{(V_A)_{BB} - F(V_A)_{AB}}{(1-F^2)\hbar} \right] \quad (2.59)$$

$$\eta_2 = \left[\frac{(V_B)_{AA} - F(V_B)_{BA}}{(1-F^2)\hbar} \right] \quad (2.60)$$

Definiendo los coeficientes C_A y C_B para cualquier t

$$C_A = a_A \exp\left(-i \int_{-\infty}^t \eta_2 dt'\right) \quad (2.61)$$

$$C_B = a_B \exp\left(-i \int_{-\infty}^t \eta_1 dt'\right) \quad (2.62)$$

Entonces las ecuaciones (2.55) y (2.56) se simplifican y se obtiene

$$ia_B = K_1(t) \exp(-i\Omega t) a_A \quad (2.63)$$

$$ia_A = K_2(t) \exp(-i\Omega t) a_B \quad (2.64)$$

En donde

$$\Omega = \omega + \int_{-\infty}^t (\eta_1 - \eta_2) dt' \quad (2.65)$$

Puesto que $|a_A|^2 = |C_A|^2$, la probabilidad de transferencia de carga es $f|a_A(+\infty)|^2$. La relación entre las cantidades K_1 , K_2 , Ω y las curvas de energía potencial de los estados moleculares AB^* (que son asintóticos a los reactivos y productos) es muy compleja. En procesos de transferencia de carga simétrica resonante con la aproximación por orbitales atómicos se obtienen ecuaciones de la forma (2.63) y (2.64), excepto que $\omega = \eta_1 - \eta_2 = 0$ y $K_1 = K_2 (E_s - E_s)$ [20] y las ecuaciones se pueden resolver exactamente [25] para obtener la ecuación (2.28), con $P(b, v) = |a_A(+\infty)|^2$ y $t = \frac{x}{v}$. En el caso de procesos asimétricos se requiere de un análisis crítico para encontrar tan sólo alguna de tales relaciones. En este caso para nuestro propósito de cálculo de secciones transversales sólo es necesario calcular las integrales K_1 , K_2 y Ω sin considerar su relación con las curvas de energía potencial. Puesto que la ecuación (2.46) es válida para parámetros de impacto grandes, se usa la aproximación por orbitales atómicos

para Φ_A y Φ_B , dados por la ecuación (2.29) y se puede demostrar para el caso resonante que si $\Phi_A = \Phi_B$, se obtienen resultados que a $\frac{R}{a_0}$ grandes, tales

orbitales atómicos conducen a integrales del tipo $(V_i)_{jk}$ proporcionales a $R = \exp\left(\frac{-2\gamma R}{a_0}\right)$ y F es proporcional a $R^2 = \exp\left(\frac{-\gamma R}{a_0}\right)$. En el caso no resonante el

uso de la ecuación (2.29) para valores diferentes de P_i involucran un mayor número de integrales. Algunas suposiciones permiten concluir que $K_2 \approx (V_A)_{AB}$, $K_1 \approx (V_B)_{BA}$, y $K \gg \eta$. No obstante K_1 y K_2 tienen un comportamiento similar al caso resonante. Se puede demostrar que el uso de orbitales atómicos en la ecuación (2.29) permite concluir que para procesos cuasi-resonantes en los cuales $|\omega_1 - \omega_2| \ll (\omega_1, \omega_2)$, $|\eta_1 - \eta_2|$ es pequeño [35]. En tal aproximación

$|\eta_1 - \eta_2| \ll \omega$ si $\frac{R}{a_0} \gg 1$ y por lo tanto $\Omega \approx \omega$, lo que justifica la

aproximación del presente cálculo [36]. Ya que el principio de balance detallado requiere que en la reacción (2.41) tanto $P_1(b, v)$ para la reacción directa como $P_2(b, v)$ para la reacción inversa para una b y v dadas estén relacionadas por

$$\frac{P_1(b, v)}{P_2(b, v)} = \frac{f_1}{f_2} \quad (2.66)$$

Además de que f_1 y f_2 entran en los cálculos debido a consideraciones estadísticas es decir, $P_1(b, v) = f_1 |a_A(\infty)|^2$, entonces se concluye que si iniciamos con $\{A^+ + B\}$ (es decir, $a_A(-\infty) = 0$, $a_B(-\infty) = 1$), por lo tanto $|a_A(\infty)|^2$, para la transferencia de carga debe ser igual $|a_A(\infty)|^2$ para el proceso inverso (es decir, $a_A(-\infty) = 1$, $a_B(-\infty) = 0$). Las ecuaciones (2.63) y (2.64) no satisfacen esta condición, a menos que $K_1 = K_2$. En el presente tratamiento $K_1 = K_2$ ya que

$(V_B)_{AB} - (V_A)_{BA} = (\varepsilon_A - \varepsilon_B)F$ [20], lo que muestra el hecho de que la ecuación (2.46) es una buena aproximación a la verdadera función de onda total. La elección particular que se tomó en la ecuación (2.46) no es adecuada para el caso no resonante ó $(\varepsilon_A - \varepsilon_B)$ grandes. La razón de esto es que realmente se debe usar la ecuación (2.44) para la función de onda de la colisión compleja AB^+ . Puesto que $\Phi_A^{(AB^+)}(R)$ y $\Phi_B^{(AB^+)}(R)$ son mutuamente ortogonales y son además, eigen-funciones del hamiltoniano total (lado izquierdo de la ecuación (2.48)). La elección de la ecuación (2.44) en términos de orbitales moleculares da un sistema de ecuaciones diferenciales las cuales satisfacen el principio del balance detallado. La ecuación (2.46) es una aproximación a "orden cero" en la que se usan las formas asintóticas de Φ y E para R 's finitas. Las funciones Φ_A y Φ_B , no son ortogonales, excepto en R aproximada y es esta ortogonalidad la que conduce a $K_1 \neq K_2$. La credibilidad que puede darse a una teoría que no satisface el principio del balance detallado está en el comportamiento de $\Phi_i^{(AB^+)}(R)$, ($i = A, B$). A R 's grandes el uso de ϕ_i , en lugar de Φ_i es una buena aproximación y por lo tanto de acuerdo a la ecuación $(V_B)_{AB} - (V_A)_{BA} = (\varepsilon_A - \varepsilon_B)F$ es pequeña y así la discrepancia entre K_1 y K_2 también es pequeña, lo que asegura que $P(b, \nu)$ es aproximadamente razonable a grandes b 's, sin embargo, puesto que se debe utilizar la ecuación (2.20) para calcular a σ , se calcula $P(b, \nu)$ para b 's pequeñas.

Cuando la contribución del integrando de la ecuación (2.20) es relativamente pequeño para b 's pequeñas, la teoría es más adecuada y funciona mejor para σ 's grandes. Los cálculos se realizaron usando las ecuaciones (2.46), (2.63) y (2.64), considerando un valor de K promedio apropiado tanto para K_1 como para K_2 . En algunos cálculos el intervalo importante de b en la ecuación (2.20) es tan pequeño que el presente tratamiento no lo explica estrictamente [37]. Sin embargo, en esta aproximación simple el comportamiento cualitativo importante esta de acuerdo con el experimento.

Retomando la discusión central y usando las ecuaciones modificadas

$$iv \frac{da_B}{dx} = \bar{k} \left(\frac{x}{v} \right) \exp \left(\frac{i\omega t}{v} \right) a_A \quad (2.67)$$

$$iv \frac{da_A}{dx} = \bar{k} \left(\frac{x}{v} \right) \exp \left(\frac{i\omega t}{v} \right) a_B \quad (2.68)$$

Donde \bar{k} es un promedio apropiado para K_1 y K_2 , $a_A(-\infty)=0$, $a_B(-\infty)=1$ y $P(b, v) = f|a_A(+\infty)|^2$. Antes de intentar un cálculo cuantitativo, se puede discutir brevemente de manera cualitativa a las ecuaciones (2.67) y (2.68) y de ahí a $P(b, v)$ y a σ .

La función $\left[\bar{k} \left(\frac{x}{v} \right) \right]$ es el término correspondiente a la Transferencia de Carga

Simétrica Resonante (es decir el integrando de la ecuación (2.33), con P_i sustituido por el promedio apropiado de P_{IA} y P_{IB} . Parece que el proceso de promediar no es tan importante como el valor de ω , así que es independiente del uso de P_{IA} y P_{IB} o algún valor promedio y la dependencia de σ sobre v está determinada por ω , excepto el caso en el que no haya. La cuestión principal es que $\bar{k} \left(\frac{x}{v} \right)$ es una curva "bien comportada" con un máximo finito en $x = 0$ y que se va exponencialmente a cero en $x = \pm\infty$, físicamente es la interacción que causa la transferencia de carga. Para valores pequeños de $\left(\frac{\omega}{v} \right)$ los términos imaginarios de las exponenciales de las ecuaciones (2.67) y (2.68) permanecen constantes e iguales a uno en un amplio intervalo de x para el cual K es apreciable. Bajo tal condición los términos exponenciales se pueden suponer iguales a uno y por lo tanto las ecuaciones (2.67) y (2.68) son iguales a las que obtienen en el caso de simetría resonante y la solución está dada por la ecuación (2.28) con $(E_a - E_s)$

sustituida por K . Para una ω dada y v muy grande, $\frac{\omega x}{v} \ll 1$, es pequeña y el comportamiento de $\sigma(v)$ es similar al que se obtuvo para transferencia de carga en simetría resonante con un potencial de ionización efectivo entre P_1 y P_2 normalmente la ecuación (2.39). En este intervalo de velocidad, σ se incremento a medida que v decrece a causa de que se tiene mayor tiempo disponible en la colisión para que ocurra una transición y $\frac{\omega x}{v} \ll 1$, es lo bastante pequeño, y por lo tanto la transición se lleva a cabo más fácilmente en proporción a la interacción K .

A bajas velocidades la situación es algo diferente para ello consideremos el caso de un parámetro de impacto muy grande tal que la interacción K es muy débil y la probabilidad de transición es pequeña. Entonces podemos escribir $a_a(x) \approx 1$ para toda x y calcular la perturbación aproximada.

$$|a_A(\infty)|^2 \cong \left| \frac{1}{v} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{k}\left(\frac{x}{v}\right) \cos\left(\frac{\omega x}{v}\right) dx \right|^2 \quad (2.69)$$

Donde la $\exp\left(\frac{-i\omega x}{v}\right)$ se ha reemplazado por $\cos\left(\frac{\omega x}{v}\right)$ puesto que K es una función par de x . La función K tiene un ancho efectivo en x del orden de varias dimensiones atómicas (es decir, valores del radio de Bohr). Suponiendo que "a" sea una dimensión que caracteriza el intervalo de K en x [38], entonces como la velocidad del ion se reduce en el punto en donde $\frac{\omega a}{v} \approx 1$, entonces las oscilaciones de $\cos\left(\frac{\omega x}{v}\right)$, también se reducen severamente a pesar del factor pre-integral de $\frac{1}{v}$ que actúa muy débilmente en la dirección opuesta. A bajas velocidades en donde $\frac{\omega a}{v} \gg 1$, $|a_A(\infty)|^2$ decae rápidamente conforme v decrece.

Así, entre estas velocidades extremas y a una velocidad cercana a donde puede ocurrir una oscilación entre $x = -a$ y $x = +a$ se obtiene la probabilidad máxima de transferencia de carga a un parámetro de impacto grande, $b \gg 1$. Esto determina la condición de que el valor máximo de la sección transversal se obtenga si se cumple

$$\frac{\omega a}{v} = \frac{a|\Delta E|}{\hbar v} \approx 1 \quad (2.70)$$

2.2.2.- MODELO DE LANDAU-ZENER.

En colisiones inelásticas que involucran un cambio de estado electrónico en una o ambas partículas que colisionan, el procedimiento más sencillo para obtener estimaciones útiles sobre un intervalo muy amplio de condiciones está dado por el método de Landau-Zener [39,40]. Este método está basado en la teoría de perturbaciones a primer orden de un modelo de dos estados, donde hay una única interacción cerca del punto de cruce. A pesar de esta aproximación a primer orden y el conocimiento limitado que incluye un comportamiento incorrecto a altas energías [40, 41], esta aproximación ha probado ser muy útil para hacer estimaciones de las probabilidades de transición confiables dentro de un factor de 2 o 3 [42]. La primera aproximación incluye varios parámetros físicos, tales como la probabilidad de transición a través de un máximo en función de la energía que decrece lentamente conforme la probabilidad aumenta. Sus propiedades son expresadas en una forma analítica simple y las condiciones que se utilizaron para obtenerla introducen información que incluye una distancia de cruce R_c que representa la localización de máxima interacción entre los dos estados electrónicos involucrados; algunas características de los potenciales en la vecindad de R_c tales como la pendiente y el elemento de matriz de acoplamiento H_{nm} evaluado en R_c .

Las principales limitaciones de la aproximación de Landau-Zener surgen del hecho de que ésta usa solamente los valores de H_{nm} y de las pendientes de los potenciales en R_c y desprecia los cambios que puedan ocurrir en esas cantidades conforme se aleja de la región de cruce [40]. Esto lleva a la falla de la fórmula de Landau-Zener dando una dependencia incorrecta a altas energías [40]. En conclusión, despreciar el efecto de tunelaje cuántico significa que la fórmula de Landau-Zener simplifica el comportamiento del proceso. En la forma dada por Landau-Zener, la teoría no toma en cuenta los detalles de estructura que frecuentemente aparecen. La forma dada por Stueckelberg [43] toma en cuenta el fenómeno de interferencia que causa un tipo de oscilación y que se observa frecuentemente en dispersiones inelásticas [44, 45].

La teoría de Landau-Zener es aplicable solo cuando el cruce esta bien localizado, es decir, cuando H_{nm} es más grande que la diferencia (R) entre dos potenciales no perturbados (diabáticos) sobre un intervalo de ancho $2\delta R$ cerca de R_c . Existe una situación en la cual H_{nm} es de magnitud similar a (R) sobre un intervalo considerable en R y para esta situación Stueckelberg [43], ha desarrollado un análisis alternativo, que ha sido extendido por Demkov [46], y ha sido aplicado en forma particular por Rapp y Francis [17]. En todos estos casos se necesita conocer la función H_{nm} tan bien como el comportamiento de los potenciales.

Una descripción de los procedimientos de la aproximación Landau-Zener consiste en considerar la transferencia de un electrón desde un estado n de un sistema atómico A en un estado m de un sistema atómico B,

$$(A + e^-)_n + B \rightarrow (A + e^-)_m + B \quad (2.71)$$

Sea R el vector de posición relativa de los núcleos (los cuales serán tratados como partículas clásicas) y r el vector de posición del electrón activo respecto al punto medio de la línea internuclear (fijo). Sean $\psi_n(r|R)$ y $E_n(R)$ la eigenfunción

electrónica y el eigenvalor de la energía de la cuasimolécula formada cuando los sistemas de la izquierda se aproximan adiabáticamente en infinito y sean $\psi_m(r|R)$ y $E_m(R)$ la eigenfunción y el eigenvalor de la energía correspondientes a los sistemas de la derecha. Se supone que en alguna distancia R_c hay un pseudocruzamiento de las curvas $E_n(R)$ y $E_m(R)$ con un cambio en las formas de las eigenfunciones. El cruzamiento de los niveles de energía es un fenómeno de considerable discusión [47, 48]. Las características esenciales se pueden ilustrar en el cruzamiento de un estado polar y un homopolar de una molécula.

Si $\psi_n(r|R)$ y $\psi_m(r|R)$ son las dos eigenfunciones electrónicas de la molécula con núcleo estacionario, entonces si se supone que las eigenfunciones para $R \gg R_c$, ψ_n tiene características polares y ψ_m homopolares; mientras que para $R \ll R_c$, ψ_m tiene características polares y ψ_n homopolares. En una vecindad de $R = R_c$ se puede decir que esas dos eigenfunciones intercambian sus características.

El teorema adiabático dice que si la molécula está inicialmente en el estado ψ_m y R cambia lentamente de $R \gg R_c$ a $R \ll R_c$, entonces la molécula permanecerá en el estado ψ_m . Sin embargo, si R cambia, el estado final $\psi(r|R)$ será una combinación lineal de ψ_n y ψ_m

$$\psi(r|R) = A_n(R)\psi_n(r|R) + A_m(R)\psi_m(r|R) \quad (2.72)$$

Neuman y Wigner [49], han encontrado condiciones de transición para las cuales

$$|A_n| \approx 0, \quad |A_m| \approx 1 \quad (2.73)$$

$$|A_n| \approx 1, \quad |A_m| \approx 0 \quad (2.74)$$

Respectivamente sin obtener una dependencia explícita se puede reducir a un problema matemático soluble, es preciso especificar las condiciones de la transición tan simples como sea posible, al mismo tiempo que mantener las características esenciales.

Supongamos que ϕ_n y ϕ_m son combinaciones lineales de ψ_n y ψ_m tal que para todos los valores de R , ϕ_n , tiene las características que ψ_n , tiene en $R \gg R_c$ mientras que ϕ_m tienen las características de ψ_m en $R \gg R_c$. En el ejemplo molecular, ϕ_n será un estado polar puro para todas las distancias internucleares. Mientras ϕ_n y ϕ_m se pueden hacer ortogonales, ellas no van a satisfacer la ecuación de onda estacionaria, es decir

$$H\phi_n = H_{nn}(R)\phi_n + H_{nm}(R)\phi_m \quad (2.75)$$

$$H\phi_m = H_{nm}(R)\phi_n + H_{mm}(R)\phi_m \quad (2.76)$$

Las simplificaciones que se hacen para obtener funciones explícitas de A_n y A_m , son las siguientes:

a).- $H_{nm}(R_c) \ll$ la energía cinética de los dos sistemas. Bajo esta condición el movimiento de los centros de masa de los dos átomos o en general de los dos sistemas, se puede tratar con parámetros externos, esto es, que la variable R viene a ser una función conocida del tiempo.

b).- La región de transición es tan pequeña, que se puede considerar $H_{nn} - H_{mm}$ como una función lineal del tiempo y $H_{nm}(R_c)$, $\phi_n(r|R)$ y $\phi_m(r|R)$ como independientes del tiempo. Esta condición se satisface con tal que $H_{nm}(R_c)$ sea suficientemente pequeña. Puesto que sólo las características en la región de transición son de importancia, esta condición facilita cambiar el problema físico por un problema ideal, en el cual, para todo tiempo.

$$\frac{2\pi}{h}(H_{nn} - H_{mm}) = \alpha t \quad (2.77)$$

$$\dot{H}_{nm} = \dot{\phi}_n = \dot{\phi}_m = 0 \quad (2.78)$$

Si la velocidad relativa de los dos átomos es constante, la suposición b) tiende a la relación mostrada en la figura 2.3 entre $H_{nm}(R_c)$, $H_{mm}(R_c)$ y los eigenvalores de ψ_n y ψ_m llamados E_n y E_m respectivamente.

$E_n(R_c)$, $E_m(R_c)$ son hiperbólicos y tienen a $H_{nm}(R_c)$ y $H_{mm}(R_c)$ como asíntotas. La distancia más próxima entre E_n y E_m , es decir, $E_n(R_c) - E_m(R_c)$ está dada por $2H_{nm}(R_c)$.

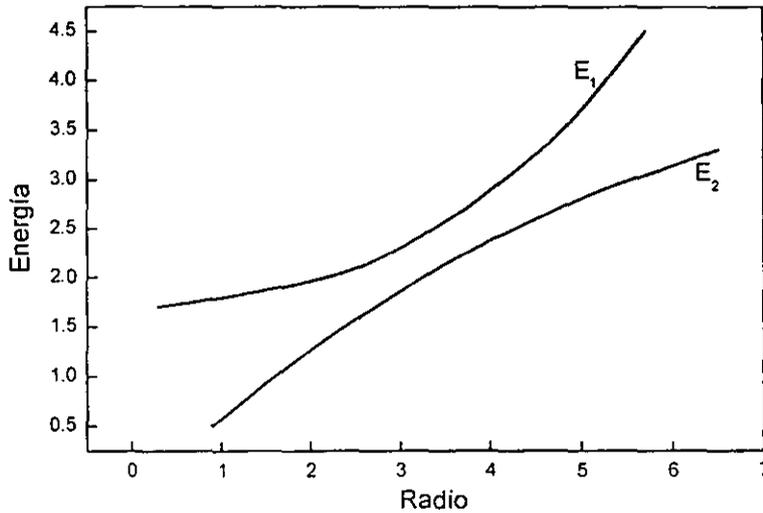


FIGURA 2.3 Energía en función del radio de cruce

En el análisis es más conveniente usar como soluciones a las combinaciones lineales ϕ_n y ϕ_m en lugar de las soluciones adiabáticas exactas ψ_n y ψ_m . Además se han encontrado ventajas de comenzar con la ecuación de onda en la forma [15]

$$\left(H - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \right) \left[C_n(t) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int H_{mm} dt \right) \phi_n(X) + C_m(t) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int H_{mm} dt \right) \phi_m(X) \right] = 0 \quad (2.79)$$

Las relaciones (2.75) y (2.76) reducen esta ecuación de onda en dos ecuaciones diferenciales de primer orden, simultáneas en las C 's

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial C_n}{\partial t} = H_{nm} C_m \exp \left[\frac{-i}{\hbar} \int (H_{nn} - H_{mm}) dt \right] \quad (2.80)$$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial C_m}{\partial t} = H_{nm} C_n \exp \left[\frac{-i}{\hbar} \int (H_{nn} - H_{mm}) dt \right] \quad (2.81)$$

Las condiciones de frontera bajo las cuales las ecuaciones se resuelven deben corresponder al conocimiento de que inicialmente el sistema está en el estado ψ_m ó ϕ_m las cuales son equivalentes cuando $R \gg R_c$. Las condiciones de frontera son

$$C_n(-\infty) = 0 \quad (2.82)$$

$$C_m(-\infty) = 1 \quad (2.83)$$

Si se llama $|A_n(R \ll R_c)|^2$ de (2.72) la probabilidad P de una transición no-adiabática, entonces

$$P = |C_m(\infty)|^2 = 1 - |C_n(\infty)|^2 \quad (2.84)$$

Así sólo se necesita conocer los valores asintóticos de las soluciones de (2.80) y (2.81). Eliminando C_m de (2.80) y (2.81) se obtiene la ecuación

$$\frac{\partial^2 C_n}{\partial t^2} + \left[\frac{2\pi i}{h} (H_{nn} - H_{mm}) - \frac{\dot{H}_{nm}}{H_{nm}} \right] \frac{\partial C_n}{\partial t} + \left(\frac{2\pi H_{nm}}{h} \right)^2 C_n = 0 \quad (2.85)$$

Sustituyendo las suposiciones (2.77) y (2.78) junto con la definición

$$f = \frac{2\pi H_{nm}}{h} \quad (2.86)$$

Y además la sustitución

$$C_n = U_n \exp\left[\frac{-i\pi}{h} \int (H_{nm} - H_{mm}) dt\right] \quad (2.87)$$

La ecuación (2.85) se reduce a la ecuación de Weber, [50]

$$\frac{d^2 U_n}{dt^2} + \left(f^2 - \frac{i\alpha}{2} + \frac{\alpha^2 t^2}{4} \right) U_n = 0 \quad (2.88)$$

$$Z = \alpha^{\frac{1}{2}} \exp\left[\left(\frac{-i\pi}{4}\right)t\right] \quad (2.89)$$

Que si se sustituye

$$K = \frac{if^2}{\alpha} \quad (2.90)$$

Se llega a la forma estándar de la ecuación de Weber

$$\frac{d^2 U_n}{dZ^2} + \left(k + \frac{1}{2} - \frac{Z^2}{4} \right) U_n = 0 \quad (2.91)$$

Que tiene como solución a

$$U_n(Z) = A_{\pm} D_{-k-l}(\pm iZ) \quad (2.92)$$

Por medio de la segunda condición de frontera, (2.83) se encuentra que

$$|A_+| = |A_-| = \gamma^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-\pi\gamma}{4}\right) \quad (2.93)$$

Donde

$$\gamma = \frac{f^2}{|\alpha|} \quad (2.94)$$

Usando los valores asintóticos cuando $R \rightarrow \infty$ y $\infty > 0$ se obtiene

$$|C_n(\infty)|^2 = \frac{2\pi\gamma \exp(-\pi\gamma)}{\Gamma(i\gamma + 1)\Gamma(-i\gamma + 1)} = 2\exp(-\pi\gamma)\text{senh}(\pi\gamma) = 1 - \exp(-2\pi\gamma) \quad (2.95)$$

Y γ se transforma en

$$\gamma = \frac{2\pi}{h} \frac{H_{nm}^2}{\frac{d(H_{nm} - H_{mm})}{dt}} \quad (2.96)$$

La fórmula de Landau se obtiene a partir de la siguiente ecuación

$$P = \exp(-2\pi\gamma) \quad (2.97)$$

Sustituyendo (2.96) en (2.97)

$$P = \exp\left(\frac{-2\pi H_{nm}^2}{\hbar V_r (F_n - F_m)}\right) \quad (2.98)$$

Donde V_r es la velocidad relativa y F_n, F_m , son las "fuerzas" que actúan sobre los dos estados

$$\frac{d(H_{nn} - H_{mm})}{dt} = (F_n - F_m) \quad (2.99)$$

Sustituyendo la siguiente igualdad en la ecuación (2.98)

$$P = \exp \left(\frac{-2\pi H_{nm}^2}{\hbar V_r \left(\frac{d(H_{nn} - H_{mm})}{dt} \right)} \right) \quad (2.100)$$

El exponente de la ec. (2.98) es pequeño por un factor de 2, sustituyendo (2.99) en (2.98). De acuerdo al modelo de Landau-Zener, esto significa que la probabilidad de transición entre dos estados es un pseudocruzamiento correspondiente a una separación R_c ó equivalentemente, la probabilidad de permanecer sobre la curva diabática, esto es, que las partículas colisionantes permanezcan sobre la curva de potencial $A^{q+} + B$ en una curva de cruce, figura 2.4.

Entonces (2. 100) está dada por

$$P = \exp \left(\frac{-2\pi H_{nm}^2}{\hbar V_r dF} \right) \quad (2.101)$$

Donde

$$dF = \frac{d(H_{nn} - H_{mm})}{dR} R_c \quad (2.102)$$

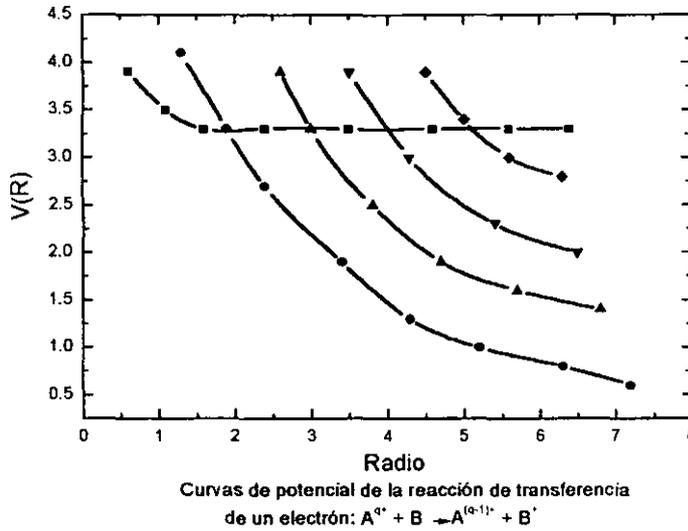


FIGURA 2.4 Curvas de potencial

Es la diferencia en pendientes de las curvas de energía potencial diabáticas en R_c , y V_r la velocidad radial en el punto de cruce y además dada por

$$V_r = V_0 \left[1 - \frac{H_{nm}(R_c)}{E} - \left(\frac{b}{R_c} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.103)$$

Donde $H_{nm}(R_c)$ es el elemento importante de matriz de acoplamiento; V_0 es la velocidad relativa inicial y E es la energía cinética. Después de cálculos algebraicos [50], la sección transversal total para la transición del estado n al estado m es [38, 42]

$$\sigma = 4\pi R_c^2 \left(1 - \frac{H_{nm}}{E} \right) G(\lambda) \quad (2.104)$$

Con

$$G(\lambda) = \int \exp(-\lambda x) [1 - \exp(-\lambda x)] x^{-3} dx \quad (2.105)$$

La exponencial tabulada, λ relacionada con la velocidad V_r , y los parámetros de cruzamiento están dadas por

$$\lambda = \frac{2\pi H_{nm}^2}{V_0 dF \left(1 - \frac{H_{nn}}{E}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.106)$$

2.2.2.1.- ELEMENTO DE MATRIZ DE ACOPLAMIENTO REDUCIDO

Para aplicar algunos métodos de predicción y análisis de los procesos electrónicos inelásticos es necesario conocer los potenciales de los dos estados y la localización de su cruzamiento R_c (si ahí se localiza la interacción), además de conocer la interacción de acoplamiento $H_{nm}(R)$. Frecuentemente los potenciales son conocidos en la región de interés, siendo dominados por fuerzas de largo alcance entre las partículas que colisionan y donde el cruzamiento u otra interacción ocurre a grandes valores de R . Para esos casos se pueden obtener fácilmente estimaciones de acoplamiento de la interacción $H_{nm}(R)$. En otros casos en donde los potenciales han sido obtenidos por cálculos de estructura electrónica adiabática, $H_{nm}(R)$ se obtiene automáticamente, puesto que es exactamente un medio de la separación entre las dos curvas adiabáticas en su punto de más cercana aproximación, es decir, en donde se elude el cruzamiento (en ese caso las pendientes necesarias para el uso de la fórmula de Landau-Zener, no son las

de los potenciales adiabáticos, sino las de los potenciales aproximados que cruzan y se mueven más lentamente a través de la región de cruzamiento).

Hay muchas clases de procesos adiabáticos importantes, tales como el de transferencia de carga y recombinación ion-ion, los cuales ocurren a distancias grandes, donde los potenciales se pueden estimar razonablemente. De todos ellos hay que realizar cálculos cuidadosos de orbitales moleculares; igualmente cuando ellos han sido dados, en muchos casos la propiedad de evaluar $H_{nm}(R)$ requiere un valor más exacto en los puntos en R que los cálculos que se pueden proporcionar. Por lo tanto son necesarios métodos formales simples para la estimación de H_{nm} , a partir de parámetros atómicos y moleculares simples.

La magnitud de H_{nm} y los parámetros de los que depende, varían con los procesos físicos involucrados en las transiciones electrónicas en consideración. Sin embargo las transiciones pueden ser divididas en dos clases: aquellas en las cuales hay una transferencia de electrón en el curso del proceso de excitación y aquellas en las cuales no hay. Puesto que el proceso de transferencia de un electrón es de gran importancia física y son fáciles de medir, hay mucha información sobre ellos. Además también existe mucha información sobre la excitación sin transferencia de electrón y la disposición de información experimental esta creciendo rápidamente. Puesto que los principios involucrados en los dos casos son diferentes, se consideran por separado. El caso que nos interesa es donde existe transferencia de electrón [51].

El elemento de matriz de acoplamiento involucrado en la transferencia de un electrón ha sido evaluado muchas veces en conexión con procesos de transferencia específicos y sistemas de colisión particulares. Hasted y Chong [52], compilaron los datos disponibles y sugirieron una correlación empírica del logaritmo de H_{nm} vs. R_c que se utilizó varias veces para estimar el acoplamiento de otros casos [53]. Sin embargo, la información teórica y experimental acumulada en los años siguientes llevaron a la formulación de la estimación de los elementos de la matriz de acoplamiento para sistemas de transferencia de un electrón.

Un problema que surge al obtener H_{nm} vs. R_c es que la probabilidad de transferencia de un electrón es extremadamente sensible a las energías de los estados específicos involucrados. Esto es de gran importancia para extraer información del acoplamiento a partir de datos experimentales y es útil para la identificación tanto del estado inicial como del final que participan en el proceso. Sin embargo, haciendo uso de los cálculos teóricos, esto no presenta problema. Experimentalmente mucha de la información disponible puede ser atribuida a situaciones que involucran cruzamientos localizados y esto ayuda a emprender una re-examinación exhaustiva y crítica de los valores de H_{nm} que han sido estimados de resultados experimentales. Una de las ventajas es que a través de consideraciones dimensionales, la fórmula de Landau-Zener permite separar claramente las mediciones de localización del cruzamiento R_c de aquellas de la interacción $H_{nm}(R)$.

De acuerdo a la fórmula de Landau-Zener en su forma simple, las secciones transversales totales para procesos inelásticos y de transferencia de carga, vía curvas de cruzamiento, se espera que sean dominados por un único máximo. Cálculos detallados usando modelos más realistas demuestran un doble máximo [15, 40, 41], además de observarse varios tipos de oscilaciones debido a fenómenos de interferencia. No obstante, para procesos semicuantitativos, la estructura fundamental sobre la cual las oscilaciones se pueden superponer, es descrita por una forma del tipo Landau-Zener.

Lo que generalmente se mide es la sección transversal como una función de la energía y esta dependencia de la energía para la excitación de un estado específico muestra un único y bien definido máximo; la magnitud de la sección transversal en este máximo proporciona información acerca de R_c y la velocidad en este máximo V_{\max} nos proporciona información acerca de H_{nm} . En función de la velocidad V , la sección transversal se puede escribir como

$$\sigma = \pi R_c^2 P(V) \quad (2.107)$$

Donde la forma de $P(V)$ es una probabilidad promediada del parámetro de impacto, dependiendo de la velocidad y de los parámetros específicos de la interacción. De acuerdo a la fórmula de Landau-Zener, el valor de $P(V)$ en este máximo es cercano a $\frac{1}{2}$ para el caso de dos estados y es independiente de todos los demás parámetros del problema (modelos más sofisticados al de Landau-Zener cambiarían esta característica de simplificación, pero probablemente darían resultados con pocas variaciones en el valor de $P(V)$ en el máximo). Así del valor máximo de σ se puede estimar R_c esta estimación puede ser comparada con aproximaciones teóricas simples basadas en un conocimiento del comportamiento esperado de los potenciales de los dos estados en interacción. La dependencia funcional de la velocidad de $P(V)$ depende de la razón entre V y una velocidad característica V^*

$$V^* = \frac{[2\pi H_{nm}^2(R_c)]}{h \left(\frac{d(H_{nn} - H_{mm})}{dR} \right)} \quad \text{donde} \quad \left(\frac{d(H_{nn} - H_{mm})}{dR} \right)$$

primeras derivadas de los potenciales de cruzamiento con respecto a R , evaluada en R_c . Conociendo V_{max} , V^* se puede estimar inmediatamente. Ordinariamente los potenciales son bastante conocidos como para estimar la diferencia de sus pendientes y así también estimar la incógnita importante $H_{nm}(R_c)$. Se puede decir que la transferencia de un electrón es debida a la caída de la exponencial en la función de onda de los estados base del electrón participante en la transición. Esta cola de la exponencial se puede describir aproximadamente por una forma hidrogenoide con una carga efectiva apropiada. En la forma usual esta involucra una relación simple entre el potencial de ionización efectivo del electrón en cuestión y la distancia característica para la caída de la función exponencial. Se puede escribir

$$H_{nm} = A \exp(-R_c^*) = A \exp\left(-\frac{R_c}{C}\right) \quad (2.108)$$

Donde A es una función del potencial de ionización efectivo y puede variar lentamente con R_c . Se pueden hacer estimaciones para las formas funcionales de A y C . Si se revisan primero los trabajos de Rapp y Francis [17], y posteriormente el de Smirnov [54]. Para el sistema de transferencia de carga resonante



Rapp y Francis [17], usando funciones de onda de un electrón emplearon una parametrización del acoplamiento

$$H_{nm} = \frac{RP_I}{a_0} \exp \left[\frac{-R \left(\frac{P_I}{P_{I_H}} \right)^{\frac{1}{2}}}{a_0} \right] \quad (2.110)$$

Donde $P_{I_H} = \frac{e^2}{2a_0} = 13.6 \text{ eV}$ es el potencial de ionización del hidrógeno, P_I es el potencial de ionización de A y R es la separación internuclear. Ellos han ido más adelante y aplicando la ecuación (2.110) a sistemas de transferencia de carga cuasi-resonante



Donde ahora P_I es cambiado por el potencial de ionización promedio de A y B . Smirnov [54], por su parte ha estudiado reacciones de recombinación ion-ion del tipo



En el cual el átomo B puede estar en su estado base o excitado. Usando funciones de onda asintóticas, este autor parametrizó el comportamiento por

$$H_{nm} = \left\{ \frac{\gamma \alpha^2 A^2 \left(\frac{4}{e}\right)^{\frac{1}{\gamma}} (\alpha R_c)^2 (2l+1)}{2R_c^2 \Gamma\left[\left(\frac{1}{\alpha}\right) + l + 1\right] \Gamma\left[\left(\frac{1}{\alpha}\right) - 1\right]} \right\}^{\frac{1}{2}} \exp\left[\frac{-(\alpha + \gamma)R_c}{2}\right] \quad (2.113)$$

Donde el ion negativo A⁻ se supone que está en el estado s (para H⁻, la constante A²=2.65); $\frac{\gamma^2}{2}$ es igual a la afinidad del electrón de A y $\frac{\alpha^2}{2}$ es el potencial de ionización efectivo del estado excitado B* o si B no está excitado, el potencial de ionización de B. Todas las cantidades están en unidades atómicas.

La característica común de ambas ecuaciones, (2.110) y (2.111), está en que la matriz de acoplamiento decrece como una función exponencial de la distancia de cruzamiento R_c multiplicada por un factor que está relacionado con el comportamiento asintótico de la función de onda inicial y final. Tomando las aproximaciones anteriores y realizando una revisión de los trabajos de Lovitsu y Pallas [21], se parametriza A y C de la ecuación (2.108) por

$$C = \frac{2}{(\alpha + \gamma)} \quad (2.114)$$

$$A = \frac{(P_{I_1} P_{I_2})^{\frac{1}{2}} R_c}{C} \quad (2.115)$$

Donde $\frac{\alpha^2}{2}$ es igual al potencial de ionización efectivo P_{I₁} del electrón, el cual es

transferido de los reactivos, y $\frac{\gamma^2}{2}$ es igual al potencial de ionización efectivo P_{I₂},

de este electrón en su estado producto. Entonces, para una gráfica semi-logarítmica se pueden usar los parámetros reducidos

$$R_c^* = \frac{[(\alpha + \gamma)R_c]}{2} \quad (2.116)$$

$$H_{nm}^* = \frac{H_{nm}}{(P_{l_1} P_{l_2})^{\frac{1}{2}}} \quad (2.117)$$

En las cuales todas las cantidades están en unidades en atómicas, α y γ son propiedades atómicas obtenidas fácilmente.

La gráfica no solo proporciona datos de transferencia de carga del tipo



Además involucra datos de reacciones de recombinación ion-ion. Una línea recta a través de todos los puntos y ajustada por mínimos cuadrados es

$$H_{nm}^* = 1.044 R_c^* \exp(-0.857 R_c^*) \quad (2.119)$$

En la cual el 83% de los datos se encuentran dentro de un factor de 3 a esta línea. Se probaron otras formas funcionales, pero la ecuación (2.119) mantuvo la suma más baja de los cuadrados de los errores (95% de credibilidad al factor pre-exponencial), el cual se mantuvo entre 0.5 y 2.3, mientras que el mismo porcentaje de credibilidad para el factor exponencial, el cual estuvo en 0.857 ± 0.080 .

Dentro de las bases de esta aproximación esta la suposición de que las funciones de onda son muy cercanas a hidrogenoides y que las partículas están lo bastante separadas, así que la transferencia del electrón se determina en forma

simple por el tunelaje subsecuente. Si la distancia internuclear es también pequeña, el electrón puede escapar por la cúspide de la barrera de potencial sin haber tunelaje, o bien la barrera puede ser reducida a un cierto grado debido a la cercana proximidad de la segunda partícula y por lo tanto el tunelaje no será descrito por la simple exponencial adiabática. Bajo tales condiciones de cercana proximidad, la distribución supuesta, la cual esta basada en un modelo de átomos separados o de moléculas perturbándose una a otra ligeramente, no es completamente válida y la verdadera situación está mejor descrita por una descripción molecular en la cual el electrón no esta muy bien localizado en uno u otro centro, pero este viaja libremente en una órbita molecular del sistema combinado. La distribución atómica no es válida y se debe adoptar un sistema molecular al menos para el único electrón en consideración a distancias críticas

menores que, $a_0 \left(\frac{13.6}{I_e} \right)^{\frac{1}{2}}$, donde I_e es el potencial de ionización del electrón en (eV) en su estado base.

Aplicando la teoría anterior de los elementos de matriz de acoplamiento para sistemas de transferencia de un electrón a un sistema de cruzamiento de curvas de potencial para dos estados, el procedimiento para obtener el elemento de matriz de acoplamiento y la distancia de cruce a partir de datos experimentales de secciones transversales, está basado en el método de Landau-Zener, el cual se describió en la sección anterior.

CAPÍTULO 3

Aparato experimental

En este capítulo se da una descripción del equipo experimental que se utilizó para la obtención de los datos experimentales. Se describen las partes principales del acelerador de partículas de baja energía. Se explica como se realizó el experimento, las variables físicas involucradas, así como los errores experimentales.

3.- APARATO EXPERIMENTAL

Para realizar el presente trabajo se utilizó como aparato experimental el acelerador de partículas de baja energía (1.0 – 5.0 keV) figura 3.1, que se encuentra en el Laboratorio de Colisiones Atómicas, Moleculares y Óptica del Centro de Ciencias Físicas en Cuernavaca, de la Universidad Nacional Autónoma de México.

El acelerador esta formado principalmente por: la fuente de iones; el sistema de enfoque, aceleración y selección de iones; la cámara de reacción donde se encuentra la celda de reacción; y el sistema de detección formado por una caja de Faraday, un analizador parabólico y dos multiplicadores de electrones.

Se cuenta con un sistema de vacío que se compone de tres bombas mecánicas y tres turbomoleculares, con el cual se alcanza una presión de vacío de 10^{-7} Torr.

Para obtener los datos se midieron distribuciones angulares a partir de cantidades directamente medibles como lo son: la corriente del haz incidente, la presión del gas en la celda de reacción, el número de partículas dispersadas a un ángulo θ y el ángulo sólido sustentado por el sistema del detector.

Enseguida se da una descripción de cada una de las partes mencionadas.

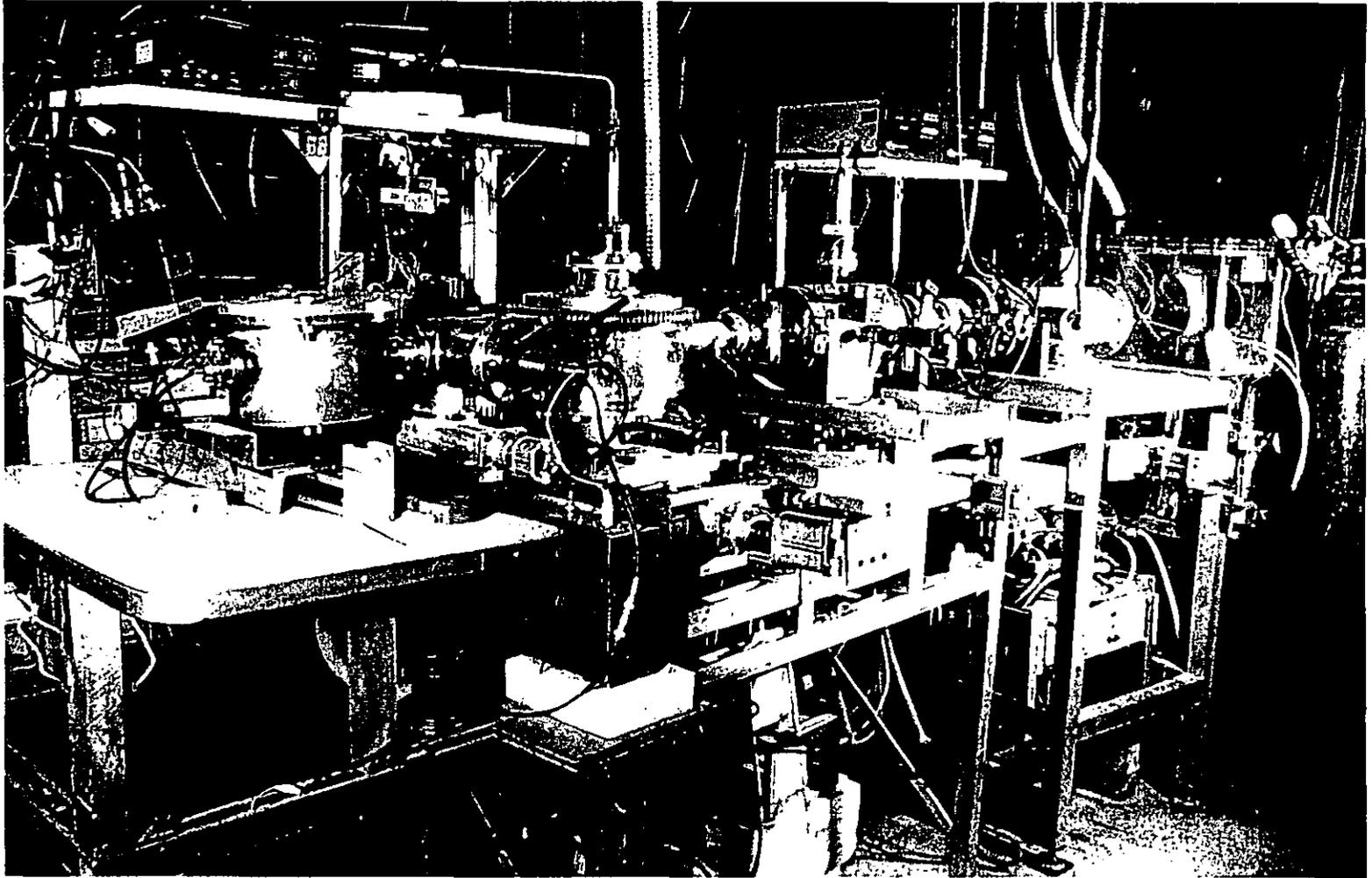


FIGURA 3.1 Acelerador

3.1.- FUENTE DE IONES

El haz incidente de iones Kr^+ se produce por medio de una fuente tipo colutron la cual se muestra en la figura 3.2. Las componentes principales de la fuente son

1.- CUERPO DE LA FUENTE: Es el recinto donde se admite el gas que se desea ionizar. Está construida de Nitruro de Boro que es un material de poca resistencia a los esfuerzos mecánicos pero que tiene la ventaja de soportar altas temperaturas, característica que permite obtener iones tanto de elementos gaseosos como sólidos.

2.- FILAMENTO: Se trata de un filamento de Tungsteno que se conecta a una fuente de corriente. Se hace pasar una corriente por el filamento provocando que éste se caliente. Así, por emisión termoiónica se producen los electrones necesarios para ionizar el gas contenido en el cuerpo de la fuente.

3.- ÁNODO: Una vez que el filamento ha producido electrones y que el gas a ionizar se encuentra dentro del cuerpo de la fuente, los electrones son acelerados aplicando una diferencia de potencial entre el filamento y el ánodo, tal que la energía que proporcione a los electrones sea suficiente para que estos ionicen a los átomos o moléculas del gas.

Para poder obtener el haz de iones Kr^+ se admite dentro de la fuente de iones gas de Kriptón a una presión de $90 \mu\text{Hg}$. Además, para que la ionización se lleve a cabo se aplica al filamento de la fuente una corriente de 16 Amp, con esto se obtiene una descarga continua hacia el ánodo de aproximadamente 0.2 Amp.

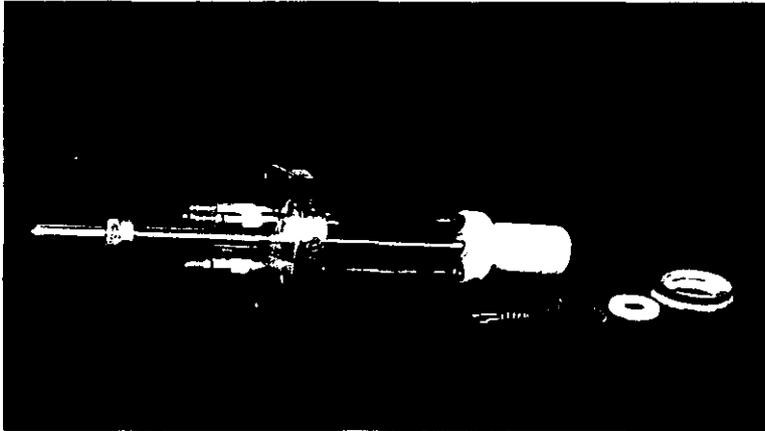


FIGURA 3.2 Fuente de iones

3.2.- ENFOQUE, ACELERACIÓN Y SELECCIÓN DE IONES

En la fuente de iones no solo se producen iones de Kr^+ sino también otros iones, como Kr^{2+} . Todos los iones formados son acelerados y enfocados para luego ser seleccionados. Para este propósito se utilizan unas lentes electrostáticas, llamadas Lentes Einzel y un filtro de velocidades, conocido como Filtro de Wien.

3.2.1.- LENTES EINZEL

Una lente óptica puede hacer que los rayos luminosos que inciden en ella se concentran en un mismo punto, de la misma manera una lente electrostática puede enfocar un haz de partículas. Así como existen lentes "delgadas y gruesas" en óptica, de igual manera se tienen lentes electrostáticas "delgadas y gruesas".

Las lentes electrostáticas “delgadas” constan de dos planos conductores y paralelos sometidos a una diferencia de potencial que por medio de una abertura circular en el centro, curva las líneas equipotenciales.

Las lentes electrostáticas “gruesas” están hechas de secciones de cilindro conductor hueco. La ventaja con respecto a las lentes “delgadas” es que se puede modificar la distancia focal cambiando los potenciales de los electrodos, en vez de mover las lentes. En este trabajo se utilizan lentes de esta clase y son conocidas como Lentes Einzel. Estas lentes constan de tres electrodos cilíndricos de igual diámetro alineados en un mismo eje, de tal manera que al aplicar el mismo potencial al primer y tercer electrodos, la energía de las partículas no se ve alterada. Estos dos electrodos se mantienen a un potencial a tierra. El electrodo intermedio puede tener un potencial menor o mayor que el de los otros dos, modifica la trayectoria del haz, para obtener únicamente un efecto de enfoque.

La aceleración de los iones está dada por la diferencia de potencial que existe entre la fuente y las partes conectadas a tierra de las Lentes Einzel.

Las lentes Einzel y la electrónica asociada a estas lentes se muestran en las figuras 3.3 y 3.4 respectivamente.

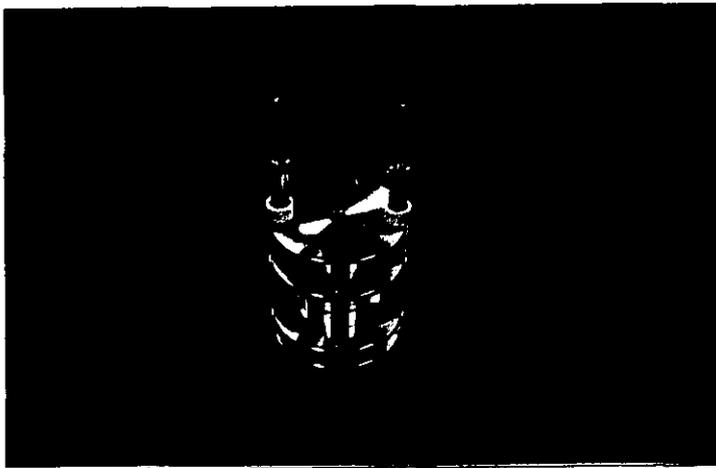


FIGURA 3.3 Lentes Einzel

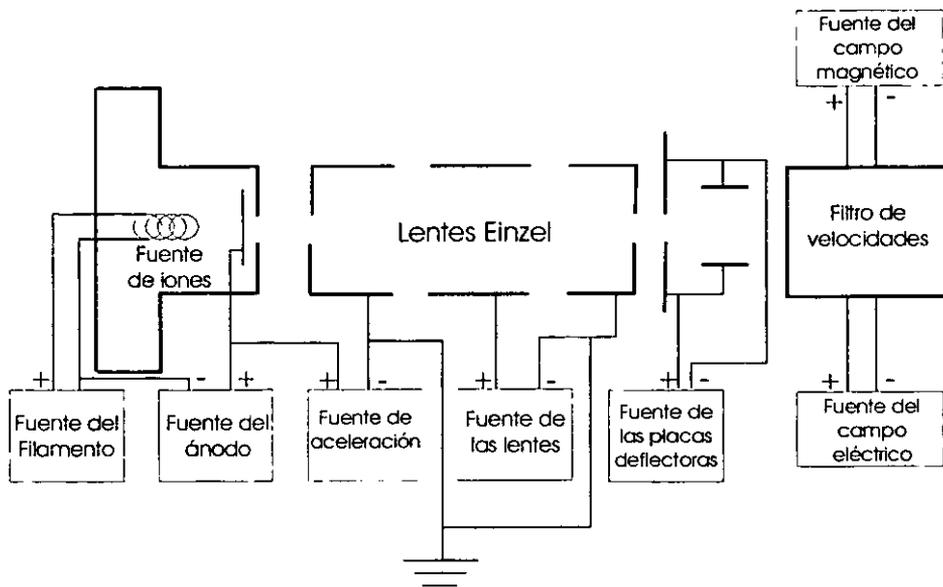


FIGURA 3.4 Electrónica asociada a las lentes

3.2.2.- FILTRO DE VELOCIDADES

Después de enfocar los iones, se hace pasar el haz a través de un filtro de velocidades, en donde se seleccionan los iones con los cuales se desea trabajar. Este filtro es un selector de velocidades y es conocido como "Filtro de Wien" (ver figura 3.5).

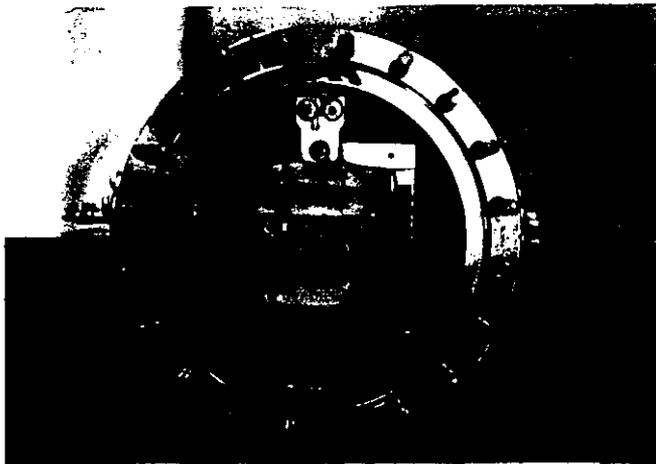


FIGURA 3.5 Filtro de Wien

Este filtro de velocidades se compone de un imán (para proporcionar el campo magnético) y un juego de placas deflectoras electrostáticas (para proporcionar el campo eléctrico al aplicarles una diferencia de potencial). Funciona de la siguiente manera: se aplica un campo magnético y uno eléctrico perpendiculares entre sí y a la dirección del haz incidente. Cuando el haz de partículas cargadas pasa a través del filtro con una velocidad v_0 , éste es desviado por el campo eléctrico en una dirección y por el campo magnético en otra, de acuerdo con la fuerza de Lorentz. La magnitud de esta fuerza se calcula de la siguiente manera

Fuerza electrostática

$$F_E = eE \quad (3.1)$$

Fuerza magnética

$$F_M = v_0 e B \quad (3.2)$$

Donde E es la intensidad del campo eléctrico, B es la intensidad del campo magnético y "e" es la carga del electrón.

Cuando $F_E = F_M$, las partículas cargadas con velocidad v_0 pasan sin deflectarse a través del filtro. Las partículas con otras velocidades son deflectadas hacia uno u otro lado de la dirección de las partículas con velocidad v_0 . Los iones de velocidad v_0 que pasan sin sufrir ninguna desviación son aquellos que cumplen la relación

$$v_0 = \frac{E}{B} \quad (3.3)$$

Pero

$$v_0 = \sqrt{\frac{2qV}{M_0}} \quad (3.4)$$

Donde q es la carga del ion, M_0 es su masa y V es el voltaje de aceleración.

Un ion con velocidad v_0 y de masa M_0 que se mueve a través del filtro no será deflectado si $v_0 e B = e E$, es decir

$$B \sqrt{\frac{2qV}{M_0}} = E \quad (3.5)$$

Las fuerzas magnéticas y eléctricas de los campos cruzados que actúan sobre el ion, se balancean una a otra en el filtro de velocidades y los iones de masa diferente M_x y velocidad v_x experimentarán una fuerza centrípeta equivalente a

$$F_C = \frac{M_x v_x^2}{R} = e v_x B - e E = e B v_0 \left[\sqrt{\frac{M_0}{M_x}} - 1 \right] \quad (3.6)$$

Los iones de masa M_x son deflectados en una trayectoria circular de radio

$$R = \frac{2V}{E \left[\sqrt{\frac{M_0}{M_x}} - 1 \right]} \quad (3.7)$$

En la figura 3.6 se ilustra como son separados los iones de masa M_x de los de masa M_0 . El ángulo total de arco atravesado por el haz deflectado que entra en O y sale en Q es el mismo que el ángulo de deflexión Φ , entonces para ángulos pequeños se tiene que

$$\tan \phi \approx \text{sen} \theta \approx \phi \quad (3.8)$$

Por lo tanto

$$\frac{D}{L} = \frac{a}{R} \quad (3.9)$$

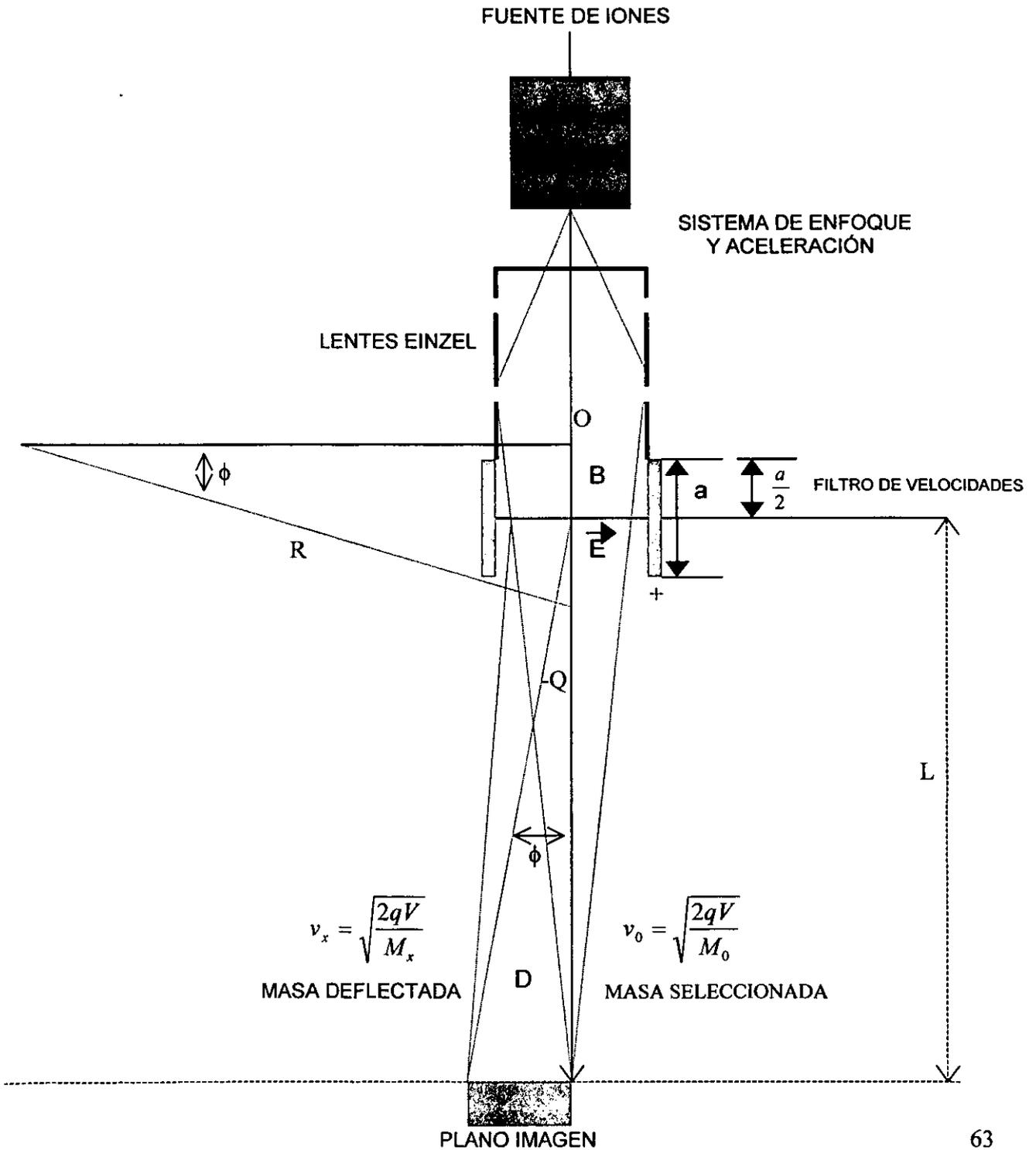
$$D = \frac{La}{R} \quad (3.10)$$

Entonces de la ecuación (3.7) se obtiene

$$D = LaE \frac{\left[\sqrt{\frac{M_0}{M_x} - 1} \right]}{2V} \quad (3.11)$$

Donde a es la longitud del filtro de velocidades y L es la distancia de la imagen al punto P. La dispersión D estará dada en centímetros si a y L lo están, V en volts y E en volt/cm, M_0 y M_x en términos de masa.

FIGURA 3.6 Separación de iones



A partir de la ecuación (3.5) que expresa la condición para que no haya deflexión se obtiene la siguiente ecuación

$$M_0 = 2qV \left[\frac{B}{E} \right]^2 \quad (3.12)$$

Si el campo magnético para una bobina está dado por

$$B = KI \quad (3.13)$$

Donde I es la corriente de la bobina y K incluye el número de vueltas, la constante de permeabilidad μ_0 y las características geométricas de la bobina.

Entonces

$$\frac{\sqrt{2qV} KI}{E} = \sqrt{M_0} \quad (3.14)$$

Ahora, si el campo eléctrico E se mantiene constante

$$A = \frac{E}{K\sqrt{2qV}} = cte \quad (3.15)$$

Por lo tanto

$$I = A\sqrt{M_0} \quad (3.16)$$

Variando el campo magnético B mediante la corriente I se obtiene

$$I_n = A\sqrt{M_n} \quad (3.17)$$

Donde M_n es la masa del ion no deflectado para E e I_n dados.

Las partículas que componen el haz de iones se miden en una placa de cobre colocada a la salida del filtro de velocidades. La placa está conectada a un pico amperímetro que mide la intensidad de la corriente del haz.

Es importante mencionar que todo el sistema descrito, desde como se producen hasta como se selecciona el haz de iones Kr^+ , se encuentra desviado 10° con respecto al eje del acelerador, esto se debe a que en la fuente de iones también se producen fotones, los cuales pudieran ser detectados por los channeltrones, y dar como resultado una medida incorrecta de la corriente de los iones seleccionados.

Debido a esto es necesario corregir la dirección del haz. Esto se hace con un juego de placas cilíndricas que se colocan paralelamente al final del filtro de velocidades. Con estas placas se corrige la dirección del haz aplicando un potencial de aproximadamente 150 volts por cada kiloelectronvolt de energía de aceleración del haz de iones.

Una vez corregida la dirección del haz, éste es conducido dentro del acelerador mediante un juego de placas planas paralelas llamadas placas deflectoras en donde se aplica un potencial vertical y horizontal para conducir el haz de partículas. El haz en su recorrido pasa a través de una serie de colimadores los cuales se encuentran a lo largo del acelerador de partículas.

3.3.- CELDA DE REACCIÓN

El haz sigue su trayectoria y entra a la cámara de reacción, en donde se encuentra la celda de reacción; es aquí en donde se lleva a cabo el proceso de colisión.

La celda de reacción es un tubo cilíndrico de acero inoxidable, cuyas dimensiones interiores son de 2.54 cm de diámetro y 2.54 cm de longitud. Tiene dos colimadores con bordes de navaja, uno a la entrada y otro a la

salida con diámetros de 1 mm y 4 mm respectivamente. Esta celda tiene como soporte un tubo de acero inoxidable de 3 mm de diámetro interior que conduce el gas blanco hacia el interior de la celda. En la figura 3.7 se muestra la celda. La celda de reacción está situada en el centro de una cámara de dispersión que consta a su vez de tres partes, una fija a ella y las otras dos móviles, que rotan con respecto al centro de giro situado en el centro de la celda de reacción.



FIGURA 3.7 Celda de reacción

En la celda de reacción se admite el gas que servirá de blanco al haz incidente a una presión de 4×10^{-4} Torr, esta presión se mide con un barómetro capacitivo, con el cual se garantiza que la variación de la presión es menor al 0.1% durante el experimento. Este hecho es importante dado que para los propósitos del experimento, se necesita que los iones incidentes colisionen una vez con cada átomo del gas blanco; a estas condiciones se le conocen como, régimen de colisión simple.

3.4.- SISTEMA DE DETECCIÓN

La cantidad de partículas que se verán involucradas en los distintos procesos que ocurren en la celda de reacción depende de la cantidad de

partículas que inciden en el blanco. Por ello, es necesario contar con un sistema de detección de partículas.

El sistema de detección esta formado por una caja de Faraday y una cámara de detección. Dentro de la cámara de detección se encuentra un analizador parabólico a 45° y dos multiplicadores de electrones (CEM) situados uno en el eje del acelerador y otro al final del analizador.

3.4.1- CAJA DE FARADAY

La caja de Faraday se emplea para medir la corriente de partículas que va ha incidir en el blanco. La caja es contráctil, es decir, se puede mover hacia dentro y hacia fuera respecto al eje del acelerador.

Como se muestra en la figura 3.8, la caja de Faraday consta de 4 electrodos (de cobre) y una caja protectora. Los electrodos tienen las siguientes funciones:

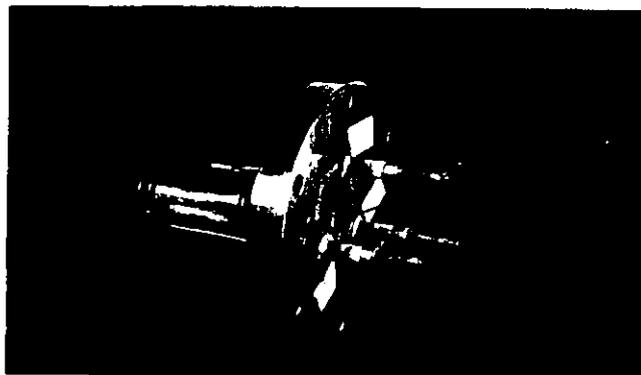


FIGURA 3.8 Caja de Faraday

El electrodo número 1; se encarga de repeler a los iones positivos provenientes del gas residual formado en la celda de reacción. Se le aplica un voltaje positivo V_1 .

El electrodo número 2; su función es evitar que salgan los electrones secundarios producidos dentro de la caja de Faraday. Se encuentra a un potencial negativo V_2 .

El electrodo número 3; es un electrodo cilíndrico, tiene como fin regresar a la placa colectora los electrones que salen de la misma. Se le aplica un potencial negativo V_3 .

El electrodo número 4; es la placa colectora que se encuentra conectada a un electrómetro, con el que se mide la corriente de partículas que está incidiendo en el blanco.

La caja protectora; cubre las cuatro partes mencionadas de partículas cargadas existentes en el gas residual; está conectada a tierra.

Para determinar el número de partículas incidentes N_i en un determinado tiempo t , se utiliza la relación

$$\frac{N_i}{t} = \frac{I_0}{e} \quad (3.18)$$

Donde I_0 es la corriente incidente medida en la caja de Faraday, y e es la carga del electrón en valor absoluto. La corriente que se obtiene se mide en un electrómetro y es del orden de 10^{-10} Amp. Esta corriente se toma antes de admitir el gas blanco en la celda de reacción; una vez medida la corriente se admite el gas en la celda. Como los procesos físicos que tienen lugar ocurren a parámetros de impacto relativamente grandes, la dirección y velocidad de las partículas incidentes quedan prácticamente inalteradas después del choque. Como consecuencia, los productos se dispersarán a menos de 5° , disminuyendo el número de éstas conforme el ángulo de detección se aleja del eje del acelerador.

Las partículas dispersadas se analizan en un analizador parabólico a 45° .

3.4.2.- ANALIZADOR PARABÓLICO

El analizador parabólico consiste de dos placas conductoras paralelas que están a una distancia determinada, con un cierto potencial entre ellas. El analizador, separa las partículas cargadas provenientes del proceso de colisión dependiendo de la energía incidente y del estado de carga de las partículas. Las partículas cargadas serán dirigidas al detector situado al lado opuesto del analizador, dejando pasar a las partículas neutras hacia el detector ubicado en la dirección del eje del acelerador, como se muestra en la figura 3.9.

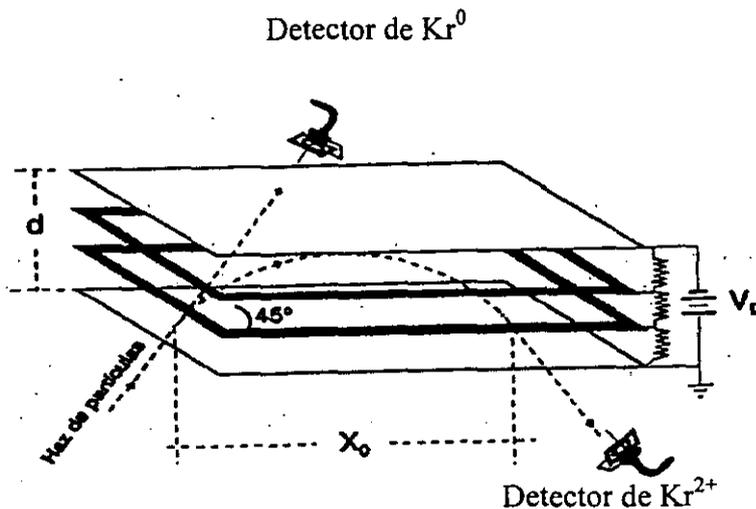


FIGURA 3.9 Analizador parabólico

El analizador está construido de tal forma que la dirección de la entrada y la salida de los iones (respecto a las placas deflectoras) es de 45° . La separación entre las placas es fija y el voltaje aplicado a éstas, está en función de la energía de aceleración de las partículas.

La relación entre el voltaje aplicado a las placas V_D y la energía de aceleración E_a fue determinada experimentalmente y está dada por

$$V_D = (0.632)E_a \quad (3.19)$$

Para que el campo eléctrico sea uniforme entre las placas conductoras se intercalan dos rejillas a las cuáles se les aplica un voltaje a través de resistencias de $10 \text{ M}\Omega$.

3.4.3.- MULTIPLICADOR DE ELECTRONES (CHANNELTRON)

Las partículas resultantes de las colisiones se detectan con la última componente del sistema de detección que es el multiplicador de electrones o Channeltron (CEM).

Los CEM son detectores eficientes de iones positivos y negativos, así como de electrones y fotones. Son tubos de vidrio enroscado con un diámetro interno de aproximadamente 1 mm y un diámetro externo de 2, 3 o 6 mm construidos de un vidrio especial de plomo con silicio (figura 3.10). Tiene una capa de material semiconductor, que posee características de emisión de electrones secundarios, sobre la superficie interior del tubo.

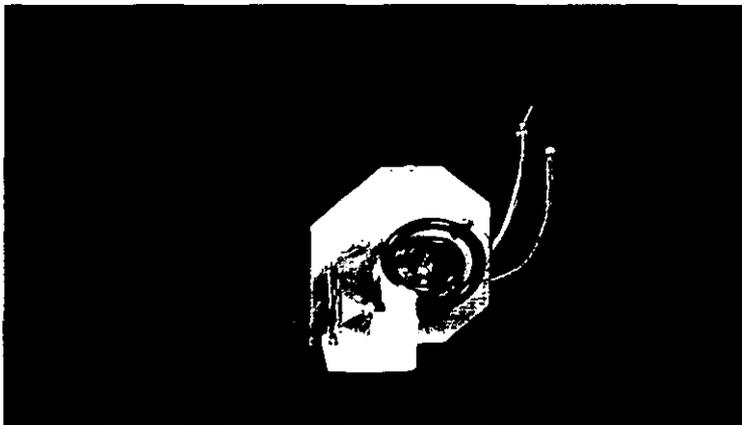


FIGURA 3.10 Channeltron

Un CEM funciona de la siguiente manera: Cuando una partícula incide en la cara de entrada se producen típicamente de 2 a 3 electrones secundarios. Estos electrones son acelerados a través del canal mediante un alto voltaje positivo. Los electrones golpean las paredes del canal produciendo electrones adicionales, y así sucesivamente, hasta que a la salida emerge un pulso de 10^7 a 10^8 electrones. De esta forma, un solo ion que arranca al menos un electrón de la entrada del Channeltron, genera una cascada de electrones en la salida del mismo. Para lograr este efecto se aplica una diferencia de potencial entre el inicio y la parte final del Channeltron.

Como se observa en la figura 3.10 se coloca una rejilla a la entrada del CEM, esta rejilla sirve para repeler las partículas residuales que se forman dentro del sistema de detección.

3.5.- SISTEMA DE VACÍO

En este experimento se alcanza un vacío del orden de 10^{-7} Torr, con este vacío se garantiza que las partículas que se producen en la fuente de iones no interactúan con otras del medio antes de llegar a la celda de reacción. Es decir, el camino libre medio de los iones es mucho mayor que la distancia que hay entre el lugar donde se producen y la celda.

El sistema de vacío está compuesto por tres bombas mecánicas y tres bombas turbomoleculares.

Las bombas mecánicas son llamadas también bombas de pre-vacío, con éstas se alcanza un vacío del orden de 10^{-2} y 10^{-3} Torr. Sirven de apoyo a las bombas turbomoleculares que resultan más eficientes cuando la diferencia de presiones entre la entrada y la salida no es muy grande del orden de 10^{-2} y 10^{-3} Torr. Con la bomba mecánica se desalojan los gases del sistema por medio de un rotor, cuyo eje se encuentra sumergido en aceite

lubricante. En el espacio limitado por el rotor se encierra un volumen de gas que al comprimirse por la acción de rotación abre la válvula de salida y se expulsa a la atmósfera. La figura 3.11 muestra una bomba mecánica.

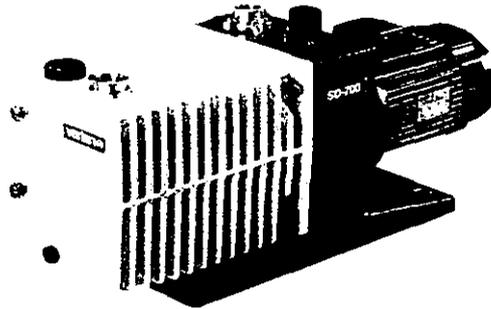


FIGURA 3.11 Bomba Mecánica

Las bombas turbomoleculares, llamadas también de alto vacío, cuentan con un sistema de enfriamiento por medio de un flujo de agua fría recirculada. En el interior se encuentra un rotor que gira a una velocidad de 3600 rpm, el cual tiene baleros perfectamente lubricados por aceite para reducir la fricción, y sobre el cual están montadas una gran cantidad de aspas separadas por una serie de discos que se encuentran fijos a la estructura de la bomba y perpendiculares al rotor. El vacío se logra debido a la diferencia de presiones creada al girar las aspas. Este tipo de bombas son muy eficientes ya que no producen contaminantes. Su intervalo de operación está entre 10^{-6} y 10^{-8} Torr. En la figura 3.12 se muestra una bomba turbomolecular.

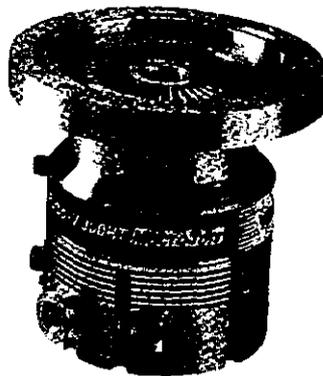


FIGURA 3.12 Bomba turbomolecular

3.6- DISTRIBUCIONES ANGULARES

Para encontrar las secciones transversales diferenciales se utilizó el método de las distribuciones angulares, en el cual se requiere conocer el número de partículas que son desviadas, así como los procesos que están involucrados en la interacción entre el ion Kr^+ y los gases He, Ne, Ar, Kr y Xe. En el método de análisis de las distribuciones angulares se observan los ángulos a los que los productos, originados después de la colisión, son emitidos. Los resultados experimentales de las distribuciones angulares son analizados por medio de variables introducidas que son directamente medibles.

El aparato experimental cuenta con un sistema de detección, controlado por un motor de pasos, el cual se encarga de mover al sistema de detección en un intervalo angular de $\pm 7^\circ$ respecto al eje principal del aparato, en incrementos angulares de 0.1° . El equipo está automatizado de manera que el sistema de detección permanece un determinado tiempo en cada posición. En este tiempo los Channeltrones cuentan las partículas deflectadas a un cierto ángulo; el tiempo es controlado por los timers.

El acelerador es controlado por medio de una computadora PC, con la cual se controlan las variables físicas del experimento y también se registran los datos experimentales obtenidos.

3.7.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo el experimento planteado en este trabajo es necesario primero alcanzar una presión de vacío del orden de 10^{-7} Torr en todo el sistema experimental. Una vez obtenido este vacío se producen los iones de Kr^+ , para esto se admite gas de Kriptón (99.999% de pureza) dentro de la fuente de iones a una presión de 90 μ Hg, aplicando una corriente en el filamento de 16 Amp, y un potencial en el ánodo de 80 V, con estos valores la corriente de descarga en el ánodo es de 0.2 Amp. Después de producir los iones de Kr^+ se prosigue a enfocar

el haz de iones, para esto se utilizan las lentes Einzel. Para enfocar el haz se aplica un potencial a la segunda lente de 860 V por cada kiloelectronvolt (keV) de aceleración. Posteriormente, mediante el filtro de velocidades se selecciona la partícula con la que se desea trabajar, aquí se aplica un campo eléctrico constante producido por un voltaje de 150 V y un campo magnético producido por un imán y un devanado donde la corriente que se aplica depende de la energía de aceleración. La fuente de iones, las lentes Einzel y el filtro de velocidades se encuentran alineados en un eje que se encuentra desviado 10° con respecto al eje principal del acelerador, por esta razón es necesario corregir la dirección del haz de iones, para corregir la dirección del haz se cuenta con un juego de placas paralelas cilíndricas a las que se les aplica un voltaje de 150 V por cada keV de aceleración, el haz sigue su trayectoria pasando por varios colimadores situados a lo largo del acelerador. Antes de admitir el gas en la celda de reacción, se mide la corriente en la caja de Faraday, la magnitud de la corriente es del orden de 10^{-10} Amp.

Una vez que se logra obtener una corriente del haz de iones (Kr^+) lo más intensa posible se adecuan los parámetros al sistema de detección (analizador parabólico y Channeltron), además se admite es gas blanco a la celda de reacción a una presión de 4×10^{-4} Torr, esta presión se mide con un Barómetro Capacitivo (Baratrón); al analizador parabólico se le aplica un voltaje de 860 V por cada keV de aceleración y al Channeltron un voltaje de 3000 V para producir el efecto de cascada.

El sistema de detección se mueve respecto al eje principal del acelerador $\pm 7^\circ$, pero para este experimento el sistema de detección se movió $\pm 4^\circ$ con un incremento angular de 0.1° y un tiempo de acumulación de 20 s, tiempo en el que el contador de partículas permanece en ese ángulo contando las partículas provenientes del proceso de interacción.

Todo el sistema experimental y todas las variables que intervienen en el experimento, se controlan y almacenan en una computadora PC.

En la tabla 3.1 se resumen las variables involucradas en el experimento

CANTIDAD (unidades)	VARIABLE
10^{-7} Torr	Presión de vacío en el aparato experimental
90 μ Hg	Presión del gas a ionizar (Kr) en la fuente de iones
16 Amp	Corriente del filamento de la fuente de iones
80 V	Potencial en el ánodo
0.2 Amp	Corriente de descarga en el ánodo de la fuente de iones
860 V/keV	Voltaje de enfoque aplicado en la segunda Lente Einzel
150 V	Voltaje aplicado para el campo eléctrico en el filtro de velocidades
B	Campo magnético que depende de la energía de aceleración
150 V/keV	Voltaje en las placas paralelas cilíndricas para corregir la dirección del haz
90 V (electrodo 1)	Voltajes aplicados a los electrodos de la caja de faraday.
-45 V (electrodo 2)	
-300 V (electrodo 3)	
10^{-10} Amp	Magnitud de la corriente del haz incidente (Kr^+)
4×10^{-4} Torr	Presión del gas blanco en la celda de reacción
860 V/keV	Voltaje aplicado en el analizador parabólico
3000 V	Voltaje en el Channeltron
$\pm 4^\circ$	Movimiento del sistema de detección
0.1°	Incremento angular
20 s	Tiempo de acumulación

TABLA 3.1 Variables involucradas en el experimento

3.8.- CANTIDADES DIRECTAMENTE MEDIBLES Y CÁLCULO DE LAS SECCIONES TOTALES

La sección transversal diferencial está dada en función de los siguientes parámetros directamente medibles en el experimento.

1.- La corriente del haz incidente (I_0) que se mide en la caja de Faraday se asocia a la cantidad de partículas incidentes por unidad de tiempo $N_i = \frac{I_0}{e}$.

2.- La presión, que está implícita en el espesor del blanco (π). El espesor del gas en la celda de colisión (π) está dado por

$$\pi = \frac{N_A L P}{RT} \quad (3.20)$$

en unidades de átomos/cm², donde

P es la presión del gas, cuyas unidades están dadas en Torr;

L es la longitud de la trayectoria a través del gas utilizado como blanco;

T es la temperatura absoluta del gas;

N_A es el número de Abogadro (6.02×10^{23} /mol) y

R es la constante universal de los gases (8.31 J/mol°K)

Se observa que para una celda de dimensiones dadas y a temperatura

ambiente, $Q = \frac{N_A L}{RT}$ es una constante y π es una función de la presión solamente.

Es decir

$$\pi = QP \left(\frac{\text{átomos}}{\text{cm}^2} \right) \quad (3.21)$$

Si $L = 2.54$ cm, $T = 300^\circ\text{K}$ y P está en Torr se tiene que

$$Q = [(6.02 \times 10^{23} / \text{mol})(0.0254 \text{m})(133.3 \text{ N/m}^2)] / [(8.31 \text{ J/mol}^\circ\text{K})(300^\circ\text{K})]$$

$$Q = 8.17 \times 10^{20} \text{ átomos/m}^2 = 8.17 \times 10^{16} \text{ átomos/cm}^2 \quad (3.22)$$

Entonces

$$\pi = 8.17 \times 10^{16} P \text{ (átomos/cm}^2\text{)} \quad (3.23)$$

3.- El número de partículas Kr^0 dispersadas a un ángulo θ que se registra en el detector, se relaciona con la intensidad del haz dispersado ($I_{Kr^0}(\theta)$) por medio de la relación

$$I_{Kr^0}(\theta) = \frac{N_{Kr^0}(\theta)}{t} \quad (3.24)$$

4.- El valor del ángulo sólido sustentado por el detector se calculó con la siguiente relación

$$d\Omega = \left(\frac{r^2}{d^2} \right) 3.1416 \quad (3.25)$$

donde d es la distancia del centro de la cámara de reacción al colimador colocado a la entrada del analizador parabólico y r es el radio del orificio del colimador.

Para valores de d y r de 20" y 0.01" respectivamente se tiene

$$d\Omega = 7.85 \times 10^{-7} [\text{steradianes}] \quad (3.26)$$

Con las relaciones anteriores se puede obtener la sección transversal diferencial, para la producción de Kr^0 a un ángulo dado, mediante la relación

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{N(\theta)}{[N_i \pi d\Omega]} \quad (3.27)$$

donde

$N(\theta)$ es el número de partículas producto por unidad de ángulo sólido por segundo, detectadas a un ángulo θ (partículas/s).

N_i es el número de partículas incidentes por unidad de tiempo (partículas/s). Como

$\frac{N_i}{t} = \frac{I}{e}$, entonces $N_i = \frac{It}{e}$; donde I es la corriente medida en la caja de Faraday.

π es el número de moléculas blanco por unidad de área (espesor del blanco, partículas/cm²). Esto es $\pi = 8.17 \times 10^{16} P$, donde P es la presión en la celda de reacción (4×10^{-4} Torr).

$d\Omega$ es el ángulo sólido sustentado por el detector (steradianes). El ángulo sólido

está dado por $d\Omega = \frac{r^2}{d^2} = 7.85 \times 10^{-7}$ (steradianes).

Sustituyendo en la ecuación (3.27) las cantidades directamente medibles, se obtiene

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{RTeN(\theta)}{N_A L P I t d\Omega} \quad (3.28)$$

Considerando que $K = \frac{RTe}{N_A L d\Omega}$ es constante para T y L dados, la sección transversal diferencial se puede expresar como

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = K \frac{N(\theta)}{P I t} \quad (3.29)$$

con $K = 3.32 \times 10^{-32}$.

La sección transversal total se obtiene integrando la ecuación (3.29), es decir utilizando la relación

$$\sigma = \int \left(\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} \right) d\Omega = 2\pi \int \left(\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} \right) \sin(\theta) d\theta \quad (3.30)$$

Esta integral se calcula por integración numérica (por la regla de Simpson).

3.9.- ERRORES EXPERIMENTALES

Durante el desarrollo del experimento no se puede tener un control absoluto sobre las cantidades que son directamente medibles en el laboratorio. Debido a esto, se tiene que la reproducibilidad del experimento está en función de los errores experimentales que dependen directamente de las cantidades físicas siguientes: corriente total de iones Kr^+ (N_i), presión del gas (P), temperatura (T), longitud efectiva (L), tiempo de acumulación (t), número de partículas detectadas a un ángulo θ ($N(\theta)$). A cada una de estas cantidades se le asocia un error porcentual. La incertidumbre total asociada al experimento es la suma de todos estos errores.

1.- Corriente total de iones Kr^+ (I_i): Por diversas razones, muchas veces la corriente de iones que incide en el blanco, no permanece constante durante el tiempo en que se realizan las distribuciones angulares. El criterio para asignar una incertidumbre a la corriente es el de desechar aquellos datos tomados cuando la corriente presenta una variación mayor al 10% de la lectura inicial.

2.- Presión del gas (P): La presión que se mide en la celda de reacción no varía significativamente mientras está corriendo el experimento. La presión se mide con un barómetro capacitivo por lo que la incertidumbre porcentual asociada de acuerdo al fabricante es del orden del 0.1%.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

3.- Temperatura (T): La temperatura es estable, ya que, la construcción misma del laboratorio no permite variaciones de más del 1%.

4.- Longitud efectiva (L): El error relativo asociado a la longitud efectiva de la celda de reacción es del 3.8%.

5.- Tiempo (t): El error relativo asociado a esta variable está dada por los medidores del tiempo (Timers), de acuerdo con el fabricante es del 0.1%.

6.- Número de partículas detectadas (N): El error relativo asociado al número de partículas detectadas en el multiplicador de electrones es

$$\Delta N = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (3.31)$$

Para $N > 16$ esta cantidad se hace despreciable, con respecto a los errores relativos asociados a las demás variables del experimento.

Sumando todas las incertidumbres asociadas a las variables ya mencionadas, encontramos que el error porcentual correspondiente a las secciones diferenciales es del 15%.

CAPÍTULO 4

Resultados y discusión

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos de las secciones transversales totales de captura electrónica en función de la energía incidente de los diferentes sistemas. Además se muestra la comparación con los modelos teóricos y otros trabajos reportados en la literatura.

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las secciones transversales absolutas de captura electrónica se obtienen mediante integración numérica sobre el intervalo angular observado dado por

$$\sigma_{10} = 2\pi \int_0^{\pi} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \text{sen}(\theta) d\theta \quad (4.1)$$

con

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{I_{Kr^0}}{\pi t d \Omega_{Kr^+} \text{eff}} \quad (4.2)$$

Donde I_{Kr^+} es el número de iones de Kr^+ incidiendo por segundo en el blanco, I_{Kr^0} es el número de iones contados a un ángulo θ con respecto a la dirección del haz incidente, π es el espesor del blanco (átomos por unidad de área), $d\Omega$ es el ángulo sólido sustentado por el sistema del detector y eff es la eficiencia del channeltron.

4.2.- CÁLCULO DE LA SECCIÓN TRANSVERSAL TOTAL

Para tener una estimación del comportamiento de la sección transversal total, se evaluaron las secciones aplicando el Modelo de Rapp-Francis, para el sistema simétrico resonante y el Modelo de Landau-Zener, para el sistema asimétrico no resonante. Aunque estos cálculos presentan ciertas limitaciones, han demostrado ser extraordinariamente útiles en la estimación de secciones transversales asociadas a diversos sistemas de colisión.

4.2.1.- SISTEMAS ASIMÉTRICOS (MODELO DE LANDAU-ZENER)

Los cálculos de las secciones transversales para la transferencia de carga por el Modelo de Landau-Zener, fueron obtenidos de la siguiente forma:

1.-El elemento de matriz de acoplamiento H_{12} fue calculado por medio de la expresión

$$H_{12}(R_c) = R^c e^{-0.86R^c} \quad (4.3)$$

Donde

$$R^c = \left(\frac{1}{2}\right)(\alpha^2 + \delta^2)R_c \quad (4.4)$$

Siendo $\alpha^2/2$ el potencial de ionización del blanco (He, Ne, Ar, Kr, Xe), $\delta^2/2$ la afinidad electrónica del proyectil Kr^+ en el estado base y R_c el radio de cruce de las curvas de energía potencial.

Los valores considerados para el cálculo fueron: la afinidad electrónica del proyectil Kr^+ que es de 13.99 eV y los potenciales de ionización (PI) que se muestran a continuación

ATÓMO	PI (eV)
He	24.60
Ne	21.60
Ar	15.80
Kr	13.99
Xe	12.10

TABLA 4.1 Potenciales de ionización

2.- R_c y $|ΔV'(R)|$, se ajustaron hasta obtener el mismo valor de la sección transversal total experimental a una energía de 3 keV.

3.-Una vez que R_c , H_{12} y $|ΔV'(R)|$ son conocidos la sección transversal $σ_{10}$ se puede calcular a partir de la sección transversal reducida obtenida por el método de Olson [50] para diferentes energías incidentes del ion.

4.2.2.- SISTEMA RESONANTE SIMÉTRICO (MODELO DE RAPP-FRANCIS)

En este trabajo se tiene como sistema resonante simétrico el sistema $Kr^+ + Kr$. La sección transversal de este sistema se estudia por el método de Rapp-Francis que predice la relación funcional

$$\sigma^{\frac{1}{2}}(E) = -K_1 \ln(E) + K_2 \quad (4.5)$$

Donde K_1 y K_2 son constantes que están en función del potencial de ionización y del parámetro de impacto. Los valores de K_1 y K_2 se determinan por medio de ajuste de mínimos cuadrados de la relación funcional a los datos experimentales.

4.3.- SISTEMA $Kr^+ + He$

En un intento por comparar las medidas de este trabajo con cálculos teóricos, se utilizó el modelo semi-empírico de Landau-Zener para estudiar las secciones transversales de captura electrónica σ_{10} . Los cálculos de la sección transversal de captura electrónica por el modelo de Landau-Zener [39, 15], se realizaron con los siguientes valores

R_c	$ \Delta V'(R) $	ΔE	H_{12}
$1.26a_0$	$215 \text{ eV}/a_0$	10.588 eV	0.28 a.u.

TABLA 4.2 Valores para el cálculo de la sección por medio del modelo de Landau-Zener (Sistema $Kr^+ + He$)

Valores ajustados de tal manera que la sección transversal experimental a 3 keV fuera obtenida. Los resultados de este cálculo se muestran en la tabla 4.3 y en la figura 4.1 como una curva continua.

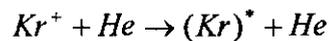
ENERGÍA (keV)	ESTE TRABAJO (\AA^2)	LZ (\AA^2)
1	1.84	0.56
1.5	1.9	0.04
2	2.05	1.49
2.5	1.97	1.9
3	2.26	2.27
3.5	1.98	2.6
4	2.38	2.89
4.5	2.3	3.15
5	2.25	3.39

TABLA 4.3 Secciones totales del Sistema $Kr^+ + He$

En la figura 4.1 se puede observar que el cálculo de σ_{10} , no concuerda con los resultados de este trabajo en todo el intervalo de energía estudiado. Esta discrepancia puede ser debida a varias simplificaciones en el tratamiento teórico. Por ejemplo, sólo el estado base del átomo y del ion son considerados, mientras que la sección transversal experimental no es sólo para un estado en particular, sino, para un promedio con respecto a la distribución poblacional de los estados de energía involucrados en el proyectil y átomo. La sección transversal plana sobre un amplio intervalo de energía puede ser debido a un número grande de estados dentro de los cuales el Kr puede ser producido con un defecto de energía pequeño. Cada estado final del átomo tiene asociado un valor de la sección transversal, la cual tiene un máximo a una energía la cual depende del defecto de energía ΔE .

Dado que los defectos de energía para la producción de los diferentes estados finales varía de estado a estado, se especula que los máximos en la sección transversal para la producción de los diferentes estados finales, están distribuidos sobre un intervalo de energías. La superposición de la sección transversal individual puede muy bien producir una sección transversal total σ_{10} de intercambio de carga, cuya dependencia con la energía sea plana.

De este experimento, no fue posible determinar los canales finales. Sin embargo, estos se pueden resumir como



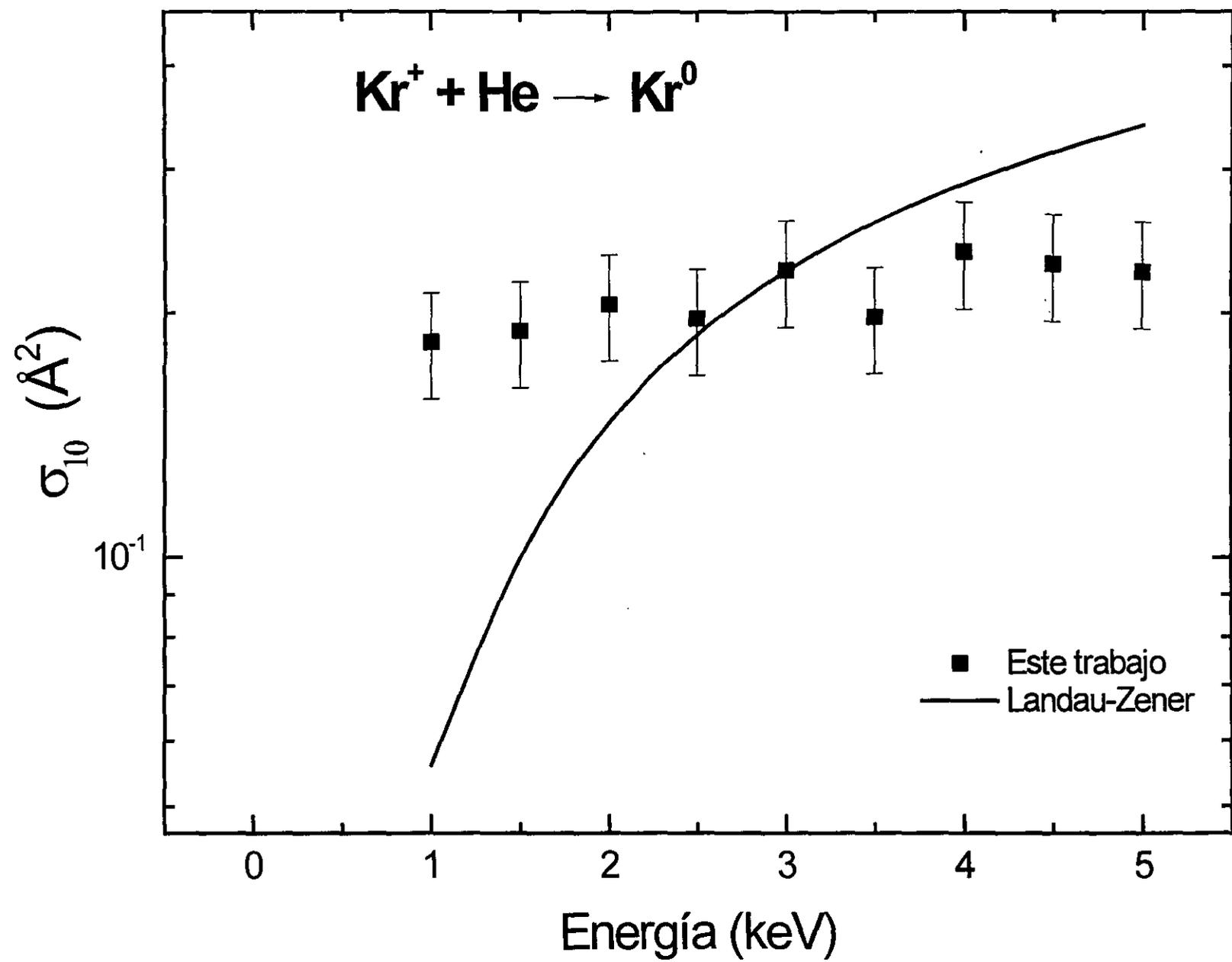


FIGURA 4.1 Secciones totales del Sistema $\text{Kr}^+ + \text{He}$

4.4.- SISTEMA $Kr^+ + Ne$

Los presentes resultados muestran un comportamiento monótono creciente con respecto al incremento de la energía incidente, mostrando vestigios de un comportamiento oscilatorio con dos máximos a 1.5 keV y 3.5 keV.

Los cálculos de la sección transversal de captura electrónica simple para el Modelo de Landau-Zener [39, 15], se realizaron con los siguientes valores

R_c	$ \Delta V(R) $	ΔE	H_{12}
$3.05 a_0$	$10.78 eV/a_0$	$7.565 eV$	$0.1123 a.u.$

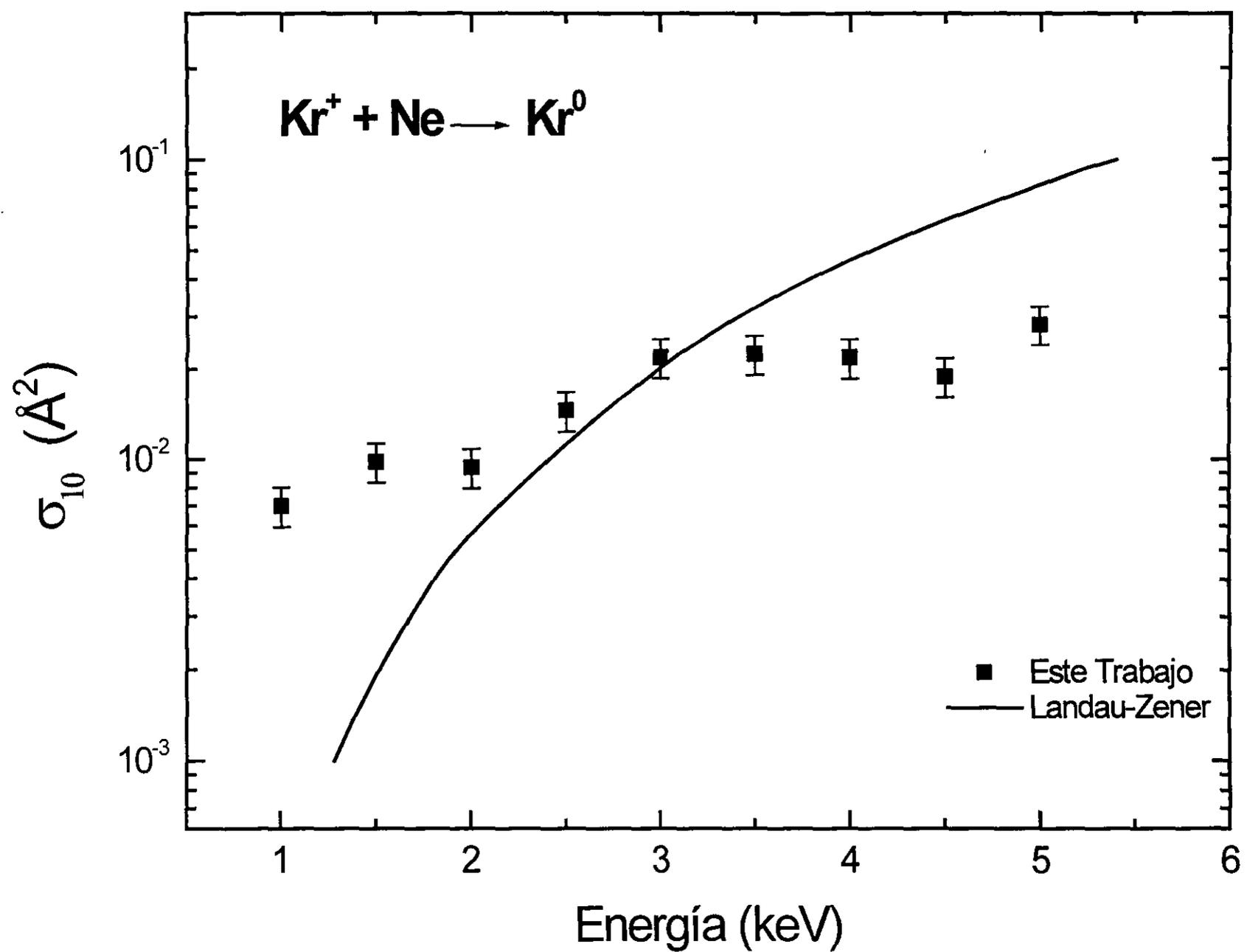
TABLA 4.4 Valores para el cálculo de la sección por medio del modelo de Landau-Zener (Sistema $Kr^+ + Ne$)

Los resultados se muestran en la tabla 4.5 y mediante una curva continua en la figura 4.2.

ENERGÍA (keV)	ESTE TRABAJO (\AA^2)	LZ (\AA^2)
1	6.99E-03	
1.28		1.00E-03
1.3		1.07E-03
1.5	9.83E-03	1.96E-03
1.8		4.00E-03
2	9.39E-03	5.86E-03
2.5	1.45E-02	
3	2.19E-02	2.20E-02
3.5	2.25E-02	
4	2.19E-02	4.88E-02
4.5	1.89E-02	
5	2.82E-02	8.40E-02
5.2		9.20E-02
5.3		9.60E-02
5.4		1.00E-01

TABLA 4.5 Secciones totales del Sistema $Kr^+ + Ne$

Como se puede observar los resultados del experimento concuerdan razonablemente con el cálculo teórico de Landau-Zener, observándose desviaciones a energías menores a 2 keV y para mayores de 4 keV. Se deduce de comportamiento oscilatorio de la sección transversal que al menos dos diferentes procesos están involucrados en el presente intervalo de energías.

FIGURA 4.2 Secciones totales del Sistema $\text{Kr}^+ + \text{Ne}$

4.5.- SISTEMA $Kr^+ + Ar$

Como se observa en la figura 4.3 los datos a bajas energías de Maier [55], presentan un rápido incremento con respecto a la energía incidente, mostrando un comportamiento oscilatorio. También se puede observar que los resultados experimentales pueden conectarse con los resultados de Maier, aunque no hay un traslape entre estas medidas, estas indican que hay una mutua consistencia. Estos resultados dan un comportamiento general de la curva de sección transversal del sistema $Kr^+ + Ar$ sobre un intervalo muy amplio de energía (80-5000) eV.

Los cálculos teóricos de la sección transversal por el Modelo de Landau-Zener [39, 15] fueron realizados con los siguientes valores

R_c	$ \Delta V(R) $	ΔE	H_{12}
1.98 a_0	10.3 eV/ a_0	1.76 eV	5.39 a.u.

TABLA 4.6 Valores para el cálculo de la sección por medio del modelo de Landau-Zener (Sistema $Kr^+ + Ar$)

Los resultados experimentales y teóricos se muestran en la tabla 4.7. La predicción teórica, que se representa como una curva continua en la figura 4.3, muestra un excelente acuerdo con las medidas de este trabajo sobre el presente intervalo de energía. A bajas energías, los datos de Maier caen arriba del Modelo de Landau-Zener.

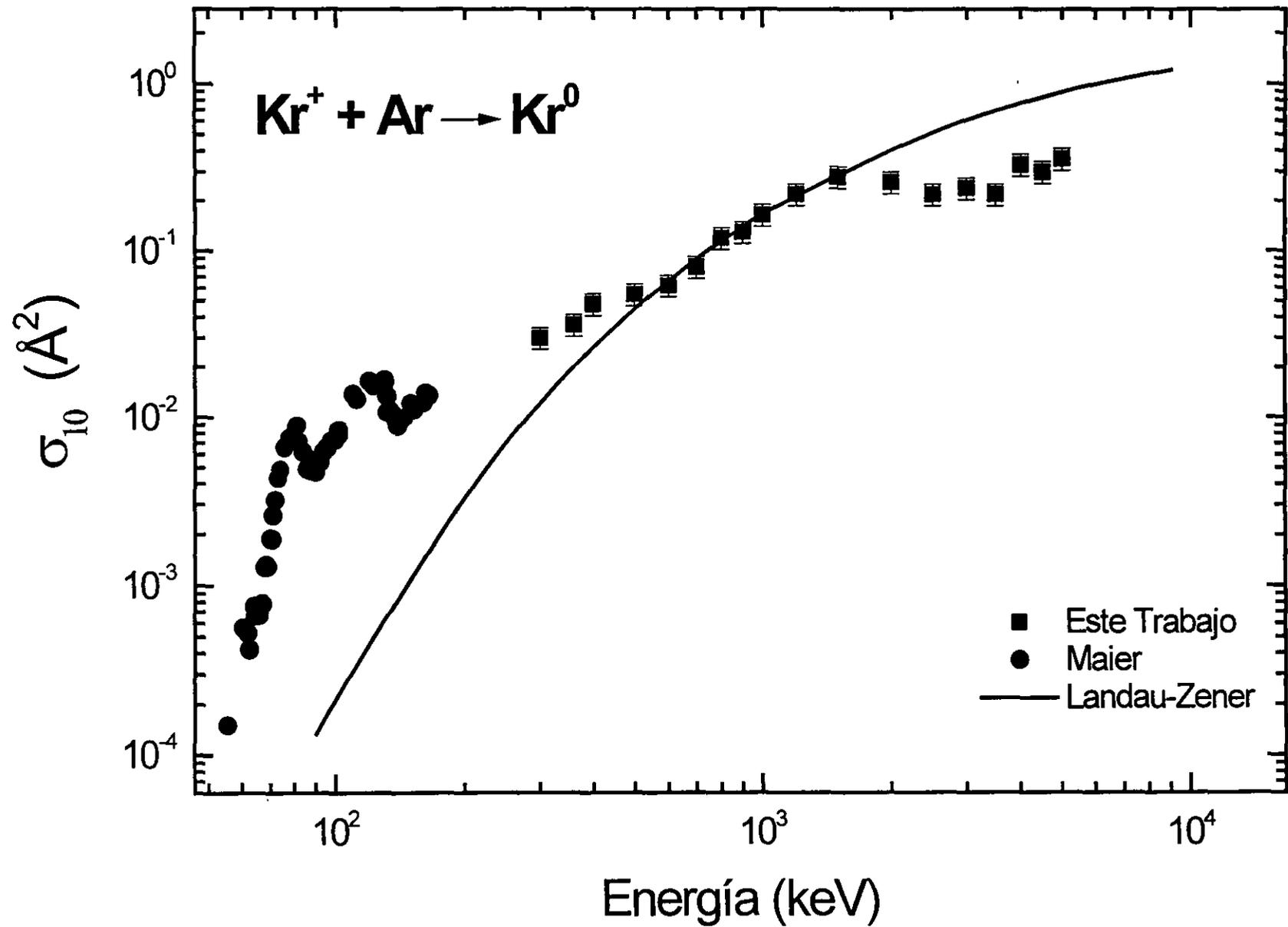
Análogamente, del comportamiento oscilatorio de la sección transversal total se puede inferir que al menos dos diferentes procesos están involucrados.

ENERGÍA (keV)	ESTE TRABAJO (Å ²)	MAIER (Å ²)	LZ (Å ²)
55.43		0.00015	
60.43		0.000565	
61.88		0.000525	
62.43		0.000422	
63.88		0.000756	
64.43		0.000663	
65.88		0.000671	
66.88		0.000795	
67.88		0.001284	
68.43		0.001318	
68.88		0.001285	
69.88		0.001888	
70.43		0.001877	
70.88		0.002594	
71.88		0.003198	
72.88		0.004332	
73.88		0.004846	
75.75		0.00659	
77.75		0.007536	
79.75		0.007657	
80.93		0.008867	
81.75		0.007167	
81.88		0.007165	
83.75		0.006214	
85.75		0.004892	
86.88		0.005585	
87.75		0.004788	
89.75		0.004703	
90			0.000132
91.75		0.005369	
91.88		0.005381	
93.75		0.006203	
95.75		0.006632	
97.75		0.007187	
99.75		0.007332	
100			0.000219

ENERGÍA (keV)	ESTE TRABAJO (Å ²)	MAIER (Å ²)	LZ (Å ²)
101.75		0.007829	
101.88		0.008355	
109.93		0.01377	
111.88		0.01285	
119.93		0.01643	
122.59		0.01548	
129.93		0.01672	
129.99		0.0162	
131.61		0.01339	
131.77		0.01073	
133.93		0.01093	
135.61		0.01046	
137.61		0.00977	
139.61		0.008879	
141.88		0.00977	
143.61		0.009903	
149.61		0.01209	
151.88		0.01114	
159.61		0.01227	
161.88		0.01393	
164.61		0.01356	
200			0.00354
300	0.03		0.0125
360	0.036		
400	0.048		0.0266
500	0.055		0.0448
600	0.062		0.066
700	0.08		0.089
800	0.12		0.114
900	0.13		0.139
1000	0.165		0.17
1200	0.22		
1500	0.28		
2000	0.26		0.414
2500	0.22		
3000	0.24		0.62
3500	0.22		
4000	0.33		0.77

ENERGÍA (keV)	ESTE TRABAJO (A ²)	MAIER (A ²)	LZ (A ²)
4500	0.3		
5000	0.36		0.9
6000			1
7000			1.08
8000			1.15
9000			1.21
10000			1.25

TABLA 4.7 Secciones totales del sistema Kr⁺ + Ar

FIGURA 4.3 Secciones totales del Sistema $\text{Kr}^+ + \text{Ar}$

4.6.- SISTEMA $Kr^+ + Kr$

Como se puede observar en la tabla 4.8 y en la figura 4.4 la sección transversal total muestra un comportamiento monótono creciente conforme la energía incidente se incrementa.

Se realizan los cálculos de la sección transversal de captura electrónica con el modelo de Rapp-Francis [17], para el caso resonante simétrico, el cual predice una dependencia de la forma $\sigma^{-\frac{1}{2}} = A - B \ln E$. Se ajusta por mínimos cuadrados, encontrando

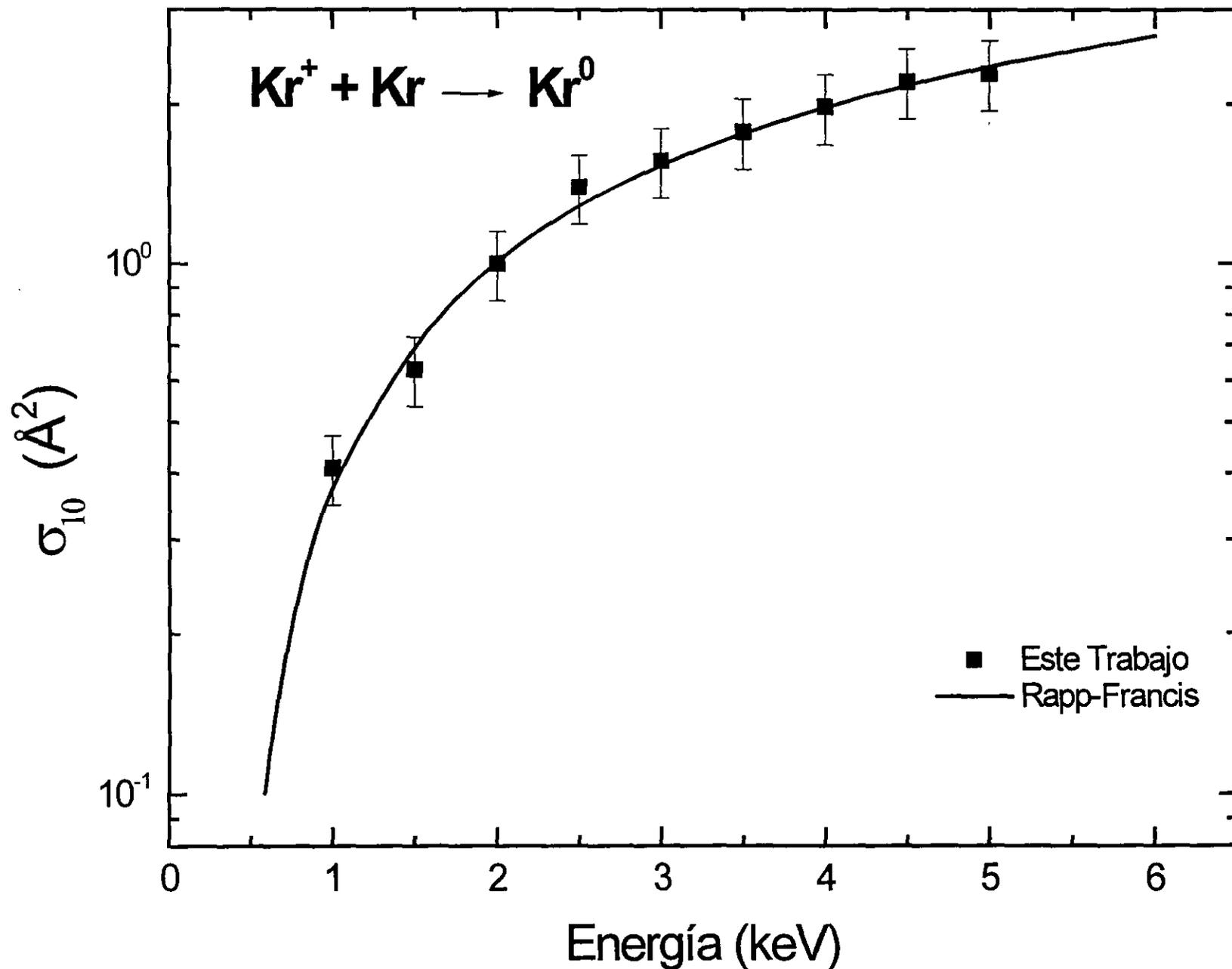
$$\sigma^{-\frac{1}{2}} = (0.620645 + 0.567905)A \quad (4.6)$$

Con un coeficiente de correlación de 0.9987. Los cálculos se muestran como una curva continua en la figura 4.4. Como se puede ver el acuerdo entre la predicción teórica y los resultados experimentales es excelente.

ENERGÍA (keV)	ESTE TRABAJO (A ²)	RP (A ²)
0.586		1.01E-01
0.59		1.03E-01
0.6		1.09E-01
0.63		1.28E-01
0.7		1.75E-01
0.8		2.40E-01
0.9		3.14E-01
1	4.10E-01	3.85E-01
1.5	6.30E-01	7.24E-01
2	1	1.03
2.5	1.4	1.3
3	1.57	1.55
3.5	1.78	1.77

ENERGIA (keV)	ESTE TRABAJO (Å ²)	RP (Å ²)
4	1.98	1.98
4.5	2.21	2.18
5	2.29	2.36
5.25		2.44
5.5		2.52
5.75		2.6
6		2.68

TABLA 4.8 Secciones totales del Sistema Kr⁺ + Kr

FIGURA 4.4 Secciones totales del Sistema $\text{Kr}^+ + \text{Kr}$.

4.7.- SISTEMA $Kr^+ + Xe$

Como se observa en la figura 4.5, los datos de Maier [55] presentan un comportamiento creciente entre 10 eV y 40 eV, posteriormente muestran un comportamiento decreciente y un máximo alrededor de 40 eV. Mientras que los resultados de este trabajo muestran un incremento de la sección transversal como función de la energía de colisión. No se ve ninguna conexión entre los datos de Maier [55] y este trabajo, a menos que haya un mínimo en la sección transversal a una energía entre aproximadamente 80 eV y 1000 eV. Los cálculos de la sección transversal de captura electrónica por el método de Landau-Zener [39, 15], se realizaron con los siguientes valores

R_c	$ \Delta V(R) $	ΔE	H_{12}
$1.6 a_0$	$115.92 \text{ eV}/a_0$	1.87 eV	0.19 a.u.

TABLA 4.9 6 Valores para el cálculo de la sección por medio del modelo de Landau-Zener (Sistema $Kr^+ + Xe$)

Los resultados se muestran en la figura 4.5 como una curva continua.

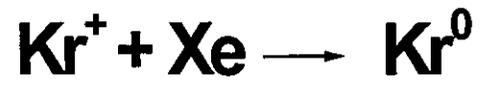
Como se puede observar en la tabla 4.10, la predicción teórica concuerda razonablemente con las medidas de este trabajo. Mientras que los datos de Maier [55] se encuentran varios órdenes más grandes que esta predicción.

ENERGÍA (keV)	ESTE TRABAJO (Å^2)	MAIER (Å^2)	LZ (Å^2)
11.31		0.01398	
11.5		0.02196	
11.69		0.04378	
11.87		0.07601	
12.06		0.127	
12.25		0.1857	

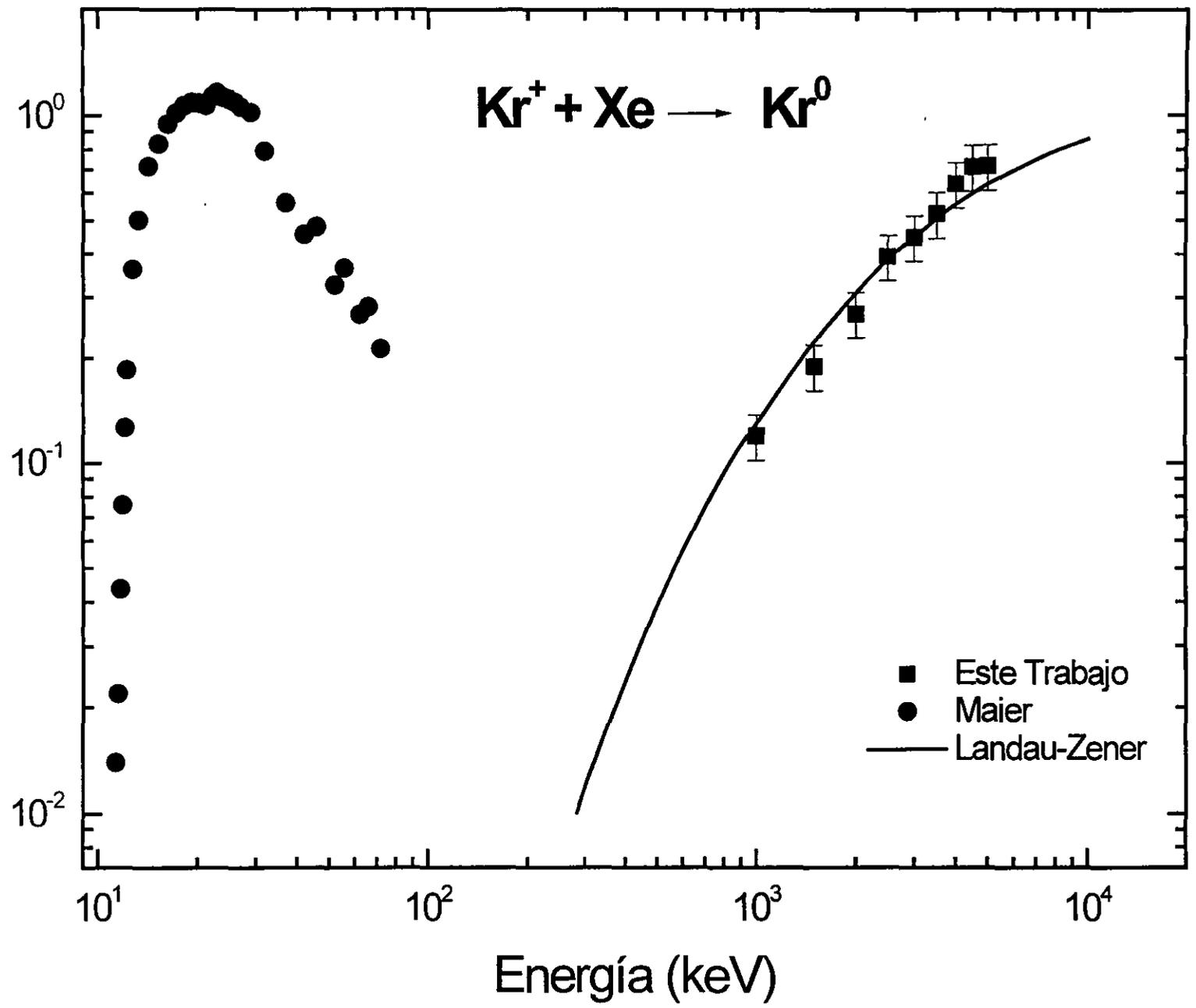
ENERGÍA (keV)	ESTE TRABAJO (Å ²)	MAIER (Å ²)	LZ (Å ²)
12.75		0.361	
13.25		0.5027	
14.25		0.7164	
15.25		0.8315	
16.25		0.9482	
17.25		1.018	
18.25		1.068	
19.25		1.092	
20.25		1.086	
21.25		1.07	
22.25		1.134	
22.98		1.162	
23.98		1.127	
24.98		1.111	
25.98		1.091	
26.98		1.06	
28.98		1.023	
31.98		0.7946	
36.98		0.5634	
41.98		0.4586	
45.7		0.4817	
51.98		0.327	
55.7		0.3653	
61.98		0.2696	
65.7		0.283	
71.98		0.2136	
282			0.010064
290			0.01085
300			0.0119
400			0.0242
500			0.0394
600			0.0566
700			0.075
800			0.0942
900			0.114
1000	0.12		0.13
1500	0.19		0.228
2000	0.27		0.31

ENERGÍA (keV)	ESTE TRABAJO (A ²)	MAIER (A ²)	LZ (A ²)
2500	0.395		0.39
3000	0.45		0.45
3500	0.525		0.51
4000	0.64		0.56
4500	0.717		0.6
5000	0.72		0.64
6000			0.7
7000			0.752
8000			0.794
9000			0.829
10000			0.858

TABLA 4.10 Secciones totales del Sistema Kr⁺ + Xe



$\sigma_{10} (\text{\AA}^2)$



■ Este Trabajo
● Maier
— Landau-Zener

FIGURA 4.5 Secciones totales del Sistema $Kr^+ + Xe$

CAPÍTULO 5

Conclusiones

Para finalizar, en este capítulo se concluye acerca de los resultados más importantes del presente trabajo. Con esto se aporta una visión más amplia sobre el estudio del sistema Kr^+ en gases.

5.- CONCLUSIONES

Las conclusiones del presente trabajo se pueden resumir de la siguiente manera:

- ✓ a.- Se presentan las mediciones de las secciones transversales totales absolutas de captura electrónica de Kr^+ en He, Ne, Ar, Kr y Xe, en un intervalo de energía de 1.0 a 5.0 keV.
- ✓ b.- Para el caso del Sistema $\text{Kr}^+ + \text{He}$, se presenta un comportamiento plano, sugiriendo la contribución de diferentes canales de salida. Por lo que el modelo de Landau-Zener está en desacuerdo con los presentes resultados.
- ✓ c.- En el Sistema $\text{Kr}^+ + \text{Ne}$, se muestra un comportamiento de la sección transversal total en función de la energía, mostrando un comportamiento monótono creciente con vestigios de las estructuras, las cuales sugieren la presencia de al menos dos canales de salida. El acuerdo con el modelo de Landau-Zener es razonable.
- ✓ d.- Para el Sistema $\text{Kr}^+ + \text{Ar}$, los presentes resultados experimentales se conectan con los resultados a baja energía de Maier. Estos resultados dan un comportamiento general de la curva de sección transversal sobre un intervalo de energía (80 – 5000) eV. Los presentes resultados experimentales concuerdan razonablemente con el cálculo teórico de Landau-Zener, mientras que con el de Maier, no muestra ningún acuerdo.
- ✓ e.- Para el Sistema $\text{Kr}^+ + \text{Kr}$, se presentan las secciones transversales de captura electrónica en función de la energía incidente. Los presentes resultados muestran un excelente acuerdo con la predicción teórica.

-
- ✓ f.- En el Sistema $Kr^+ + Xe$, las secciones transversales totales de captura presentan un comportamiento de rápido crecimiento como función de la energía de colisión. No se ve ninguna conexión entre los resultados de Maier y este trabajo, a menos que haya un mínimo de la sección entre 80 eV y 1000 eV aproximadamente. Lo anterior estimula a la comunidad científica experimental a tratar de estudiar este proceso en este intervalo de energía. Los cálculos de la sección transversal por medio del modelo de Landau-Zener concuerdan razonablemente con las medidas de este trabajo. Mientras que los datos de Maier se encuentran varios órdenes de magnitud más grandes que la predicción de este modelo.

Finalmente, considerando las metas planteadas originalmente en este trabajo se lograron obtener resultados que permiten tener una idea más amplia del proceso de captura de carga de Kr^+ en gases.

Referencias

- [1] S.Datz, G.W.F. Drake, T.F. Gallager, H Kieninpoppen and G. Zu Putiiz. *Rev. Mod. Phys.* 71, 5223 (1999).
- [2] R.K Javev, *Atomic and Molecular Processes in Fusion Edge Plasma* (New York: Plenum), 1995.
- [3] L. Gulyás and P.O. Fainstein, *Phys B31*, 3297 (1998).
- [4] G. Martínez, K. Langanice and D.J. Dean, *Astrophysical Journal Supplement Series*, 126, 493 (2000).
- [5] D. Hersch Bach, *Rev. Mod. Phys.* 71, 5411 (1999).
- [6] W. Möller, *Final Programme and Abstracts of the 14th, Int. Conf. On Ion Beam Analysis And 6th European Conf. On Accelerators in Applied Research and Technology*, 1999.
- [7] A. Wada, C. Hirose. *J. of Molecular Structure* 379, 205 (1996).
- [8] L. Brostrom, A. Kastberg, J. Lidberg, S. Mandervik, *Z. Phys. D* 36, 125 (1996).
- [9] A. Ehresmonn, G. Menteel, K.H. Schartner. *J. of Phys. B*; 29, 99, (1996)
- [10] C.H. Lyu, F.C Bruhweiler *Astrophysical Journal* 459, 216 (1996)
- [11] D.A. Verner, G.J. Ferland *Astrophysical Journal Supplement Series* 103, 467 (1996)
- [12] R. V. Chiflikyan *Plasma Phys, Reports* 22, 66 (1996)
- [13] R. Slanki, E. L. Latush, D. C. Gerstenberger W. M. Fairbonk Jr. and G. J. Collins. *Appl. Phys. Letts.* 35, 317 (1979).
- [14] M. Tsuji, N. Kaneko, M. Furusawa, T. Muraoka, and Y. Nishimura. *J. Chem. Phys.* 98, 8565 (1993). *J. Chem Phys.* 99, 4539 (1993).
- [15] C. Zener, *Proc. Roy. Soc. A137*, 696 (1932).
- [16] R. E. Olson, *Phys. Rev. A2*, 121 (1970).
- [17] D. Rapp y W. E. Francis, *J. Chem. Phys.*, 37 , 2631 (1962).
- [18] D.R. Bates, M. S. W. Massey y A. C. Stewart, *Proc., Roy. Soc. A216*, 437 (1953).
- [19] O. B. Firsov, *Zh. Eksper. Teor. Fiz.*, 21, 1001 (1951).
- [20] D. Rapp y W. E. I. B. Ortenburger, *J. Chem. Phys.*, 33, 1230 (1960).
- [21] I. Popescu Iovitsu y N. Ionescu-Pallas, *Soviet Phys. Tech. Phys.* 4, 781 (1960).
- [22] D. R. Bates y McCarrol, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A245, 175 (1958).
- [23] M. Grizinsky, *Phys. Rev.* 115, 374 (1959).
- [24] A. Messiah, *Quantum Mechanics*, Interscience, New York, 1961, Vol.I, Chapter X, 1-7; Vol. II, Chapter XIX, 1-7.
- [25] E. F. Gurnee y J.L. Magee, *J. Chem. Phys.*, 26, 1237 (1957).
- [26] J. B. Hasted y H. B. Gilbody, *Proc. R. Soc. A238*, 334 (1956).
- [27] N. V. Fedorenko, V. V. Afrosimov y D. M. Kaminker, *J. Tech. Phys. (U.S.S.R.)* 26, 1861 (1957).
- [28] W. H. Cramer, *J. Chem. Phys.*, 28, 688 (1958).
- [29] A. Dalgarno, *Phil. Trans. Roy. Soc. A250*, 426 (1958).

- [30] K. Takayanagi, Repts. Progr. Suitama Univ. All, 33 (1955).
- [31] Un resumen sobre trabajos previos de Kr^+ en gases se puede encontrar en: J.M. Hernández, Tesis profesional de Maestría, Fac. Ciencias, UNAM (1997).
- [32] La Constante de equilibrio para la reacción (2.40) es $\left(\frac{f_1}{f_2}\right)\exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$, en donde en términos más usuales $\left(\frac{f_1}{f_2}\right) = \left(\frac{g_A g_B^+}{g_A^+ g_B}\right)$ y las g's son los pesos estadísticos de los átomos.
- [33] D. R. Bates y N. Lynn, Proc. Roy. Soc. (London) A253, 141 (1959).
- [34] T. Holstein, J. Phys. Chem., 56, 832 (1952).
- [35] El límite de $\omega_1 = \omega_2$, por esta suposición se obtiene $\eta_1 - \eta_2 = 0$. El uso de orbitales más realistas daría $\eta_1 - \eta_2 \neq 0$ cuando A y B son diferentes e igualmente en $\omega_1 = \omega_2$. Este caso de " resonancia accidental " es muy importante en reacciones para las cuales $\omega_1 - \omega_2 \ll 1$.
- [36] P. Mahadevan y D. Magnuson, Phys. Rev. 171, 103 (1968).
- [37] Lo mejor de esta teoría sería tener la más pequeña de las no - resonancias y la más alta de las velocidades del ion.
- [38] Un análisis reciente de los datos disponibles en términos de esta conclusión ha dado mejor valor a , de aproximadamente 7Å.
- [39] L. D. Landau Z. Phys. Soviet Jet 2, 46 (1932).
- [40] D. R. Bates, Proc. Roy. Soc. A257, 22 (1960).
- [41] D. R. Bates, H. C. Johnston e I. Stewart, Proc. Phys. Sov., 84, 317 (1964).
- [42] E. E. Nikitin, Opt. Spectrosc 11, 246 (1961); 13, 431 (1962). E. E. Nikitin, Discuss. Faraday Soc., 33, 14 (1962). E. E. Nikitin Opt. Spectrosc 17, 444 (1964). V. K. Kykhovskii, E. E. Nikitin y M. Ya. Ovchinnikov, Sov. Phys. JETP 20, 500 (1963).
- [43] E. C. G. Stueckelberg, Helv. Phys. Acta 5, 370 (1932).
- [44] W. Lichten, Phys. Rev. A139, 27 (1965). T. A. Green y R. E. Johnson, Phys. Rev., A152, 9 (1966). D. Coffey Jr. D. C. Lorentz y F. T. Smith, Phys. Rev. A187, 201 (1969).
- [45] L. L. Marino, Phys. Rev. 152, 46 (1966). S. Dworetzky, R. Novick, W. W. Smith y N. Tolk, Phys. Rev. Lett. 18, 939 (1967). J. R. Peterson y D. C. Lorentz, Phys. Rev. 182, 152, (1969).
- [46] Yu. N. Demkov, Sov. Phys. JETP 18, 138 (1964).
- [47] D. Hund, Z. Phys., 40, 742 (1927).
- [48] C. Kemble y C. Zenner, Phys. Rev. 33, 536 (1929).
- [49] Newman y Wigner, Phys. Z., 30, 467 (1929).
- [50] R. E. Olson, Phys. Rev. A6, 1822 (1972).
- [51] R. E. Olson, F. T. Smith y E. Bauer, Appl. Opt. 10, 1848 (1971).
- [52] J. B. Hasted y A. Y. J. Chong, Proc. Phys. Soc. 80, 441 (1962).

- [53] E. Bauer, E. R. Fisser y F. R. Gilmore, *J. Chem. Phys.* 51, 4173 (1969).
[54] B. M. Smirnov, *Sov. Phys. Dokl.* 10, 218 (1965); 12, 242 (1967).
[55] W. B. Maier II, *J. Chem. Phys.* 69, 3077 (1978).

Lista de figuras

- 1.1 Dispersión de partículas
- 2.1 Parámetro de impacto
- 2.2 Probabilidad de transición
- 2.3 Energía en función del radio de cruce
- 2.4 Curvas de potencial

- 3.1 Acelerador
- 3.2 Fuente de iones
- 3.3 Lentes Einzel
- 3.4 Electrónica asociada a las lentes
- 3.5 Filtro de Wien
- 3.6 Separación de iones
- 3.7 Celda de reacción
- 3.8 Caja de Faraday
- 3.9 Analizador parabólico
- 3.10 Channeltron
- 3.11 Bomba mecánica
- 3.12 Bomba turbomolecular

- 4.1 Secciones totales del Sistema $Kr^+ + He$
- 4.2 Secciones totales del Sistema $Kr^+ + Ne$
- 4.3 Secciones totales del Sistema $Kr^+ + Ar$
- 4.4 Secciones totales del Sistema $Kr^+ + Kr$
- 4.5 Secciones totales del Sistema $Kr^+ + Xe$

Lista de tablas

- Tabla 3.1 Variables involucradas en el experimento
- Tabla 4.1 Potenciales de ionización
- Tabla 4.2 Valores para el cálculo de la sección por medio del modelo de Landau-Zener (Sistema $Kr^+ + He$)
- Tabla 4.3 Secciones totales del Sistema $Kr^+ + He$
- Tabla 4.4 Valores para el cálculo de la sección por medio del modelo de Landau-Zener (Sistema $Kr^+ + Ne$)
- Tabla 4.5 Secciones totales del Sistema $Kr^+ + Ne$

- Tabla 4.6 Valores para el cálculo de la sección por medio del modelo de Landau-Zener (Sistema $Kr^+ + Ar$)
- Tabla 4.7 Secciones totales del Sistema $Kr^+ + Ar$
- Tabla 4.8 Secciones totales del Sistema $Kr^+ + Kr$
- Tabla 4.9 Valores para el cálculo de la sección por medio del modelo de Landau-Zener (Sistema $Kr^+ + Xe$)
- Tabla 4.10 Secciones totales del Sistema $Kr^+ + Xe$