

00362⁷



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

ESTUDIO DE LA DISOCIACIÓN
MOLECULAR DEL ION H_3^+

RECEBIDA EN CIENCIAS FÍSICAS
UNAM

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

P R E S E N T A

PEDRO GUILLERMO REYES ROMERO

DIRECTOR DE TESIS: DR. HORACIO MARTÍNEZ VALENCIA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1998266549



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.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido el resultado de varios años de estudio, durante los cuales he conocido a mucha gente que de una u otra manera me han ayudado, lamentablemente quizás olvide algunas de ellas, pero no por eso son menos importantes, para todas ellas gracias.

Este trabajo estuvo apoyado por los proyectos DGAPA-109296 y CONACyT 3659P-E9607.

También disfrute de la beca de CONACyT #92112 y la beca de Fundación UNAM en el programa Iniciación Temprana a la Investigación y Docencia.

De igual manera expreso mi agradecimiento al Laboratorio de Colisiones Atómicas y Moleculares del Instituto de Física, Laboratorio de Cuernacava, UNAM., hoy Centro en Ciencias Físicas.

Quiero agradecer al honorable Jurado, el haber dedicado su valioso tiempo para revisar este trabajo, así como sus comentarios y sugerencias.

Tambien a la Dra. Maria del Carmen Cisneros Gudiño, de la cual siempre he recibido buenos consejos.

A la Dra. Beatriz Elizabeth Fuentes Madariaga, quien a sido mi guía dentro del Laboratorio de Física Moderna de la Facultad de Ciencias, además creo que se sentiria satisfecha por ver que este trabajo llego a su fin, le debo más que un agradecimiento, gracias Betty.

Al Tecnico Academico, Sr. Anselmo Gonzalez Trujillo, que sin usted estoy seguro la vida dentro del Taller sería aburrida.

A quien me dio la bienvenida al Laboratorio y de la cual no he recibido más que una amistad sincera, al Dr. Ivan Dóminguez Lopez, quien además siempre estuvo dispuesto a discutir el trabajo aqui presentado.

No puedo olvidar al M. en C. Erick Raúl Marquina Cruz, de quien recibí criticas certeras.

Gracias, a María Dolores Balboa (Loly) y Susana Macías (Susy) por todas las copias, hojas y demás utencilios, además de que sin duda cuento con su amistad.

No es posible resumir en estas líneas todo la tolerancia que se recibe de la familia, pero no me queda la menor duda que siempre conte con el apoyo irrestricto de mis padres, los Profesores Juan Reyes González y Juana Romero Grajales, este es otro logro para ustedes, creo que podran sentirse satisfechos por todo lo sucedido. Juan Carlos y Ana Sofía, mis hermanos.

Siempre que se empieza con un trabajo, hay alguien que es el orquestador de todo esto, en este caso, el Dr. Horacio Martínez Valencia, oso para algunos, Doc para mí, quien en realidad ha cumplido con su queaser de tutor, simplemente le expreso mis más sinceras gracias.

Bueno, en esta vida uno se encuentra con personas que uno no puede dejar pasar así nada más porque sí, Josefina, es precisamente una de estas personas. De quien he recibido siempre buenos tratos. Gracias José.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
IMPORTANCIA DEL TRABAJO	2
OBJETIVOS	6

CAPÍTULO I

I.1 DISOCIACIÓN DEL H_3^+	10
I.2 APROXIMACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER	17
I.2.1 GEOMETRÍA DE EQUILIBRIO	22
I.2.2 SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL DEL H_3^+	26
I.3 PRINCIPIO DE FRANCK-CONDON	31
I.4 EXCITACIONES ELECTRÓNICAS	34
I.5 EL MODELO DE DOS PASOS	36
I.6 ANÁLISIS DE COLISIONES DISOCIATIVAS	40
I.6.1 DISTRIBUCIONES ANGULARES	40
I.6.2 DISTRIBUCIONES DE ENERGÍA	47
I.7 TRABAJOS PREVIOS QUE INVOLUCRAN AL ION MOLECULAR H_3^+	51

CAPÍTULO II

II.1 APARATO EXPERIMENTAL Y DESARROLLO	59
II.2 DISTRIBUCIONES ANGULARES	84
II.3 DISTRIBUCIONES DE ENERGÍA	85
II.4 CONCEPTO DE SECCIÓN TRANSVERSAL DIFERENCIAL Y TOTAL	89
II.5 CANTIDADES DIRECTAMENTE MEDIBLES Y CALCULO DE LAS SECCIONES DIFERENCIALES	92
II.6 ERRORES EXPERIMENTALES	99

CAPÍTULO III

III.1 RESULTADOS	100
III.2 DISTRIBUCIONES ANGULARES TOTALES	101
III.3 DISTRIBUCIONES DE ENERGÍA	110
III.4 CONDICIONES DE OPERACIÓN DE LA FUENTE DE IONES	121

CAPÍTULO IV

IV.1 CONCLUSIONES	124
REFERENCIAS	128

INTRODUCCIÓN

La interacción de moléculas de gases inertes con otros sistemas moleculares es un fenómeno que actualmente ha despertado gran interés. Este interés tiene como base la necesidad y el deseo de entender procesos tales como: la inyección de haces neutros en plasmas, descarga de gases, fenómenos astrofísicos, la química de estados excitados, fotoquímica de la contaminación, combustión, interacción de láseres con materia, reacciones termoquímicas, colisiones inelásticas, reacciones químicas, la interacción ion-molécula, la composición de la atmósfera de Jovian, intercambio de carga y disociación. En esta lista no se mencionan todos los procesos posibles, pero éstos son algunos de los más importantes en interacciones moleculares. Los tipos más comunes de interacciones involucran el estudio de: excitación, disociación, intercambio de carga y combinaciones de cada uno o de todos ellos.

Hacer un estudio del hidrógeno atómico, del hidrógeno molecular y sus iones, son los puntos lógicos para poder empezar a entender los procesos moleculares de sistemas más complejos.

Cuando los sistemas moleculares son complejos, se recurre a sistemas más simples como pueden ser la molécula de hidrógeno H_2 y los iones moleculares de hidrógeno H_2^+ y H_3^+ . Siendo este último el sistema poliatómico más simple que se puede encontrar en la naturaleza.

En este trabajo se estudia la disociación del ion molecular de hidrógeno H_3^+ en un intervalo de energía de 1.0 a 5.0 keV y las

metas son:

♣ Medir las distribuciones angulares para la formación de H_2^+ a partir de la disociación inducida por colisión del H_3^+ sobre Kr.

♣ Medir las distribuciones de energía para la formación del H_2^+ a partir de la disociación inducida por colisión del H_3^+ sobre Kr.

♣ Investigar la relación existente entre las distribuciones de energía y angulares del fragmento disociado H_2^+ .

♣ Analizar si el proceso de disociación es independiente de la energía de colisión en el intervalo de energía del presente trabajo.

♣ Entender e identificar los procesos más importantes que producen la formación del fragmento H_2^+ a partir de la disociación inducida por colisión del H_3^+ sobre Kr.

♣ Estudiar el efecto de la energía del ion incidente sobre la sección eficaz total.

♣ Estudiar los efectos de la fuente de iones y la dependencia de la presión del blanco sobre el proceso de disociación.

Importancia del trabajo

El ion molecular H_3^+ es el más simple de todos los sistemas moleculares triatómicos y juega un papel importante en el desarrollo de las propiedades de las moléculas poliatómicas [1].

Se utiliza como base de nuevos procedimientos teóricos [2,3], ya que los resultados que se obtienen son comparados con cálculos

metas son:

♣ Medir las distribuciones angulares para la formación de H_2^+ a partir de la disociación inducida por colisión del H_3^+ sobre Kr.

♣ Medir las distribuciones de energía para la formación del H_2^+ a partir de la disociación inducida por colisión del H_3^+ sobre Kr.

♣ Investigar la relación existente entre las distribuciones de energía y angulares del fragmento disociado H_2^+ .

♣ Analizar si el proceso de disociación es independiente de la energía de colisión en el intervalo de energía del presente trabajo.

♣ Entender e identificar los procesos más importantes que producen la formación del fragmento H_2^+ a partir de la disociación inducida por colisión del H_3^+ sobre Kr.

♣ Estudiar el efecto de la energía del ion incidente sobre la sección eficaz total.

♣ Estudiar los efectos de la fuente de iones y la dependencia de la presión del blanco sobre el proceso de disociación.

Importancia del trabajo

El ion molecular H_3^+ es el más simple de todos los sistemas moleculares triatómicos y juega un papel importante en el desarrollo de las propiedades de las moléculas poliatómicas [1].

Se utiliza como base de nuevos procedimientos teóricos [2,3], ya que los resultados que se obtienen son comparados con cálculos

más exactos que se pueden realizar para una molécula poliatómica: cálculo de los niveles vibro-rotacionales [1,4] y colisiones con sistemas atómicos [5]. El ion H_3^+ se forma usualmente por medio de la reacción exotérmica $H_2^+ + 2H \rightarrow H_3^+ + H$, en la cual se liberan 1.7 eV. Este es un sistema estable en ausencia de colisiones con otros átomos o moléculas, además es el dominante en plasmas de hidrógeno a altas presiones. El ion H_3^+ es, por lo tanto, de interés en cualquier sistema donde se encuentren presentes plasmas de hidrógeno, como por ejemplo, en el laboratorio, en el medio interestelar y en la atmósfera planetaria. En particular, la química del espacio interestelar se basa prácticamente en reacciones ion-molécula y es aquí donde el H_3^+ juega una parte esencial, debido a que aporta los protones necesarios para que se puedan llevar a cabo estas reacciones.

El espectro del H_3^+ en el infrarrojo (EI) fue predicho por Hirschfelder [6] en 1938, pero fue observado hasta 1980, a pesar de la exhaustiva búsqueda de Herzberg [7]. El lado benéfico de esta infructuosa búsqueda fue el descubrimiento del espectro de emisión de estados de Rydberg del H_3^+ [8]. El espectro de emisión del H_3^+ fue finalmente descubierto por Oka [9] en 1980 después de cuatro años de búsqueda. En su experimento utilizó un láser entonable y un tubo de descarga enfriado por nitrógeno líquido, permitió medir el espectro de absorción del H_3^+ .

En 1985 se reportó la primera detección astrofísica del H_3^+ en las auroras de Júpiter, Urano, Saturno, en los remanentes de la supernova de 1987 y también en el medio interestelar.

Posteriormente, radioastrónomos encontraron la existencia de muchas moléculas poliatómicas en el medio interestelar y en nubes moleculares densas [10]. En 1973 se determinó que las reacciones ion-molécula resultan ser un mecanismo importante para la formación de muchas de estas moléculas poliatómicas [11]. Por otro lado, las reacciones ion-neutro ocurren mucho más rápido que las reacciones neutro-neutro en el medio interestelar (típicamente de 3-5 órdenes de magnitud) por dos razones: la primera, un ion puede polarizar un sistema neutro causando una atracción carga/dipolo-inducido entre ellos; y la segunda, las reacciones entre iones y especies neutras no tienen una energía de activación, además de disponer de muy poca energía debido a la baja temperatura existente. El ion H_3^+ se conoce como uno de los más importantes iones moleculares en la química del medio interestelar por su habilidad para protonizar átomos y moléculas neutras por medio de la reacción $H_3^+ + X \rightarrow HX^+ + H_2$. Por ejemplo, los iones HCO^+ y HN_2^+ , observados por radioastrónomos, son producidos por dicha reacción con neutros de CO y N_2 ; estos iones moleculares han sido encontrados también en la atmósfera de Júpiter [13]. Kim y colaboradores [13] ilustraron la importancia de estos procesos a través de las imágenes observadas del espectro de emisión de la atmósfera de Júpiter.

El ion molecular H_3^+ no es sólo una curiosidad astrofísica, sino que es considerado como parte fundamental en la teoría química, debido a su presencia en el gas interestelar. Se considera que la formación de moléculas de H_2 es controlada por la ionización del hidrógeno molecular formado cuando los rayos cósmicos inciden

sobre la superficie del medio interestelar, los cuales excitan uno de los electrones del H_2 para formar el ion H_2^+ ; éste a su vez, reacciona rápidamente con el H_2 para formar H_3^+ .

Por otro lado, estudios de espectroscopía de masas han mostrado que el H_3^+ es el ion molecular más abundante en una descarga de hidrógeno siendo la reacción de H_2^+ con H_2 la responsable de su formación.

En el espacio interestelar, la formación de H_3^+ es seguida por la transferencia de protones al oxígeno, carbón, kriptón y otros gases pesados. Estos elementos inician una serie de reacciones químicas, que llevan a la formación de aproximadamente 100 moléculas interestelares incluyendo sistemas tales como OH, CO, C_3H_2 , CH_3CH_2OH y HC_xN . Estos sistemas han sido observados en espectros de emisión en un intervalo de longitudes de onda entre centímetros y milímetros. La búsqueda del H_3^+ por medio de espectros de absorción y emisión fué posible debido a una combinación de estudios teóricos y experimentales. Aunque el H_3^+ no se ha encontrado en los espectros de emisión de la tierra, éste ha sido observado en experimentos de absorción en los laboratorios.

OBJETIVOS

A pesar de todos los esfuerzos realizados por entender al ion H_3^+ , éste encierra todavía preguntas sin contestar, y su estudio adquiere importancia. Como ya se mencionó, encontrar las respuestas a las preguntas, ayudará a explicar los fenómenos físicos que están involucrados, los cuales van, de la física del medio interestelar hasta la química. Es precisamente estos motivos los que fueron la base para el desarrollo de este trabajo. Para esto se planteó una serie de objetivos con los que se espera entender más a el ion H_3^+ .

La técnica de distribuciones en ángulo y de energía son una de las herramientas experimentales con las que se cuentan actualmente para hacer estudios en el área de física atómica y molecular, en particular la disociación molecular de una partícula al incidir sobre otra, a estas técnicas de medición se les puede sacar más provecho si el sistema experimental cuenta con las características necesarias para obtener mejores resultados, en el presente estudio, el aparato experimental cuenta con algunas características que lo diferencian de otros, estas se discutirá con detalle en el capítulo II.

EL hecho de poder medir los fragmentos resultantes de la interacción, da la oportunidad de hacer un análisis del tamaño de la sección transversal total, también, es posible estimar los estados electrónicos que se encuentran involucrados en la interacción.

Cabe hacer la observación de que no existen en la literatura

trabajos que involucren a los reactantes del presente trabajo, debido principalmente a que es muy difícil obtener un haz de iones lo suficientemente intenso como para obtener una buena estadística, del proceso de disociación, para este punto también se encuentra una solución, además de que en el intervalo de energía con el que se trabaja resulta complicado mantener el haz estable durante un tiempo grande.

Para de alguna forma comparar los resultados con trabajos previos, se muestra una gráfica en la cual se encuentran resultados utilizando al He y N₂ como blanco, los cuales muestran esencialmente el mismo comportamiento.

Estos son los objetivos planteados al inicio del trabajo, los cuales podrán ser leídos en las páginas siguientes, con los que se espera entender aún más al ion molecular H₃⁺, el sistema triatómico más simple.

CAPÍTULO I

El problema general para tratar de entender la dinámica de la disociación molecular inducida por la colisión de moléculas triatómicas, radica principalmente en que esta reacción da como resultado final varios productos, algunos involucrando estados excitados. En este capítulo se hace un resumen de algunos de los trabajos que están relacionados con este tema, y cuyo objetivo ha sido el de entender al ion molecular H_3^+ a través del estudio de su geometría de equilibrio, así como también de sus superficies de energía potencial.

El rompimiento de la molécula triatómica H_3^+ se logra mediante excitaciones electrónicas, las cuales se pueden explicar a través de la Aproximación de Born-Oppenheimer, el principio de Franck-Condon y el modelo de dos pasos, los cuales serán discutidos. Un aspecto que no debe pasarse por alto es el análisis de las colisiones disociativas y sus resultados. Para este análisis se utiliza el modelo de distribución angular que hace uso de variables reducidas las cuales son introducidas por una ley de escalamiento.

El ion H_3^+ ha sido objeto de una intensa investigación por su importante participación en fenómenos físicos. Existen en la literatura una gran cantidad de trabajos tanto teóricos como experimentales, de los cuales se discutirán los más relevantes.

Entre los grupos de investigación interesados en este estudio, se encuentra el Laboratorio de Colisiones Atómicas y Moleculares, Laboratorio de Cuernavaca del Instituto de Física, de la UNAM, que es donde se realizó este trabajo. Este grupo de investigadores ha realizado estudios experimentales del ion H_3^+ desde 1987 los cuales

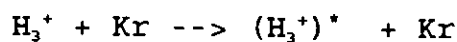
continúan hasta la fecha, contribuyendo con resultados experimentales importantes.

I.1 Disociación del H_3^+

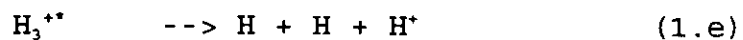
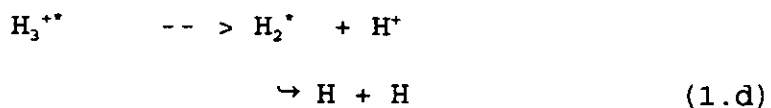
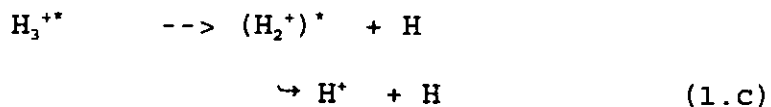
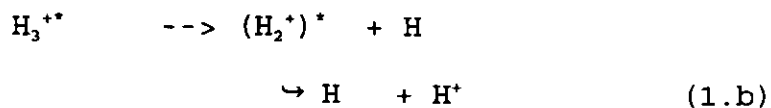
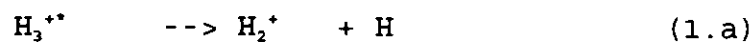
Cuando se llevan a cabo estudios experimentales en el área de física atómica y molecular, algunos de los procesos involucrados son: captura electrónica, pérdida electrónica y disociación molecular; es aquí donde se centrará la atención del presente trabajo. En el proceso de disociación molecular, la molécula pierde su forma inicial y se parte en varios fragmentos, debido a la presencia de perturbaciones o perturbadores, tales como campos eléctricos, magnéticos, átomos ó moléculas. El estudio de la disociación molecular puede involucrar llevar a cabo experimentos con moléculas diatómicas, en primer termino, y paso seguido, el estudio de la disociación de moléculas triatómicas representa el siguiente grado de dificultad y resulta ser un paso lógico. Es por ello que realizar estudios del ion molecular H_3^+ resulta ser de utilidad, ya que éste es el ion triatómico más simple y estable que se conoce. Y cuyo entendimiento encierra todavía muchas interrogantes, las cuales, de resolverlas ayudarían a entender una serie de problemas que van desde la física atmosférica hasta la química.

La disociación molecular se ha estudiado teórica y experimentalmente, y es en este último rubro en donde el presente trabajo se enmarca al estudiar el sistema $H_3^+ + Kr$.

Este trabajo se concentra en estudiar la formación del fragmento diatómico H_2^+ mediante la disociación del ion molecular H_3^+ . La fragmentación puede llevarse a cabo de diferentes maneras, los cuales en algunos casos posiblemente provienen de estados excitados del H_3^+ , y puede representarse a través de procesos de excitación-disociación tales como:



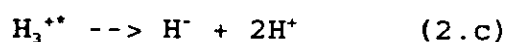
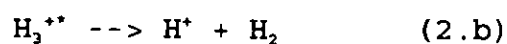
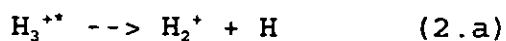
↘



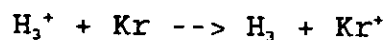
Se podría suponer que los productos finales de las reacciones 1.a, 1.b, 1.c, 1.d y 1.e no son los únicos que pueden producirse,

pero sí que sólo algunos de los productos finales pueden estar en estados excitados.

Ejemplos de otros procesos donde la excitación únicamente conduce a la disociación de los fragmentos en su estado base son:



donde uno o todos los fragmentos, inicialmente en su estado base, pueden excitarse a cualquier estado excitado accesible (sin que este pueda ser únicamente el estado $\text{H}(2p)$). Además de la excitación, puede haber transferencia de carga:



→



o también puede ocurrir:



↪



donde cada uno o todos estos productos finales pueden o no estar en un estado excitado.

Como se puede observar de las reacciones anteriores, hay tres tipos de reacciones básicas que involucran el proceso de disociación molecular. Primero analizaremos las reacciones 1.a, 1.b, 1.c, 1.d y 1.e. Se observa que los productos finales de las reacciones del proceso de disociación del ion H_3^+ conducen a la formación de átomos de hidrógeno en el estado 2p y el ion molecular H_2^+ .

Siguiendo con el análisis de los procesos 1.a, 1.b, 1.c, 1.d y 1.e, a los casos como los del proceso 1.a se les conoce como disociación en "2-cuerpos", debido a que al momento de disociarse el ion H_3^+ produce como producto final a dos partículas. En el segundo caso, la disociación de $(\text{H}_3^+)^*$ da como resultado $(\text{H}_2^+)^* + \text{H}$ con la subsecuente disociación del H_2^+ en $\text{H}^* + \text{H}(2p)$. A estas reacciones también se les conoce como disociación en "2-cuerpos", como los que se observan en los ejemplos de las reacciones 1.b-d. En el tercer caso, la disociación directa del H_3^{++} produce los

estados $H^+ + H + H(2p)$. Estas reacciones se llaman, disociación en "3-cuerpos", debido a que el producto final está compuesto por tres partículas.

Una de las dificultades inherentes a este problema, es el tratar de describir cada uno de estos procesos de disociación sin contar con superficies de potencial que tengan como límite asintótico la disociación de la molécula en "2-cuerpos" o "3-cuerpos".

Existen en la literatura curvas de energía potencial para algunos de los estados del H_3^+ . Un ejemplo de éstas lo podemos ver en la figura 1, donde se observan las curvas de energía potencial del H_3^+ dadas en la configuración de triángulo equilátero [14].

Las reacciones anteriores muestran la presencia de estados excitados, los cuales se pueden estudiar en las curvas de energía potencial.

Con la ayuda de las curvas de potencial [14], se puede interpretar qué transiciones están involucradas en el proceso de disociación molecular, y así de esta manera, tener un panorama más amplio de los resultados derivados de la interacción. Cabe hacer notar que estas curvas (figura 1) fueron determinadas realizando cálculos ab-initio considerando a la molécula triatómica en la configuración de triángulo equilátero. Existen otras configuraciones geométricas para moléculas, tales como la configuración de triángulo isósceles y lineal.

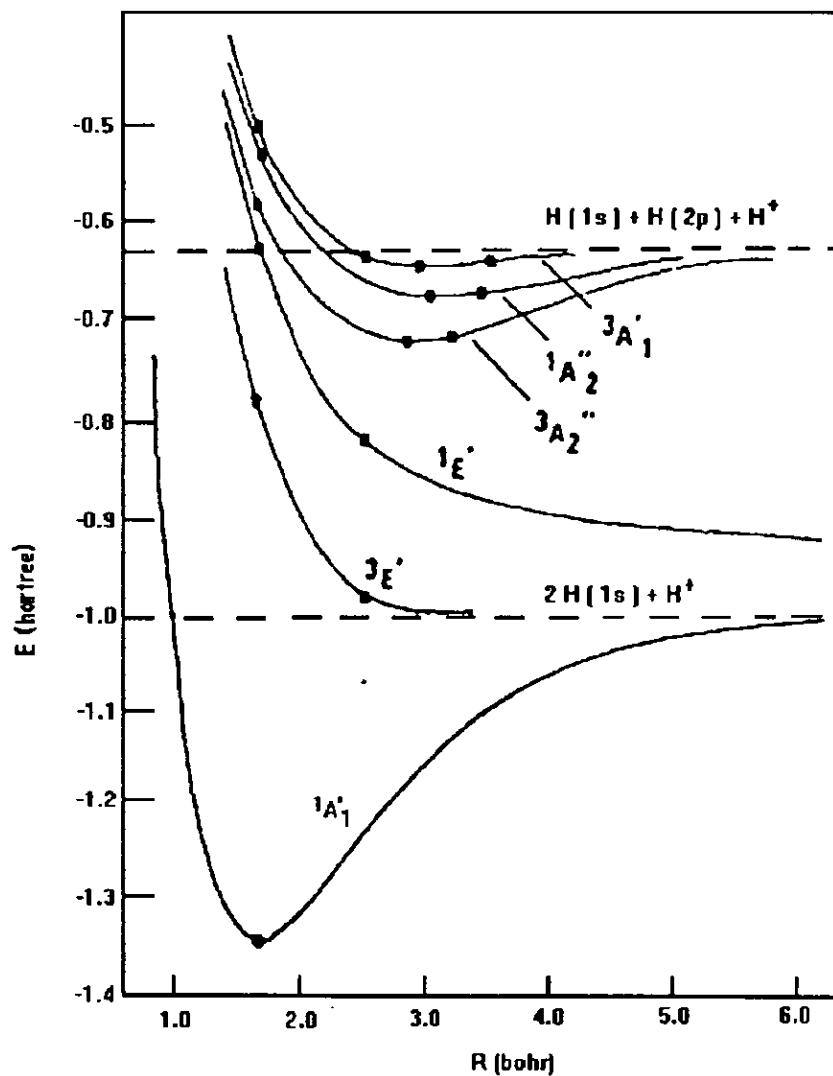


Fig. 1. Curvas de Energía Potencial (H_3^+) [14]

Estas curvas de energía potencial también resultan ser importantes cuando se trata de dar una explicación de la excitación del H_3^+ , lo cual supone que las transiciones ocurren en la región Franck-Condon.

Otro problema que existe al tratar de describir la disociación de moléculas triatómicas (o para otros sistemas poliatómicos) surge cuando se toman en consideración los efectos vibracionales de la molécula, además de que la distribución inicial de velocidades y el tiempo de excitación también afectan a la dinámica de la disociación. En la figura 2 se observan los modos normales de vibración (ν) de una molécula triatómica.

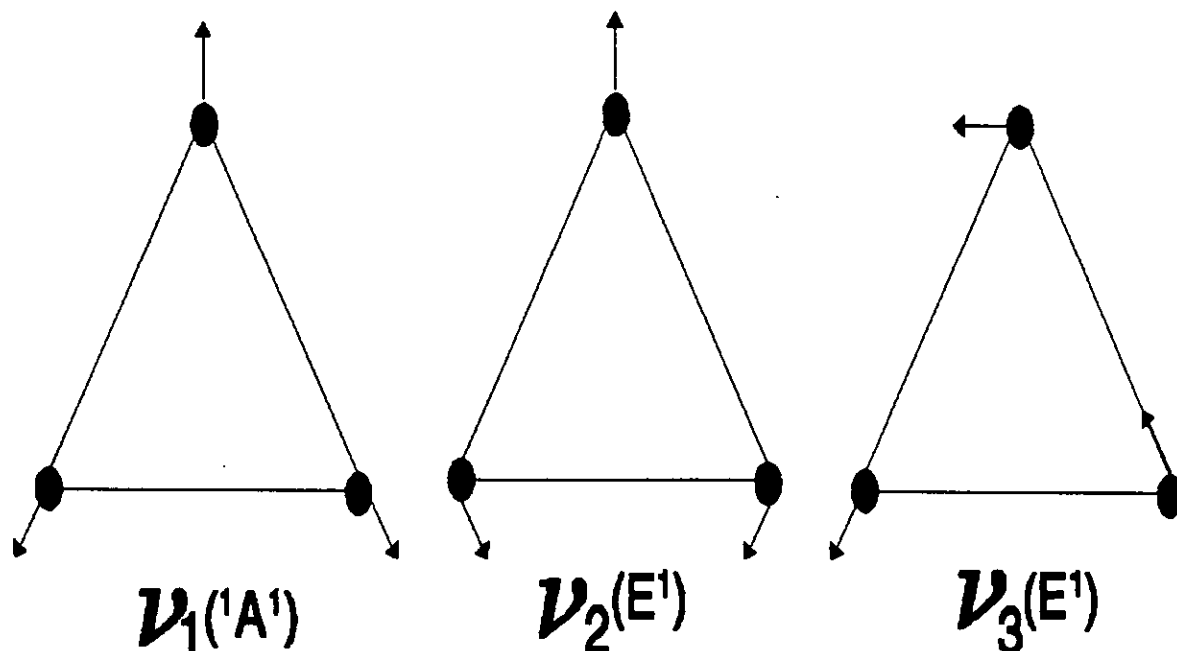


Fig. 2. Modos normales de vibración del H_3^+ en geometría triangular

Se sabe que las vibraciones moleculares pueden afectar a los procesos de disociación [15], pero aún en los casos más simples (por ejemplo, moléculas lineales), son demasiado complejas para describirlas cuantitativamente. El punto es que los sistemas triatómicos son complejos y difíciles de describir.

I.2 Aproximación de Born-Oppenheimer

En la aproximación de Born-Oppenheimer se considera la descripción separada de los movimientos electrónico y nuclear de la molécula. La justificación usual para esto es que los electrones son mucho más ligeros que el núcleo y pueden ajustar sus posiciones en una escala de tiempo infinitesimal comparado con el movimiento del núcleo [15]. Sin esta aproximación, la resolución de los movimientos electrónicos y nucleares representados en el Hamiltoniano del sistema requeriría de cálculos numéricos mucho más extensos para obtener información de la estructura vibracional y rotacional del sistema.

Existen diversas aproximaciones para calcular los niveles de energía vibracionales y rotacionales de moléculas diatómicas por ejemplo [$E \approx \hbar\omega(\nu + 1/2)$ y $E_J \approx hcB J(J + 1)$]. La aproximación de

Born-Oppenheimer rompe con este esquema, haciéndola atractiva para investigaciones en dinámica molecular y transferencia de energía. Ejemplos de este análisis son: efectos de acoplamiento vibracional en espectroscopía electrónica de hidrocarburos aromáticos polinucleares en colisiones moleculares que se dan por transiciones no-adiabáticas [16].

Aún cuando la aproximación tiene una base rigurosa [17], sólo recientemente se han podido explicar los resultados que de ella se derivan y su importancia cuando se intenta explicar el movimiento electrónico y nuclear de moléculas poliatómicas [18].

La separación de los movimientos electrónico y nuclear conduce naturalmente al concepto del movimiento nuclear a través de las superficies de energía potencial, donde se involucran cálculos cuánticos.

El Hamiltoniano total de una molécula diatómica con n electrones esta dado por

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{N=1}^2 \frac{-\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 + \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} + \sum_{i < j}^n \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \\
 & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{N=1}^2 \frac{Z_N e^2}{|r_i - R_N|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A Z_B e^2}{|R_A - R_B|} + H_{so} \quad (5)
 \end{aligned}$$

donde el Hamiltoniano \hat{H} involucra las contribuciones de la energía cinética nuclear y electrónica, las interacciones electrón-electrón, la electrón-núcleo, la núcleo-núcleo y el acoplamiento espín-órbita.

En principio, las coordenadas electrónicas r_i y las coordenadas nucleares R_N que aparecen en el Hamiltoniano están acopladas.

La ecuación de Schrödinger para una molécula diatómica esta dada por

$$H(r, R) |\Psi(r, R)\rangle = E |\Psi(r, R)\rangle \quad (6)$$

Si se define al Hamiltoniano electrónico \hat{H}_{e1} , como

$$H_{e1} \equiv H - \sum_{N=1}^2 \frac{-\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - H_{so} \quad (7)$$

$$\equiv H - T_N - H_{so} \quad (8)$$

en donde \hat{H}_{e1} difiere del Hamiltoniano \hat{H} , por los operadores de energía cinética nuclear T_N y de acoplamiento spin-órbita \hat{H}_{so} , es posible encontrar las eigenfunciones del \hat{H}_{e1} para valores fijos de R . Por ejemplo, para movimientos nucleares muy lentos, o sea, casi

fijos en su posición, la ecuación de Schrödinger par el hamiltoniano electrónico esta dado por

$$H_{el}(r, R) |\Psi_R(r; R)\rangle = e_k(R) |\Psi_k(r; R)\rangle \quad (9)$$

Los estados electrónicos resultantes $|\Psi_k(r, R)\rangle$ dependen paramétricamente de R de forma tal que las posiciones nucleares influyen en los estados electrónicos (esto es, el núcleo empuja a los electrones de la molécula). Las $e_k(R)$ describen las curvas de energía potencial de las moléculas diatómicas. Ejemplos de estas curvas de energía electrónica para varios estados en función de la separación internuclear R , se muestran en las figuras 3 y 4, en donde las distancias se encuentran expresadas en unidades atómicas.

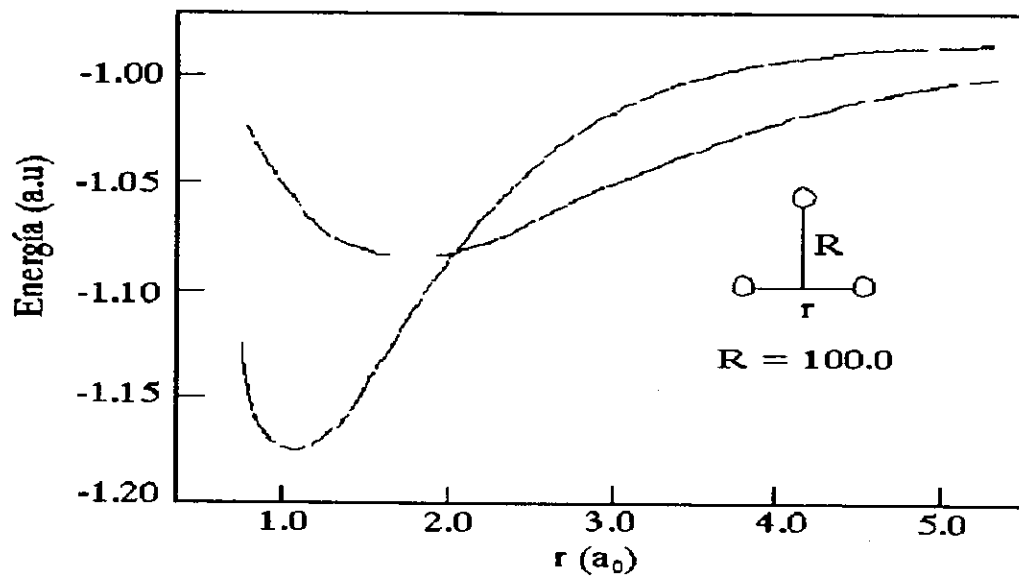


Fig. 3. Curvas de energía potencial del H_3^+

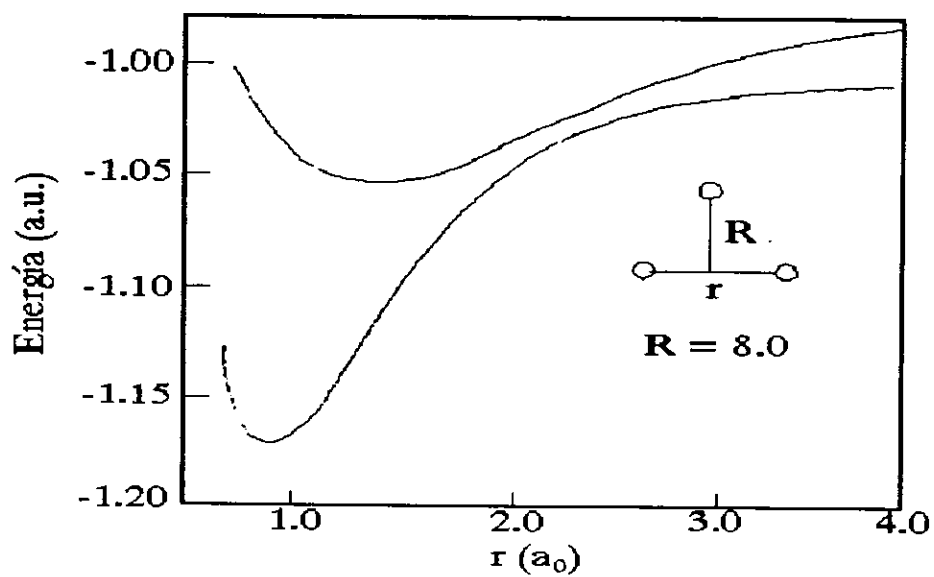


Fig. 4. Curvas de Energía Potencial del H_3^+

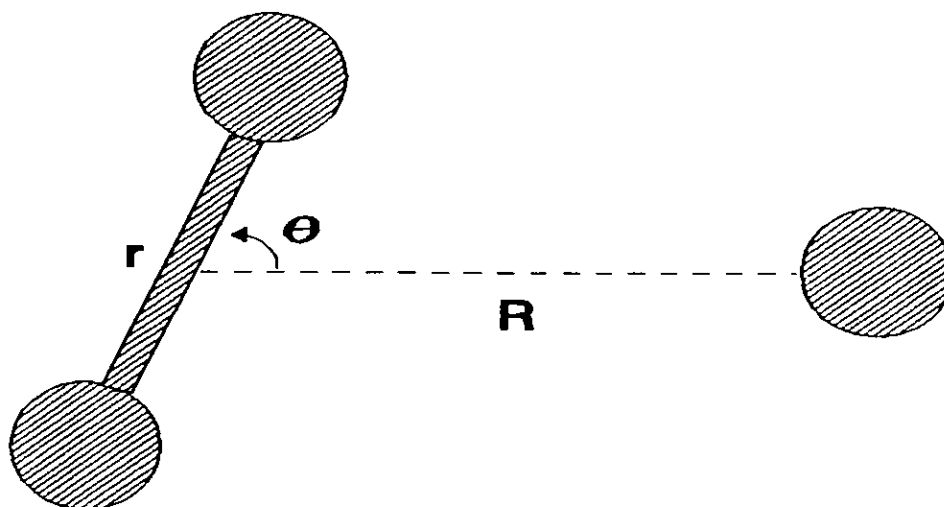


Fig. 5. Coordenadas del ion H_3^+

I.2.1 Geometría de Equilibrio

La geometría de equilibrio del H_3^+ se conoció a finales del siglo pasado. Henry Eyring [19] describe el problema del H_3^+ como "El escándalo de la química moderna". Una de las dificultades que existían entonces para resolver este problema, era que el trabajo teórico requería resolver las integrales que se necesitan para describir la estructura electrónica. Estos eran cálculos que no se podían resolver analíticamente, y en la década de los treinta, aún con la ayuda la tecnología existente no se podía resolver todavía

estos problemas.

En una serie de cinco trabajos, Hirschfelder y colaboradores [20-24] intentaron encontrar la geometría de equilibrio del estado base del H_3^+ usando funciones de onda con orbitales moleculares (MO) y encontraron la energía del H_3^+ para varias configuraciones nucleares. Esto fue realizado en la escuela de Ingeniería Electrónica de Moore [25] evaluando heroicamente las integrales en forma analítica, y además también los estados finales de las partículas H_2 y H_3^+ . A diferencia de estos trabajos, hoy se pueden hacer estos cálculos con relativa facilidad y precisión debido al avance tecnológico.

A pesar de todas las dificultades a las que se enfrentaron Hirschfelder y colaboradores [20-25], dificultades de tipo computacional, sus cálculos fueron buenos. En el tercer trabajo de esta serie [22], Hirschfelder concluye diciendo que, la energía del estado base del H_3^+ para la geometría de equilibrio (triángulo equilátero) es -7.523 eV, la cual indica que la configuración del H_3^+ es estable. Otras importantes conclusiones de estos trabajos, son que la energía de formación del H_3^+ a partir de dos átomos de hidrógeno y un protón es 8.0013 eV, y por lo tanto la reacción $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$ es exotérmica.

En 1935 Coulson [26] retomó el trabajo de Hirschfelder y colaboradores [20-25] para intentar calcular y obtener mejores resultados de la geometría de equilibrio del ion H_3^+ . Coulson se enfrentó fundamentalmente a los mismos problemas que Hirschfelder, y sus resultados no fueron mejores que los anteriores. Intentó dar

una explicación a esto, argumentando lo siguiente: "El objetivo de este trabajo fue el de calcular la interacción que existe entre los 2 electrones del ion molecular H_3^+ , pero debido esencialmente a problemas computacionales los resultados obtenidos no fueron mejores que los anteriores". El trabajo se realizó tomando en cuenta que los electrones deben de encontrarse en su estado base ocupando la misma órbita, los cuales se pueden representar a través de una función de onda si los electrones tienen sus spines opuestos. También se escogió la interacción de los electrones con el núcleo de tal forma que la energía de amarre entre las órbitas de los electrones y el núcleo sea grande. Esto es, si a, b, y c representan una molécula lineal, entonces el orbital más bajo de la molécula representa la interacción entre a-b y b-c, tomando en cuenta que la interacción a-c es demasiado pequeña para hacer cualquier contribución apreciable en el amarre. Pero en el modelo triangular, todas estas interacciones contribuyen y se espera que ahí existan fuerzas de amarre grandes. Además, el argumento de Coulson no contempla el incremento de la repulsión nuclear que surge en la geometría triangular.

Christoffersen [27] fue el primero que estudió los niveles de energía electrónica de moléculas en estados excitados utilizando cálculos ab-initio. El demostró que el H_3^+ tiene tres centros con dos electrones ligados, en los cuales la densidad electrónica tiene el mismo valor, para los tres protones en la geometría de triángulo equilátero.

Posteriormente Anderson [28], mediante cálculos de Monte-

Carlo, determinó la energía de equilibrio del H_3^+ . Los resultados del trabajo de Anderson, así como los de otros autores que realizaron cálculos de la geometría de equilibrio de la molécula H_3^+ , se encuentran listados en la tabla 1; los primeros cálculos datan desde 1938. También se puede apreciar que el valor de la distancia de equilibrio concuerda en casi todos los trabajos, pero no obstante, aún cuando existen cálculos precisos para la geometría de equilibrio del H_3^+ , se continúa trabajando en esto.

Año y Referencia	Energía de Disociación (eV)	ν_1 (cm ⁻¹) ^a	ν_2 (cm ⁻¹) ^b	Distancia de equilibrio (a ₀)
1938 Hirschfelder [25]	-35.1838	1550	1100	1.79
1964 Christoffersen [27]	-36.2613	3354	2790	1.6575
1974 Carney y Porter [29]	-36.5748	3471	2814	1.65
1976 Carney y Porter [30]	-36.3323	3185	2516	1.6585
1980 Carney [32]		3221	2546	
1986 Meyer y colaboradores [35]		3178.2 3178.4 después del ajuste	2518.9 2521.3 después del ajuste	1.6501
1991 Anderson [28]	-36.5676			1.6500

^aEl número de onda ν_1 medido por Ketterle y colaboradores [31] = 3178 cm⁻¹.

^bEl número de onda ν_2 medido por Oka [9] = 2521 cm⁻¹.

Tabla 1

I.2.2 Superficies de energía potencial del H_3^+

A continuación se discutirán algunos de los trabajos realizados, en los que se estudian las superficies de energía potencial utilizando diferentes métodos.

Se han usado varios modelos para el cálculo de superficies de energía potencial del H_3^+ , y hay un factor de discrepancia en los resultados. Sin embargo, hay un punto en el cual concuerdan, que es el uso del método de moléculas diatómicas (DIM). El DIM se puede aplicar para todas las geometrías de equilibrio, en el cual se puede expresar a la superficie electrónica del H_3^+ en términos de la estructura electrónica de los estados de los fragmentos $H_2 + H^+$ y $H_2^+ + H$, y permite calcular en forma directa el acoplamiento no-adiabático.

También es posible calcular las energías sobre una malla de puntos completamente esparcidos en la superficie de energía potencial; para esto se necesita conocer el potencial en cualquier geometría [33]. Este procedimiento puede dificultarse cuando se hacen cálculos punto por punto de la malla, por lo que resulta ser más arte que ciencia. La perfección de esta superficie depende directamente de la geometría que se utilice. Por ejemplo, la superficie del estado base del H_3^+ presenta algunos puntos silla en la región de energía donde la geometría es lineal porque es energéticamente accesible (0.001769 eV) y más grande que el valor mínimo de la energía de disociación.

Para reducir los problemas en el cálculo de las superficies de energía potencial hay que evitar los cálculos directos en cada configuración: Pero para poder llevar a cabo esto se requieren de otros tipos de cálculos, tales como cálculos con orbitales atómicos (AO), orbitales moleculares (MO) e interacción de configuraciones (CI).

Giese y Gentry [34] realizaron el primer análisis de la superficie de energía potencial del estado base del H_3^+ . En su trabajo llevaron a cabo un ajuste en forma funcional de la suma de los potenciales diatómicos del H_2 . Para esto, hicieron uso de algunos trabajos previamente realizados en donde también hacen cálculos mediante métodos ab-initio.

Meyer y colaboradores [35] calcularon la superficie de energía potencial usando el método de interacción de configuración (CI) para el H_3^+ con el propósito de encontrar las frecuencias de transición cercanas a la separación de equilibrio. Esta superficie es más exacta y contiene más puntos en la malla que la calculada anteriormente [29]. La superficie que obtuvieron, sin embargo, contiene la barrera lineal del H_3^+ . Esta es la primera superficie del H_3^+ calculada exactamente por espectroscopía, y se hizo usando cálculos de los niveles de energía vibracionales-rotacionales y constantes espectroscópicas [35]. Este trabajo contiene un número grande de cálculos de superficies de energía potencial, incluyendo una de las más usuales, la llamada superficie de potencial de Meyer, Botschwina y Burton (MBB).

Las superficies de energía potencial de los estados excitados

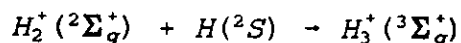
del H_3^+ fueron calculadas por Kawaoka y Borkman [14] quienes estimaron seis estados excitados del ion molecular H_3^+ en la geometría de equilibrio de triángulo equilátero.

Talbi y Saxon [38], calcularon las superficies de energía potencial del H_3^+ , así como también los momentos de transición de trece estados excitados singuletes del H_3^+ . De la misma forma, Schaad y Hicks [39] estimaron 20 estados excitados del H_3^+ .

Schaad y Hicks [39], estimaron el primer estado excitado del H_3^+ y el estado triplete ${}^3\Sigma_u^+$, el cual conduce a la disociación del H_3^+ en $H_2^+({}^2\Sigma_g^+) + H({}^2S)$. Usaron para este cálculo la aproximación del oscilador armónico en la superficie cercana al mínimo de energía potencial, y determinaron sus niveles vibracionales.

Los cálculos mas exactos de las propiedades de los estados ${}^3\Sigma_u^+$ en equilibrio fueron realizados por Ahlrichs y colaboradores [41]. En la tabla 2, se comparan estos resultados con los resultados de otros autores.

Ellos usaron la aproximación armónica para determinar las propiedades vibracionales del H_3^+ y encontraron que la energía con la que se forman es



$$\Delta E = -0.365449 \text{ eV} \quad (10)$$

Otro cálculo de la superficie de energía potencial del H_3^+ en el estado triplete $^3\Sigma_u^+$, fue hecho por Wormer y de Groot [42]. En su trabajo calcularon más de 400 puntos y también dan un ajuste analítico basado en 240 puntos de la malla; pero mencionan que sus cálculos podrían no ser exactos. Encontraron que la superficie es muy plana de modo que la molécula se puede considerar como única, es decir un todo. No llevaron a cabo cálculos de energías vibracionales-rotacionales, y comentan que la aproximación armónica usada en investigaciones previas, es inapropiada por tener una anarmonicidad en la superficie de energía potencial.

De los trabajos anteriores, podemos observar los esfuerzos realizados hasta la fecha para calcular la superficie de potencial del ion molecular H_3^+ , pero aunque existen discrepancias en los resultados, esto no se puede considerar como una búsqueda inútil, sino al contrario, esto sirve como punto de partida de nuevas y mejores investigaciones.

Año y Referencia	Cálculo	Resultados
1974 Schaad y Hicks [39]	Estado base y excitado del H_3^+	Superficie de energía potencial del H_3^+
1977 Ahlrichs y colaboradores [41]	Propiedades de equilibrio del estado $^3\Sigma_u^+$	$D_e=0.365449$ eV $r_{12}=r_{23}=2.4568a_0$
1988 Miller y Tennyson [36]	Momento angular para el límite de disociación del estado base	Encontraron $J_{max}=46$ (para la superficie MBB)
1989 Wormer y de Groot [42]	La superficie de energía potencial del estado triplete ($^3\Sigma_u^+$)	Superficie de energía potencial del estado ($^3\Sigma_u^+$)
1990 Henderson y Tennyson [37]	Los estados ligados $J=0$ del H_3^+ en el estado base	881 ± 10 estados ligados (para la superficie MBB)

Tabla 2

I.3 PRINCIPIO DE FRANCK-CONDON [17]

Este principio establece que una transición electrónica sucede tan rápido que los núcleos no se mueven apreciablemente durante la transición. En la figura 6, se graficó una transición electrónica como una línea vertical, observando que la distancia internuclear sea la misma tanto en el estado excitado como en el estado base. Una transición de este tipo se llama transición Franck-Condon. En general, la distancia internuclear de equilibrio en el estado excitado no será la misma que la del estado base y las dos curvas de energía potencial estarán desplazadas una respecto de la otra. Debido a que los núcleos no se mueven apreciablemente cuando ocurre una transición electrónica, la transición debe terminar en un nivel vibracional del estado electrónico de más alta energía, en el que los núcleos tienen una alta probabilidad de estar a la misma distancia internuclear a la que estaban en el estado base. Esto se muestra en la figura 6, donde la transición termina en el estado ν' .

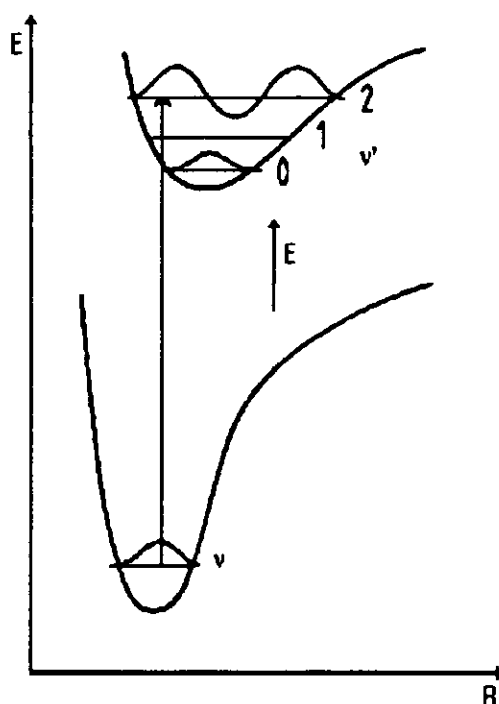


Fig. 6. Transición electrónica

El principio de Franck-Condon puede explicarse desde el punto de vista de la mecánica cuántica considerando la superposición de las funciones de onda vibracionales del estado base y estados excitados. Usando la función de onda:

$$\Psi_c = \Psi_e \Psi_v \quad (11)$$

donde Ψ_e y Ψ_v son las funciones de onda electrónica y vibracional respectivamente,

la expresión para la transición del momento dipolar, está dada por

$$R = e \langle \Psi_e' \Psi_v' | \sum_i Z_i r_i | \Psi_e'' \Psi_v'' \rangle \quad (12)$$

donde e es la carga del electrón, Z_i es la carga nuclear del átomo y r_i es el vector de posición del núcleo al electrón.

Si se divide el operador de momento dipolar en dos partes, una dependiente de los electrones y otra dependiente de los núcleos, la ecuación (12), queda

$$R = e \left(\int \Psi_e' \Psi_v' M_e \Psi_e'' \Psi_v'' d\tau_e d\tau_n \right) \quad (13)$$

donde M_e es la contribución electrónica al momento dipolar; $d\tau_e$ es el elemento de volumen para las coordenadas electrónicas.

La forma de postular el principio de Franck-Condon desde el punto de vista de la mecánica cuántica es que la variación de Ψ_e , al cambiar las coordenadas nucleares es muy lenta y, por tanto, el primer término de la ecuación (13), tiene la forma

$$R = e \left(\int \Psi_e' M_e \Psi_e'' d\tau_e \int \Psi_v' \Psi_v'' d\tau_n \right) \quad (14)$$

donde la primera integral es el momento de transición electrónico y la segunda es la integral de superposición entre Ψ_v' y Ψ_v'' . Así,

la probabilidad de transición será proporcional al cuadrado de la integral de superposición entre los niveles vibracionales adecuados de los estados electrónicos base y excitado, y el cuadrado del momento de transición electrónico. Estas integrales de traslape se conocen como factores de Franck-Condon.

I.4 EXCITACIONES ELECTRONICAS [55]

Los iones H_3^+ se pueden disociar al chocar, en varias formas, las cuales requieren que parte de la energía cinética del ion se transforme en energía interna.

Los principales mecanismos de disociación debidos a excitaciones electrónicas, se deben principalmente cuando el ion molecular puede realizar una transición vertical (Franck-Condon) desde el estado base a un estado excitado.

En el caso de átomos, los niveles de energía se presentan como un conjunto de líneas horizontales en un diagrama de energía, cada una de las cuales representa un estado electrónico. Para moléculas, si se supone la aproximación de Born-Oppenheimer para cada estado electrónico, la energía es función de la distancia interatómica, así como también de la energía rotacional. En el caso de una molécula diatómica, el diagrama de los niveles de energía electrónicos muestran un conjunto de curvas de energía potencial. En la figura 1, se observa el conjunto de curvas de energía

potencial del ion molecular H_3^+ .

Para moléculas poliatómicas, los diagramas de energía potencial son muy complicados de describir. A través de hipersuperficies de más de dos dimensiones, se logra explicar cada estado electrónico. En la práctica, por lo tanto, para moléculas poliatómicas, los diagramas de niveles de energía son presentados del mismo modo que para las moléculas diatómicas; las curvas son una sección de la hipersuperficie.

Para que un electrón presente una excitación entre los niveles de energía electrónicos de una molécula, se requiere que gane energía.

Una transición electrónica puede explicarse con más detalle a partir de un diagrama apropiado de los orbitales moleculares. Por ejemplo, para el Hidrógeno la configuración del estado base del H_2 es $1\sigma_g^2$. La excitación de un electrón a un estado no ligado $1\sigma_u$ puede llegar a poblar los estados excitados $^3\Sigma_u^+$ o $^1\Sigma_u^+$, dependiendo de los espines de los electrones. Ninguno de estos estados es ligado, es decir, que estos no son curvas de energía potencial con energía mínima.

Comunmente la notación que se utiliza como prefijo para el nivel del estado base es X, para los estados excitados de la misma multiplicidad con las letras A, B, C, y así sucesivamente. Una alternativa de la multiplicidad se puede indicar con las letras minúsculas, a, b, c, etc.

La figura 6, muestra una transición electrónica donde se pueden observar otras líneas dentro de las curvas de energía

potencial y sus estados electrónicos; esto es todos son debidos a posibles vibraciones de la molécula. La energía de vibración para los estados está dada como un conjunto de niveles, los cuales pueden explicarse independientemente. Estos niveles no sólo se observan como una estructura en las transiciones electrónicas, sino también como transiciones entre los niveles vibracionales, y son observadas en el espectro en la región del infrarrojo.

I.5 EL MODELO DE DOS PASOS [55]

En el modelo de dos pasos se considera que los procesos de disociación inducidos por colisión se llevan a cabo en dos pasos sucesivos: excitación y disociación. El modelo se basa esencialmente en la comparación del tiempo de colisión y de vibración molecular. Cuando la colisión se lleva a cabo en un tiempo corto con respecto al período de vibración, es probable que estos dos aspectos puedan ser tratados separadamente. Sin embargo, la manera en que se aplica el modelo de dos pasos en diferentes aproximaciones teóricas, varía ampliamente y depende del mecanismo del proceso de disociación colisional.

En moléculas ligeras si la disociación se debe a la excitación electrónica del ion molecular a un estado repulsivo, se justifica

la aplicación del modelo de dos pasos cuando la energía de colisión está en el intervalo de kiloelectrón-Volts.

Consideramos, por ejemplo, la disociación colisional del H_2^+ a 10 keV con un átomo de Helio. Suponiendo que la disociación se deba a la excitación electrónica desde el estado base $1s\sigma$, al primer estado excitado $2p\sigma_u$, los tiempos característicos pueden clasificarse como

$$\tau_{\text{coll}} \cong 10^{-16} \text{ s}$$

$$\tau_{\text{vib}} \cong \tau_{\text{diss}} \cong 10^{-14} \text{ s}$$

$$\tau_{\text{rot}} \cong 10^{-13} \text{ s}$$

donde: τ_{coll} es el tiempo de colisión, τ_{vib} y τ_{diss} son los tiempos de vibración y disociación respectivamente y τ_{rot} es el tiempo de rotación del ion molecular.

Es obvio que en el tratamiento teórico de la excitación electrónica, los movimientos vibracional y rotacional pueden considerarse "congelados". En este caso, la aproximación de dos pasos es equivalente al principio de Franck-Condon aplicado en foto-absorción o foto-emisión. Como el tiempo característico de la disociación es un orden de magnitud más pequeño que el de la rotación puede considerarse una segunda aproximación para la etapa de disociación en la que ésta se lleva a cabo a lo largo de la dirección del eje molecular en el momento de la colisión. Esta suposición se justifica si la energía asociada a los fragmentos de disociación es mayor que la energía inicial de rotación. Esta

aproximación ha sido discutida por Zare [40], quien mostró que la diferencia de fase del movimiento radial de las partículas de disociación es independiente del número cuántico rotacional, tal que la energía de separación es mayor que con respecto a la energía rotacional. Cuando esta aproximación ya no es aplicable, como para energías cercanas al umbral de disociación o en el caso de niveles rotacionales muy excitados, el movimiento rotacional de las partículas provoca que la distribución de los fragmentos de la disociación se ensanche. En el límite máximo, los fragmentos son liberados perpendicularmente a la dirección inicial del eje molecular.

El modelo de dos pasos es parte de un método más general, el método de reflexión. En este método la función de onda radial de los fragmentos de disociación se considera una función delta de Dirac tridimensional $\delta(\mathbf{R}-\mathbf{R}')$. El vector \mathbf{R} denota la posición relativa de los átomos del ion molecular antes de la disociación; el vector \mathbf{R}' es colineal con la dirección de la disociación, el cual representa el eje de retroceso; y la magnitud de \mathbf{R}' es el punto de retorno clásico en la curva de energía potencial repulsiva donde la energía cinética es igual a la separación de energía antes considerada.

El método de reflexión se emplea esencialmente para estimar la información acerca del proceso de disociación que está contenida en la distribución de los fragmentos resultantes de la disociación. La excitación electrónica de iones a energías de keV generalmente involucra colisiones inelásticas donde el momento transferido es

bastante pequeño para desviar el centro de masa molecular, el cual es despreciable con respecto al retroceso de los fragmentos. En este caso la distribución del momento en el sistema de laboratorio de los fragmentos cargados de disociación puede transformarse en la distribución en el centro de masa del ion molecular disociado.

La distribución con respecto al ángulo refleja la probabilidad de excitación como una función de la orientación del ion molecular en el momento del impacto. La distribución con respecto a la velocidad final (o energía) de los fragmentos refleja la variación de la probabilidad de excitación con la distancia internuclear. La energía con la cual se separan los fragmento está determinada por la posición del punto de retorno clásico en la curva de energía potencial repulsiva.

En la disociación vibracional-rotacional, el modelo de dos pasos se aplica en forma diferente. En este caso, la disociación es resultado de la excitación vibracional (y/o rotacional) del ion molecular dentro del continuo y su estado electrónico. La excitación ocurre debido a la transferencia de momento a uno o ambos átomos de la molécula. Dicho de otra manera, el modelo supone que la disociación se lleva a cabo cuando la energía transferida al ion molecular excede su energía de amarre. Algunos tratamientos teóricos de este modelo suponen que únicamente son importantes los encuentros binarios; por ejemplo, la colisión del átomo A de la molécula AB con átomos M se considera independiente de la presencia de B.

La disociación inducida por colisión en el intervalo de 1-10

keV se realiza usualmente a través de uno de los dos mecanismos de excitación mencionados en esta sección. En estos casos, la excitación hacia el continuo, da lugar a el proceso de disociación directa.

I.6 ANÁLISIS DE COLISIONES DISOCIATIVAS

I.6.1 DISTRIBUCIONES ANGULARES [50]

En la siguiente sección se discutirá el método de análisis de las distribuciones angulares de los productos de la disociación molecular. Esto permitirá interpretar los datos observados más adelante; no se pretende sugerir una teoría de procesos atómicos.

En el experimento en el sistema de laboratorio se observan los ángulos a los que los fragmentos disociados son emitidos. Si se conoce el estado inicial del H_3^+ puede entonces determinarse la energía (W) sobre el nivel de disociación del ion.

Los resultados experimentales de las distribuciones angulares son analizados por medio de las variables introducidas por una "ley de escalamiento".

La distribución angular de los fragmentos es una herramienta utilizada para analizar los datos obtenidos de la disociación de

iones moleculares triatómicos, y permite dar una interpretación de los resultados obtenidos en el experimento. Este modelo se basa en las siguientes suposiciones:

a) Todas las orientaciones del ion H_3^+ son igualmente probables para disociarse.

b) La velocidad de disociación es pequeña comparada con la velocidad del haz incidente.

c) Las energías de disociación son grandes comparadas con la energía rotacional, así que los productos resultantes de la disociación son emitidos en la dirección de la línea que une los tres protones al tiempo de la captura.

d) Los procesos electrónicos son rápidos comparados con los períodos vibracional y rotacional. La molécula puede considerarse con una orientación y geometría fija durante el proceso de excitación.

e) El centro de masa del ion molecular sufre una desviación despreciable durante la colisión.

El siguiente diagrama, conocido como diagrama de Newton (figura 7), representa una disociación inducida por colisión; los fragmentos liberados poseen masas m_1 y m_2 . Las velocidades de los fragmentos en los sistemas centro de masa y de laboratorio se denotan respectivamente como v_d , $-v_d$ y v_1 , v_2 . Los ángulos θ_1 y θ_2 definen la dirección de las partículas disociadas con respecto a la dirección del haz incidente cuya velocidad se denota como v_i ; están medidos en el sistema del laboratorio. θ es el ángulo

correspondiente que forma el vector v_d con respecto a la dirección del haz incidente y se mide en el sistema centro de masa (CM).

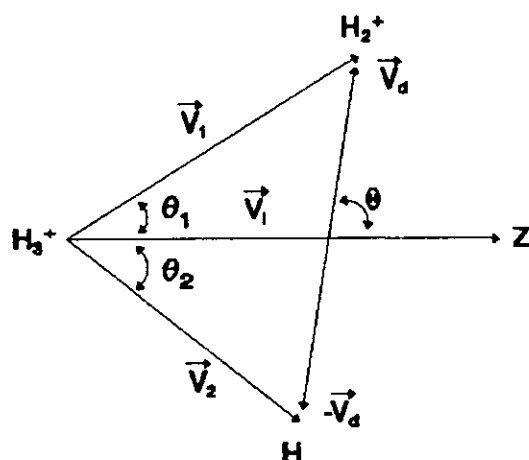


Fig. 7. Diagrama de Newton

Se considera ahora el siguiente conjunto de ecuaciones que se derivan de las relaciones trigonométricas: ley de los senos y ley de los cosenos aplicados al diagrama de Newton anterior (figura 7), y considerando que la velocidad incidente v_i es mucho mayor que la velocidad de disociación v_d . La distancia internuclear R forma un ángulo pequeño θ con respecto al haz incidente (eje z) y un ángulo Φ (ángulo azimutal) con el plano xy . Las velocidades v_1 y v_2 y los ángulos $\theta_{j=1,2}$ y θ en términos de θ y Φ , que se obtienen son

$$\frac{\text{sen}\theta_1}{v_d} = \frac{\text{sen}\theta}{v_i} \quad (15)$$

$$\frac{\text{sen}\theta_2}{v_d} = \frac{\text{sen}\theta}{v_i} \quad (16)$$

$$v_1 = (v_i^2 + v_d^2 - 2v_i v_d \cos\theta)^{\frac{1}{2}} \sim (v_i - v_d \cos\theta) v_i \quad (17)$$

$$v_2 = (v_i^2 + v_d^2 + 2v_i v_d \cos\theta)^{\frac{1}{2}} \sim (v_i + v_d \cos\theta) v_i \quad (18)$$

por lo que

$$\text{sen}\theta_1 = \text{sen}\theta_2 = \left(\frac{v_d}{v_i}\right) \text{sen}\theta = \left(\frac{W}{E_i}\right)^{\frac{1}{2}} \text{sen}\theta \quad (19)$$

$$\text{sen}\theta = \left(\frac{E_i}{W}\right) \text{sen}\theta \Rightarrow \cos\theta = \sqrt{1 - \text{sen}^2\theta} = \sqrt{1 - \left(\frac{E_i}{W}\right)} \quad (20)$$

como $V_{\text{ind}} \gg V_d \Rightarrow \theta$ es mucho más pequeño que 1, entonces $\text{sen } \theta \cong \theta^2$, por lo tanto $\text{sen}^2\theta \cong \theta^2$, así que, considerando la ecuación 20 se obtiene que

$$\cos\theta = \left(1 - \theta^2 \frac{E_i}{W}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (20.a)$$

donde W es la energía traslacional de los fragmentos, E_i es la energía del ion incidente y θ puede ser θ_1 ó θ_2 .

La relación entre las diferenciales de ángulo sólido correspondientes a los dos sistemas se obtiene, suponiendo que los ángulos θ_1 y θ_2 son pequeños

$$\sin\theta d\theta d\Phi \sim \frac{(\frac{E_i}{W}) \sin\theta_1 d\theta_1 d\phi_1}{\cos\theta} \sim \frac{(\frac{E_i}{W}) \sin\theta_2 d\theta_2 d\phi_2}{\cos\theta} \quad (21)$$

de modo que

$$\sin\theta d\theta d\Phi \sim \frac{(\frac{E_i}{W}) \sin\theta_1 d\theta_1 d\phi_1}{(1-\theta^2 \frac{E_i}{W})^{\frac{1}{2}}} \sim \frac{(\frac{E_i}{W}) \sin\theta_2 d\theta_2 d\phi_2}{(1-\theta^2 \frac{E_i}{W})^{\frac{1}{2}}} \quad (22)$$

Si N denota el número de partículas incidentes, N_t el número de átomos presentes en el blanco, ambos por unidad de área, $d\Omega_{cm}$ el elemento de ángulo sólido CM, y $\sigma(R, \theta, \Phi)$ la sección transversal de excitación, entonces

$$dN = \left(\frac{1}{4\pi}\right) (N N_t \sigma(R, \theta, \Phi)) d\Omega_{cm} \quad (23)$$

La dependencia funcional de σ con R y θ , proviene del hecho de que el valor de R en el momento de excitación determina la forma de la distribución angular. Estableciendo que $W = W(R)$ y a $\rho(R)dR$ como la probabilidad de que la molécula tenga una separación internuclear entre R y $R + dR$, la ecuación que se tiene es

$$\left(\frac{d^2 N}{dW d\Omega_{cm}} \right) = \left(\frac{N N_t}{4\pi} \right) \left(\rho(R) \frac{dR}{dW} \right) \sigma(R, \Theta, \Phi) \quad (24)$$

y de acuerdo con la ecuación de transformación (15)

$$\left(\frac{d^2 N}{dW d\Omega_{lab}} \right) = \frac{(N N_t \rho(R) \frac{M_1}{M_2} \frac{E_i}{W} \sigma(R, \Theta, \Phi))}{\frac{dE_i}{dR} (1 - \theta^2 \frac{M_1}{M_2} \frac{E_i}{W})^{\frac{1}{2}}} \quad (25)$$

Por último se efectúa una integración sobre la separación internuclear R y como $dE_d = (dE_d / dR) dR$ se obtiene

$$\left(\frac{M_2}{M_1 E_i} \right) \left(\frac{dN}{d\Omega} \right) = \left(\frac{N N_t}{4\pi} \right) \int_0^{R_d} \frac{\sigma(R, \Theta, \Phi) \rho(R)}{\left[W \left(W - \frac{M_1 E_i \theta^2}{M_2} \right) \right]^{\frac{1}{2}}} dR \quad (26)$$

donde R_d es la separación internuclear para la cual $W = M_1 E_i \theta^2 / M_2$. Se promedia la ecuación (19) sobre todos los valores de Φ ya que este ángulo no se mide en el experimento y la ecuación de la

distribución angular de cualquiera de los productos de la disociación como función de los ángulos θ y Φ , por lo que

$$\left(\frac{M_2}{M_1 E_i}\right) \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \left(\frac{1}{4\pi}\right) \int \frac{\sigma(R, \Theta, \Phi)}{\left[W\left(W - \frac{M_1 E_i \theta^2}{M_2}\right)\right]^{\frac{1}{2}}} dR = f(E_i, \theta, \Phi) \quad (27)$$

La sección diferencial puede ser expresada como una función de las variables reducidas $M_1 E_i \theta^2 / M_2$, como

$$\left(\frac{M_2}{M_1} \frac{1}{E_i}\right) \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = f_{ab}\left(\frac{M_1}{M_2} E_i \theta^2\right) = f_{ab}(W) \quad (28)$$

resultando una curva universal para todas las energías a las cuales se aceleran las partículas incidentes.

La última expresión muestra el tipo de variables reducidas que deben introducirse en un experimento como el descrito aquí. De este modo al graficar $M_2 d\sigma / M_1 E_i d\Omega_{lab}$ contra $M_1 E_i \theta^2 / M_2$, todos los datos de la sección transversal deben caer en una curva universal si el proceso de disociación es independiente de la energía de aceleración.

I.6.2 DISTRIBUCIONES DE ENERGÍA [48]

A manera de poder identificar las transiciones involucradas en el proceso de colisión, se discutirá el modelo con el que se analizaron los datos obtenidos para la formación del ion H_2^+ a partir de la colisión del ion H_3^+ en Kr. Supondremos que la formación del ion H_2^+ se lleva a cabo mediante el mecanismo de disociación explicado por el modelo de dos pasos. El procedimiento de análisis comienza considerando que se conoce el estado inicial de la partícula triatómica; la excitación colisional conduce a estados electrónicos excitados, y considerando que cualquier transferencia de momento entre la partícula incidente y el blanco es despreciable [43].

Las distribuciones de energía de los fragmentos permite estudiar procesos atómicos y moleculares, como por ejemplo, el proceso de disociación molecular. Con ella es posible identificar las transiciones que están involucradas en el proceso de colisión. La forma de una distribución de energía raramente es una curva suave, y además de que la sección transversal de excitación depende fuertemente de la separación internuclear R_{mm} de los constituyentes resultantes de la interacción M y m , (donde M y m son las masas de los fragmentos H_2^+ y H respectivamente), y del tiempo de colisión. Muy frecuentemente el espectro de energía muestra unos irregularidades en la curva, llamadas estructuras, las cuales pueden estar formadas por pequeños picos, estos picos son debidos a la presencia de las distribuciones de energía electrónica y

vibracional en las cuales se encuentra el proyectil antes de la colisión.

La excitación producida por colisión del ion incidente H_3^+ con un blanco de Kriptón involucra un cambio en la energía interna del sistema sobre el límite de disociación. Una parte de esta energía se transforma en energía traslacional de los fragmentos (W) y otra parte en pérdida de energía interna del sistema (E) (ver figura 8).

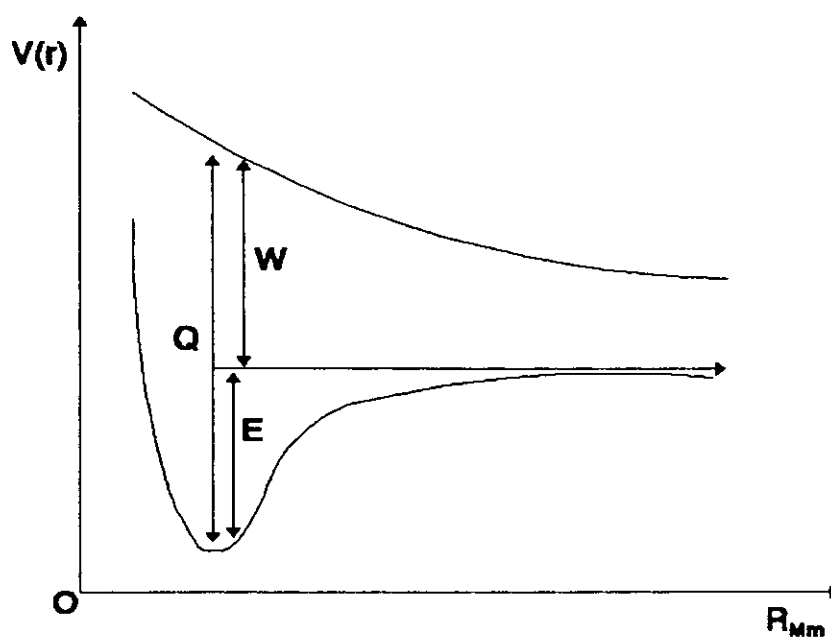


Fig. 8. Curvas de energía potencial

La pérdida total de energía $Q = (W + E)$ en el sistema centro de masa requerida para la excitación del proyectil y posiblemente también para la excitación del blanco, se adquiere de la energía traslacional (V_0) del ion incidente H_3^+ . Como los principios de conservación del momento y de la energía total se cumplen, es posible tener una relación entre la energía cinética en el sistema del laboratorio del fragmento detectado (V) en función de la energía incidente (V_0), y la pérdida total de energía (Q), esto es

$$(M+m) V = M(V_0 - Q) + mW \pm 2 [mM W (V_0 - Q)]^{\frac{1}{2}} \quad (29)$$

donde M y m son las masas de los fragmentos.

En el presente trabajo se midieron las distribuciones de energía (V vs. I_{LP}) del fragmento H_2^+ en el sistema del laboratorio. Estas distribuciones de energía están conformadas por estructuras bien definidas, las cuales se pueden interpretar, como ya se mencionó anteriormente, como debidas a la presencia de transiciones electrónicas. Por lo tanto, un análisis de estas estructuras (irregularidades en la curva) por medio de la ecuación (29), puede llevar a la identificación de estas transiciones electrónicas, las son las causantes de estas formas. Para el pico central, en las distribuciones de energía, donde $W=0$, se tiene que la ecuación (29), se transforma en

$$Q(W=0) = V_0 - \left(\frac{m+M}{M}\right) V \quad (30)$$

Cuando la disociación produce fragmentos emitidos a valores quasi-discretos, W_i , la distribución de energía presenta estructuras a ambos lados del pico central, debidas a que los fragmentos disociados son emitidos en dirección hacia adelante (+) y hacia atrás (-) con respecto al centro de masa. La pérdida total de energía del sistema $Q_i(W_i)$ asociada con estas transiciones se determina a través de la relación derivada de la ecuación (29) que se puede expresar como

$$Q_i(W_i) = V_0 - \left(\frac{m+M}{4M}\right) [\sqrt{V_1} + \sqrt{V_2}]^{\frac{1}{2}} \quad (31)$$

Con la ayuda de esta ecuación se pueden determinar los valores de las energías Q_i y W_i correspondientes a las estructuras que aparecen a ambos lados del pico central en las distribuciones de energía.

Estos valores Q_i y W_i , junto con las curvas de energía potencial se emplean para identificar las transiciones electrónicas asociadas a los estados electrónicos.

I.7 Trabajos previos que involucran al ion molecular H_3^+

Goh y Swan [43], estudiaron la disociación colisional del ion H_3^+ en un intervalo de energía de 750 a 2000 eV utilizando la técnica de espectroscopía traslacional. A partir de los espectros de energía de los fragmentos producidos por la dinámica colisional de los iones de H_3^+ en Helio, calcularon la energía de amarre del ion incidente. Tomando en cuenta el espectro de energía del fragmento H_2^+ estimaron que la excitación electrónica se llevó a cabo del estado base al estado repulsivo 1E_1 , con una energía de amarre del estado 1A_1 del ion H_3^+ de -36.19 ± 0.01 eV.

Thomas y colaboradores [44], estudiaron la disociación molecular del ion incidente H_3^+ al colisionar con blancos gaseosos de H_2 , Ar y N_2 en un intervalo de energía de 10 a 15 keV. Midieron el ángulo de disociación de los fragmentos H^+ y H_2^+ resultantes de la colisión; para el caso de N_2 y Ar a una energía de 15 keV, y para un blanco de H_2 a una energía de 10 keV. Encontraron que el ángulo de disociación en el sistema de referencia de laboratorio fue de 0.94° y 1.17° respectivamente.

Dunn y colaboradores [45], midieron la sección transversal para la producción de radiación ultravioleta en el proceso de colisión del H_3^+ en He y encontraron que ésta aumenta cuando se incrementa la energía del ion en el intervalo de energía de colisión de 1 a 4 keV. La importancia de la contribución de los estados excitados de H_2 y H_2^+ no se determinaron en este

experimento.

Watson [4], estudió algunos efectos cualitativos de anarmonicidad en el espectro de H_3^+ y D_3^+ en los niveles vibracionales bajos utilizando cálculos realizados por el método ab-initio y semiempíricos de los niveles de vibración-rotación. En este trabajo usaron coordenadas hiperesféricas e hicieron un ajuste del espectro de los niveles de vibración-rotación utilizando ocho coeficientes para el H_3^+ y seis para el D_3^+ , el ajuste se hizo para 621 líneas, obteniendo una desviación estándar de 0.00001463 eV. Para los niveles $3\nu_2$ del H_3^+ y para el D_3^+ se ajustaron 529 líneas obteniendo una desviación estándar de 0.00001463 y 0.000007315 eV, respectivamente.

Dinelli y colaboradores [4] usaron cálculos ab-initio para evaluar los niveles vibro-rotacionales del ion molecular H_3^+ , y obtuvieron un valor de 0.0128 eV para la corrección adiabática de la configuración de equilibrio del H_3^+ .

El espectro del D_3^+ fue analizado por Tennyson y Polyansky [46] utilizando el potencial efectivo del H_3^+ . Así mismo realizaron cálculos ab-initio para comparar sus resultados con datos obtenidos experimentalmente. Obtuvieron un valor de 0.2275 eV para ν_2 del potencial del D_3^+ el cual concuerda bastante bien con el dato experimental de 0.22747 eV, y con el valor calculado por Dinelli y colaboradores de 0.22759 eV.

El objetivo del trabajo de Troe [12] fue el de revisar las posibles correcciones que puedan darse en las expresiones del rotor rígido del oscilador armónico. Para ello utiliza un modelo

simplificado derivado de las anarmonicidades de Morse, este modelo lo aplica también para las moléculas NO_2 y H_3^+ .

Wolniewicz y Hinze [47] calculan los estados vibro-rotacionales del ion H_3^+ , usando la superficie de potencial MBB (Meyer-Botschwina-Burton). Expresaron la ecuación de Schrödinger en coordenadas hiperesféricas y expandieron las funciones de onda en armónicos hiperesféricos. Los resultados que se derivan de este cálculo muestran una discrepancia entre las energías de transición experimentales y teóricas de menos de 0.0000619 eV, cuya incertidumbre numérica es de 0.00000123 eV.

H. Martínez y A. Amaya-Tapia [48] en 1995 estudiaron la formación del fragmento H^- producido por la colisión del ion H_3^+ en He a energías de 2750 y 3800 eV. Analizan datos experimentales haciendo uso de distribuciones de energía que se miden en un ángulo de dispersión de 0° , y construyen una curva de potencial en la región Franck-Condon del estado excitado del H_3^+ que tiene como límite de disociación a $\text{H}^+ + \text{H}^- + \text{H}^+$.

I. Alvarez y colaboradores [49], haciendo uso de distribuciones angulares y de energía, estudian la formación del HD^+ y D_2^+ a partir de la colisión de HD_2^+ en He en un intervalo de energía de 1.0 a 5.0 keV. Determinaron la energía de amarre del HD_2^+ y algunas de las principales transiciones involucradas en este proceso de disociación. Identificaron que el proceso de disociación se lleva a cabo del estado base $^1\text{A}_1'$ a los estados excitados $^3\text{E}^1$ y $^1\text{A}_2''$.

H. Martínez y colaboradores [50] en 1987 presentaron

resultados de la disociación molecular del ion H_3^+ al incidir en He a energías de 1.25, 2.75, 3.5 y 4.83 keV. Estimaron la energía de amarre del ion molecular triatómico H_3^+ utilizando la correlación que existe entre los resultados de las distribuciones angulares y de energía. También identificaron las transiciones involucradas en el proceso de disociación, del estado base $^1A_1'$, a los estados $^3E'$ y $^1A_2''$.

O. Yenen y D. H. Jaecks [51] en 1985 midieron la radiación L_α utilizando la técnica de coincidencias para determinar la formación del ion H_2^+ producido por la disociación molecular del ion H_3^+ al incidir en He. Encontraron que hay una dirección preferencial para la producción de $H(2p)$, por lo que los cambios de este alineamiento con H_2^+ a un ángulo de dispersión dado, puede hacer posible la identificación de los estados excitados del H_3^+ . Cuando el eje del $H_2^+-H(2p)$ es perpendicular a la dirección del haz, la observación de la radiación L_α proviene preferencialmente cuando el plano de H_3^+ es perpendicular a la dirección del haz; esto corresponde a la disociación del estado excitado $1A_2''$ del H_3^+ .

En la tabla 3, se muestra un resumen de los trabajos sobre disociación molecular del H_3^+ .

Referencia	Ion incidente	Calculo	Fragmento observado	Energía	Blanco
Goh, Swan [43]	H_3^+	$d\sigma/dE$	H_2^+	750-2000 eV	He
Tomas, colaboradores [44]	H_3^+	$d\sigma/dE$	H^+ , H_2^+	10-15 keV	H_2 , Ar, N_2
Dunn, colaboradores [45]	H_3^+	σ	H_2 , H_2^+	1-4 keV	He
Watson [4]	H_3^+ , D_3^+	Efectos Cualitativos de anharmónica			
Dinelli, colaboradores [4]	H_3^+	Ab-initio			
Tennyson, Polyansky [46]	D_3^+	Espectro del D_3^+			
Troe [12]	H_3^+ , NO_2	Tratamientos simplificados de anharmónicas			

Wol- niewicz, Hinze [47]	H_3^+	Estados rotacio- nales- vibra- cionales de molé- culas triató- micas			
H. Mar- tínez, colabora- dores [50]	H_3^+	$d\sigma/d\Omega$ $d\sigma/dE$	H_2^+	1.25, 2.25, 3.5 y 4.83 keV	He
I. Alvarez, colabo- radores [49]	HD_2^+	$d\sigma/d\Omega$ $d\sigma/dE$	HD^+ , D^+	1-5 keV	He
H. Mar- tínez, y Amaya Tapia [48]	H_3^+	$d\sigma/dE$	H^-	2.75 y 3.8 keV	He
Yenen, Jaecks [51]	H_3^+	$d\sigma/d\Omega$	H_2^+	4.83 keV	He

Tabla 3

CAPÍTULO II

Conforme la tecnología avanza, la física experimental se ha visto beneficiada y en consecuencia, en el área de física atómica y molecular se han podido realizar experimentos cada vez más complejos y precisos que en el pasado no era posible realizar. Haciendo uso de esos avances se realizó este trabajo experimental de tesis, que versa sobre la disociación molecular del ion H_3^+ al incidir sobre Kriptón (Kr), en un intervalo de energía de 1.0 a 5.0 keV.

Este estudio experimental utiliza como herramienta un acelerador electrostático de partículas en el cual se pueden medir directamente secciones diferenciales en ángulo y energía. Estos datos se analizan y con ello se puede observar qué comportamiento toma el sistema en estudio. Un punto que no se debe de olvidar es que, en todo experimento están involucradas posibles fuentes de error, debidas a diferentes factores, tales como, variación en la corriente con que se alimentan los aparatos electrónicos, errores sistemáticos, es decir, el uso que se le dé a los aparatos. Es necesario trabajar con cuidado, es decir, cuidar que todo el equipo funcione adecuadamente, porque de no hacerlo, los datos obtenidos tendrán una incertidumbre muy grande, provocando que los resultados no sean confiables.

Todos los puntos anteriores se explicarán en este capítulo II. Se mencionará el funcionamiento del aparato experimental, las partes principales del mismo, así como también el desarrollo experimental con el que se midió la reacción $H_3^+ + Kr$. Se comentará sobre el concepto de sección transversal diferencial en ángulo y

energía, y total, las cantidades directamente medibles como son: la presión, el tiempo, lectura de la corriente del haz incidente y sus errores; el cálculo de la incertidumbre asociada a ellas.

II.1 APARATO Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

Con el propósito de estudiar el sistema $H_3^+ + Kr$, se llevaron a cabo una serie de experimentos que involucran al proceso de disociación. Se midió la formación del ion molecular H_2^+ en un intervalo de energía entre 1.0 y 5.0 keV. Estos experimentos se realizaron en el acelerador de partículas de baja energía [52] del Laboratorio de Colisiones Atómicas y Moleculares, del Instituto de Física, Laboratorio de Cuernavaca, de la Universidad Nacional Autónoma de México.

El sistema experimental usado lo podemos apreciar en la figura 9. Lo podemos dividir y describir en 6 partes fundamentales: la electrónica asociada al aparato, el sistema de vacío, la fuente de iones y aceleración, la cámara de neutralización, la cámara de reacción y la cámara de detección.

El acelerador cuenta con un sistema de vacío compuesto por tres bombas turbomoleculares y tres bombas mecánicas, con dicho sistema se alcanza un vacío del orden de 10^{-7} Torr. Con éste se garantiza que las partículas que se producen en la fuente de iones no interactúe con otras del medio antes de llegar a la cámara de reacción. A continuación se dará una descripción detallada del sistema y del desarrollo experimental.

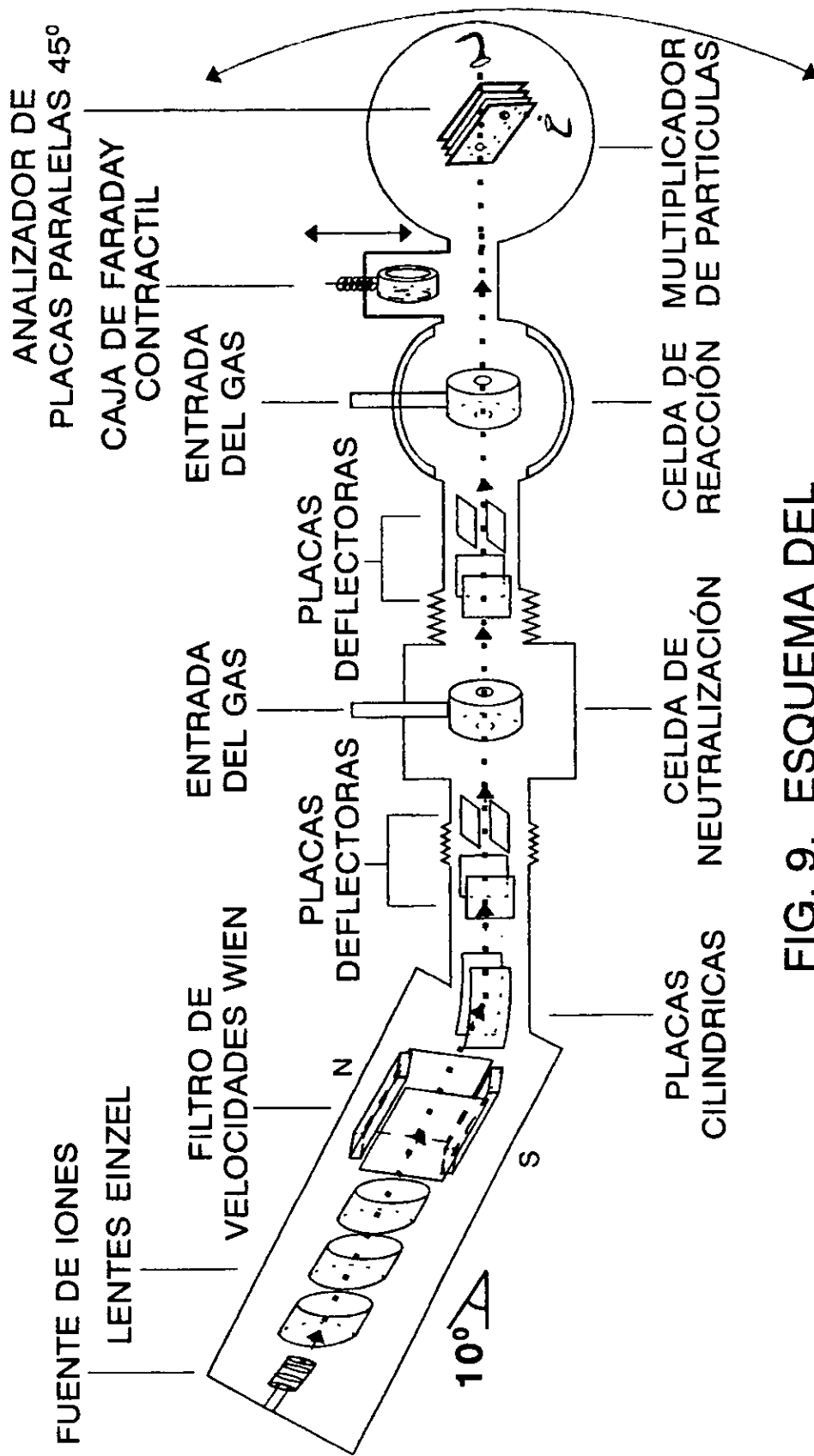


FIG. 9. ESQUEMA DEL APARATO EXPERIMENTAL

El haz incidente de H_3^+ usado en este experimento se produce por medio de una fuente de iones tipo colutron la cual se muestra en la figura 10. Esta componente tiene gran importancia debido a que es en este lugar donde se producen los iones con los que se desea trabajar. Las componentes principales de la fuente son: cuerpo de la fuente (1), filamento (2) y ánodo (3). Cada componente de este elemento se analiza por separado a continuación:

1) El cuerpo de la fuente es el recinto donde se admite el gas a ionizar. Está construída de Nitruro de Boro, que es un material de poca resistencia a los esfuerzos mecánicos. Tiene la ventaja de soportar altas temperaturas, del orden de $2300\text{ }^\circ\text{C}$, por lo que puede funcionar como un horno, característica que le permite obtener iones tanto de elementos gaseosos como sólidos.

2) El filamento es de Tungsteno y está conectado a una fuente de corriente. Se hace pasar una corriente por el filamento provocando que éste se caliente. Por emisión termoiónica se obtienen los electrones que son necesarios para la ionización del gas contenido en el cuerpo de la fuente.

3) La tercera parte de la fuente es el ánodo. Después de pasar corriente por el filamento y producir los electrones primarios, se aplica una diferencia de potencial entre el filamento y el ánodo, para lograr producir una descarga continua hacia el ánodo.

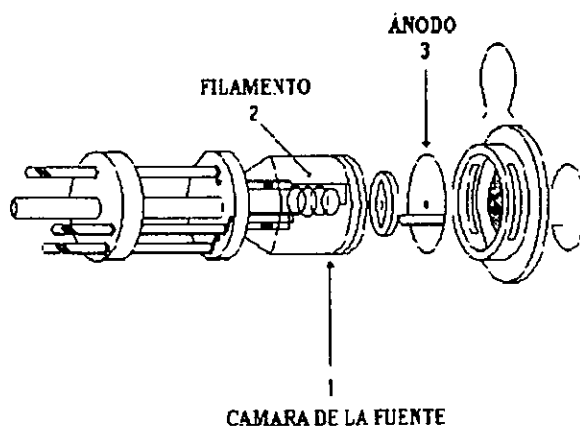


Fig. 10. Fuente de iones

Para poder obtener el haz de iones H_3^+ es necesario admitir gas de Hidrógeno y gas de Argón dentro de la fuente de iones en una proporción de 75% y 25% respectivamente. El Ar aporta los electrones necesarios para la ionización, y se le denomina gas de apoyo. La mezcla de los gases se hace a una presión dentro de la fuente de iones de 100 micrones de Hg.

Para que la ionización se lleve a cabo se aplica una corriente de 16 Amp al filamento de la fuente de iones, obteniendo con esto una descarga de aproximadamente 0.1 Amp en el ánodo. Los electrones primarios producidos por el filamento y los electrones secundarios producidos por la ionización, forman un plasma al que se le conoce como descarga en arco.

En la descarga que se produce no están contenidos únicamente los iones de H_3^+ , sino también otros iones, como son H^+ y H_2^+ . Todos los iones formados se aceleraran y enfocan para luego ser seleccionados. Para este propósito se hace uso de unas lentes electrostáticas, llamadas Lentes Einzel y un Filtro de velocidades, conocido como Filtro de Wien [53].

Así como existen lentes "delgadas y gruesas" en óptica, de igual manera se tienen lentes electrostáticas "delgadas y gruesas". Las primeras constan de dos planos conductores paralelos sometidos a una diferencia de potencial y 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 permiten modificar la distancia focal cambiando los potenciales de los electrodos, en vez de mover las lentes.

Las lentes utilizadas es este trabajo para enfocar el haz de partículas cargadas son de esta clase las cuales son conocidas como lentes Einzel [54], éstas se asemejan al funcionamiento de una lente óptica donde los rayos luminosos que inciden en ella se concentran en un mismo punto, de la misma manera funcionan las lentes electrostáticas Einzel que enfocan el haz de partículas cargadas. Éstas están construidas por 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 cargadas no se ve alterada, es decir, "el índice de refracción" es el mismo al principio y al final de las lentes.

Es por ello que éstas se mantienen a un potencial a tierra. El electrodo intermedio puede tener un potencial (U) menor o mayor que el de los otros dos electrodos, lo cual hace que la trayectoria del haz se modifique, logrando 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.

La geometría de las lentes se muestra en la figura 11 y en la figura 12 se muestra la electrónica asociada a éstas.

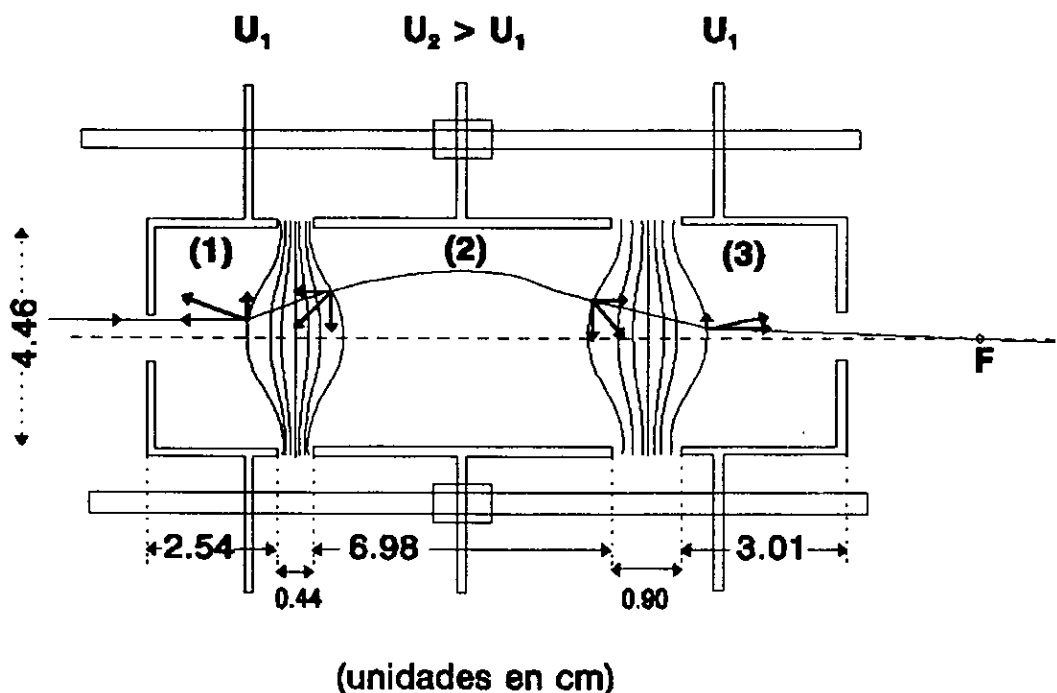


Fig. 11. Geometría de la Lentes Einzel

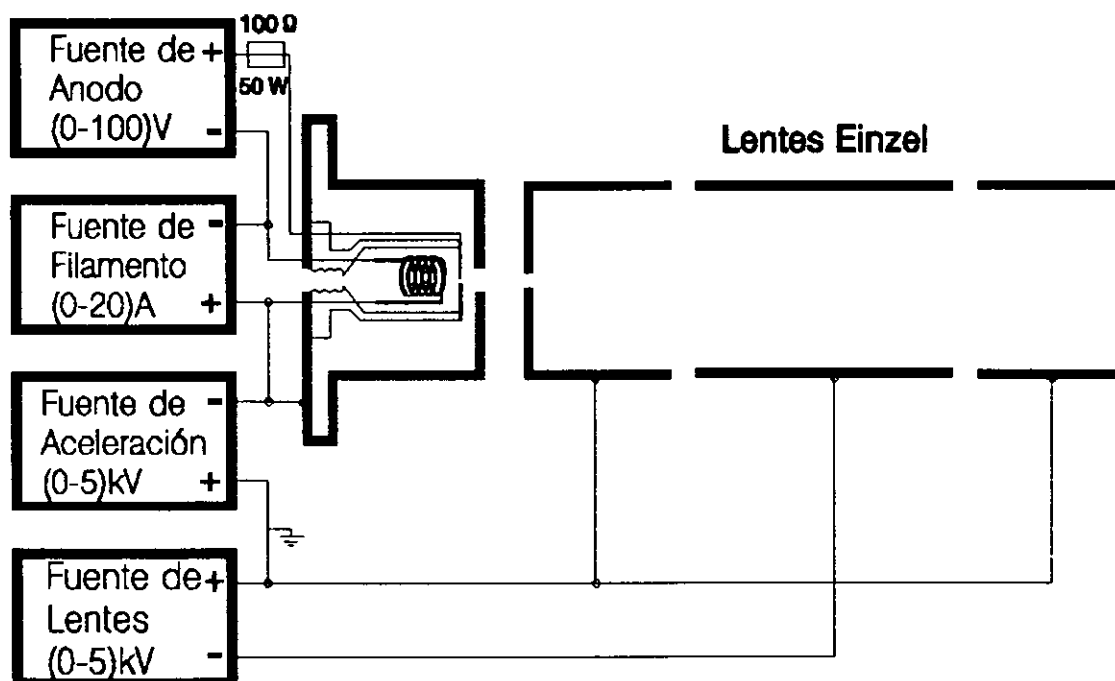


Fig. 12. Electrónica de las lentes Einzel

En seguida se hace pasar el haz a través de un Filtro de Velocidades, en el que se seleccionan los iones con los cuales se desea trabajar. A este filtro se le conoce como "Filtro de Wien" [53], y es un selector de velocidades.

Este selector de velocidades está constituido por un imán (el cual proporciona un campo magnético) y un juego de placas deflectoras electrostáticas (las cuales proporcionan un campo eléctrico al aplicarles una diferencia de potencial). La manera en que funciona es la siguiente: se aplica un campo eléctrico y uno magnético perpendiculares entre sí y perpendiculares a la dirección

del haz incidente. Cuando el haz de partículas cargadas pasa a través del filtro de velocidades con una velocidad V_0 , éste se desvía por el campo electrostático en una dirección y por el campo magnético en otra, de acuerdo a la ley de Lorentz. La magnitud de ésta fuerza se calcula de la siguiente manera

Fuerza electrostática

$$F_E = e E \tag{32}$$

Fuerza magnética

$$F_M = eV_0 B \sin\theta \tag{33}$$

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

Cuando las dos fuerzas son iguales, 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 . La velocidad V_0 de los iones que pasan sin sufrir ninguna desviación son aquellos que cumplen la relación

$$V_0 = \frac{E}{B} \tag{34}$$

Un ion con velocidad V_0 y masa M_0 que se mueve a través del filtro como se muestra en la figura 13, no será deflecionado si $V_0 e B = eE$, es decir

$$B \sqrt{\frac{2V}{M_0}} = E \quad (35)$$

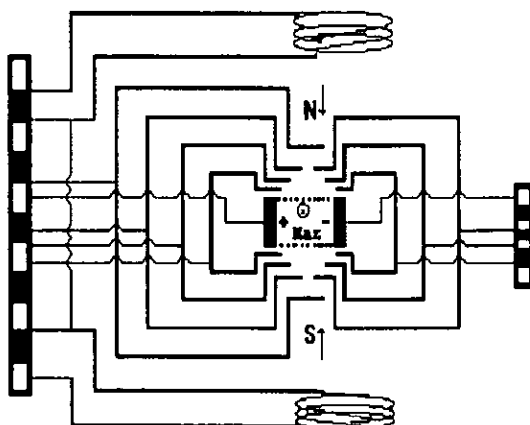


Fig. 13. Filtro de Wien

Las fuerzas magnéticas y eléctricas de los campos cruzados que actúan en 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

$$\frac{M_x V_x^2}{R} = e V_x B - e E \quad (36)$$

$$= e B V_o \left[\sqrt{\frac{M_o}{M_x}} - 1 \right] \quad (37)$$

De esta ecuación se sigue que los iones de masa M_x se deflektan en una trayectoria circular de radio

$$R = 2 \frac{V}{E \left[\sqrt{\frac{M_o}{M_x}} - 1 \right]} \quad (38)$$

El esquema de la figura 14 ilustra cómo son separados los iones con masa M_x de la masa M_o , que pasa sin ser deflektada.

Puesto que el ángulo total de arco atravesado por el haz deflektado que entra en O y sale en Q es el mismo que el ángulo de deflexión ϕ , entonces para ángulos pequeños se tiene de la figura que

$$\tan\phi = \text{sen}\phi \approx \phi \quad (39)$$

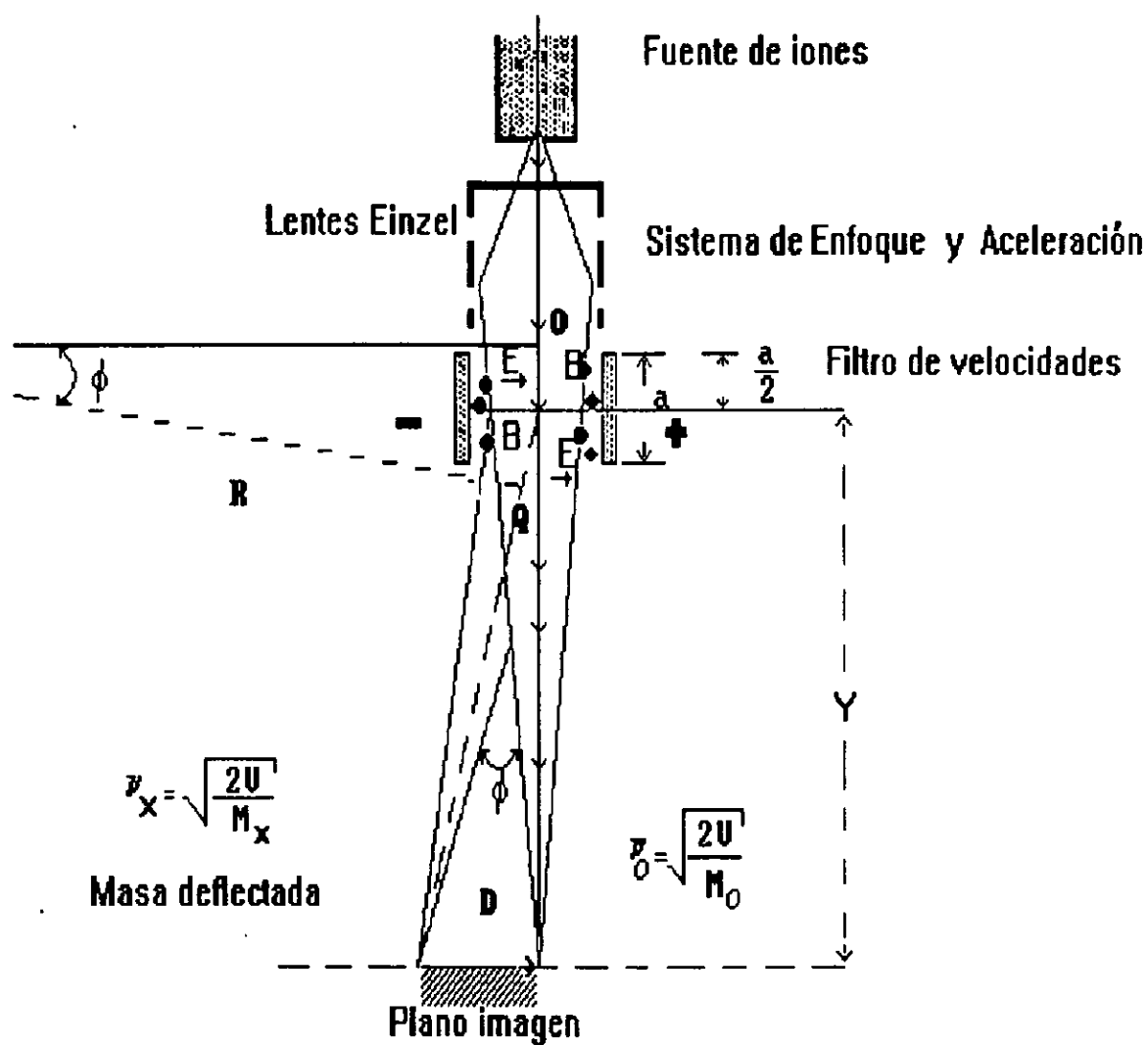


Fig. 14. Separador de iones

Por lo tanto

$$\frac{D}{Y} = \frac{a}{R} \quad (40)$$

$$D = Y \frac{a}{R} \quad (41)$$

Entonces, sustituyendo en la ecuación (38) se obtiene

$$D = Y \frac{a E \left[\sqrt{\frac{M_0}{M_x}} - 1 \right]}{2V} \quad (42)$$

Donde a es la longitud del filtro de velocidades y Y la distancia de la imagen al punto P.

La dispersión D estará dada en centímetros si a y Y lo están, V en Volts, E en Volt/cm., y M_0 y M_x en unidades de masa.

Recordemos que la ecuación (35) expresa la condición para que no haya deflexión de la masa elegida, se obtiene la siguiente ecuación

$$M_0 = 2 V \left[\frac{B}{E} \right]^2 \quad (43)$$

Como el campo magnético de una bobina está dado por

$$B = k I \quad (44)$$

donde I es la corriente de la bobina y k es una constante que depende del número de vueltas, la constante de permeabilidad μ_0 y las características geométricas de la bobina, entonces

$$\frac{\sqrt{2V} k I}{E} = \sqrt{M_0} \quad (45)$$

o bien, si se mantiene fijo el campo eléctrico E

$$a = \frac{E}{k \sqrt{2V}} = cte \quad (46)$$

Por lo que

$$I = a \sqrt{M_0} \quad (47)$$

y variando el campo magnético B mediante la corriente I se obtiene [54]

$$I_n = a \sqrt{M_n} \quad (48)$$

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 cuentan en una placa de cobre colocada a la salida del filtro de velocidades, la cual está conectada a un picoamperímetro, que mide la intensidad de la corriente del haz.

Se ha descrito la manera como se produce, enfoca, acelera y selecciona el haz de iones H_3^+ . Todo este sistema 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 podrían ser detectados dando como resultado una medida incorrecta de la corriente del ion escogido.

Debido a esto, se hace necesario corregir la dirección del

haz. Esto se logra a través de un juego de placas cilíndricas, colocadas paralelamente las cuales se encuentran justamente al final del filtro de velocidades. Con éstas se corrige la dirección del haz aplicando un potencial de aproximadamente 150 volts por cada kilovolt de energía de aceleración del haz de iones.

Luego, el haz pasa a través de una serie de colimadores los cuales se encuentran a lo largo del acelerador de partículas. Están situados en la entrada y salida de la cámara de neutralización, además en la cámara de reacción y dos más en la entrada y salida de la celda de reacción.

Una vez corregida la dirección, el haz pasa por la celda de neutralización. Esta componente del acelerador únicamente se usa cuando se desea trabajar con especies neutras. 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 para gases es un tubo cilíndrico de acero inoxidable, cuyas dimensiones interiores son de 2.54 cm de diámetro y 2.54 cm, de longitud. La celda de reacción tiene dos colimadores, con bordes de navaja, uno a la entrada y otro a la salida con diámetros de 1 y 4 mm respectivamente. En la figura 15 se presenta un esquema de este elemento. Esta celda tiene como soporte un tubo de acero inoxidable de 3 mm de diámetro interior que conduce el gas (Kr) hacia el interior de 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.

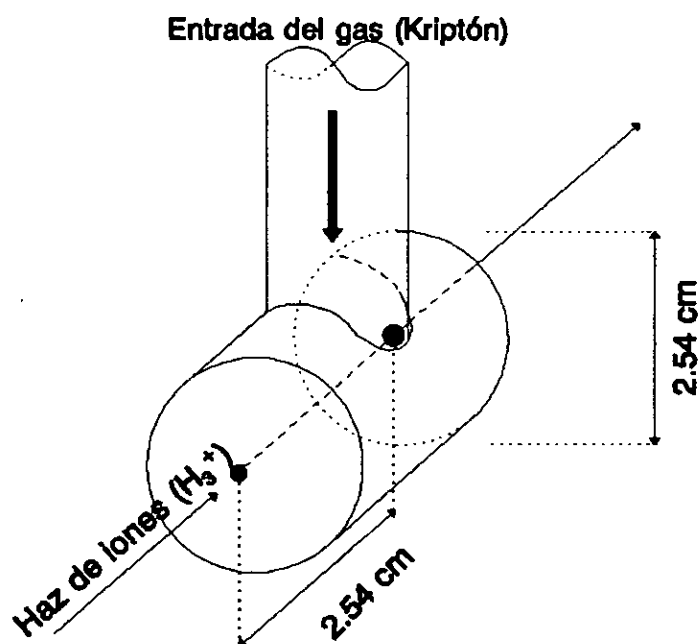


Fig. 15. Celda de reacción

En la celda de reacción se encuentra el gas blanco, en este caso Kriptón, el cual se admite a la celda a una presión de 4×10^{-4} mmHg, 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 de kriptón; estas condiciones se conocen como régimen de colisión simple [55].

La cantidad de partículas que inciden en el blanco es muy importante, ya que de este número depende la cantidad de partículas que se verán involucradas en el proceso físico. Esta cantidad nos sirve para determinar qué fracción de partículas se obtienen de los distintos procesos que ocurren en la celda de reacción. Esto lleva a que es necesario contar con un sistema de detección de partículas.

En este trabajo el sistema de detección está formado por una caja de Faraday y una cámara de detección, siendo éste la última componente del acelerador. 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.

Cuando se está realizando el experimento, es importante tener una corriente del haz lo más intenso posible; el aparato que se emplea para medir la corriente de partículas que se está haciendo incidir en el blanco es la caja de Faraday [56], cuyo esquema se muestra en la figura 16. La caja es contráctil, es decir, se puede mover hacia dentro y hacia afuera respecto al eje del acelerador.

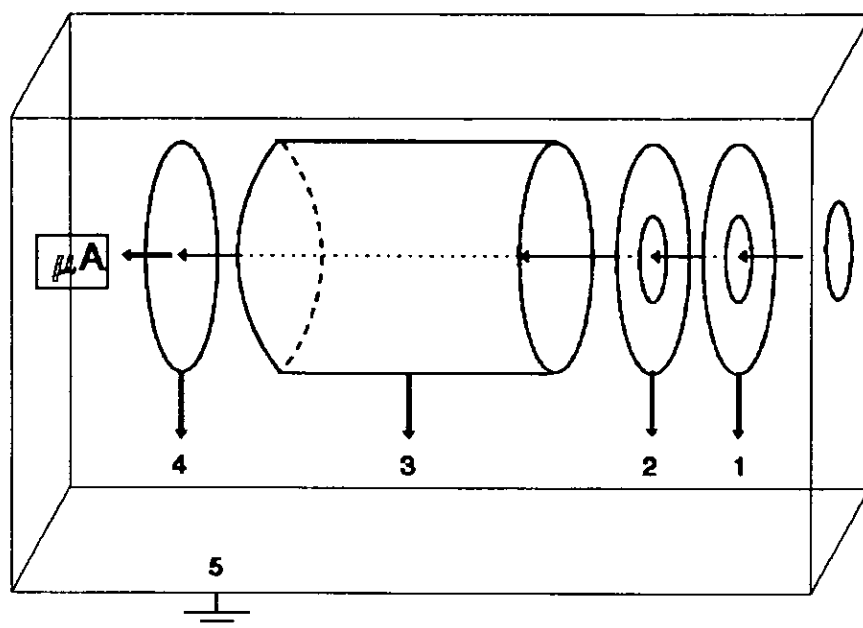


Fig. 16. Caja de Faraday

Como se observa en la figura 16, la caja de Faraday está construída por 4 electrodos (de cobre) y una caja protectora. Los electrodos tienen las siguientes funciones.

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

El electrodo núm. 2; tiene como función evitar que salgan los electrones secundarios producidos dentro de la caja de Faraday; se encuentra a un potencial negativo V_2 .

El electrodo núm. 3; es un electrodo cilíndrico al que se le aplica un potencial negativo a fin de regresar a la placa colectora a los electrones que salen de la misma.

El electrodo núm. 4; es la placa colectora que se encuentra

conectada a un electrómetro, con el que se mide la corriente de partículas que están incidiendo en el blanco.

La caja protectora (5); sirve para aislar a las cuatro partes mencionadas de partículas cargadas existentes en el gas residual; está conectada a tierra.

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

$$\frac{N_i}{t} = \frac{I_0}{e} \quad (49)$$

Siendo I_0 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, siendo aquella del orden de 10^{-10} Amp. Esta corriente se mide antes de admitir el gas de kriptón a la celda de reacción; una vez medida la corriente se admite el gas en la celda de reacción llevándose así el proceso físico que se desea observar. Como las reacciones ocurren a parámetros de impacto relativamente grandes, la dirección y la 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 separan en un analizador parabólico [57], el cual consiste de dos placas conductoras

paralelas que están a una distancia determinada, con un cierto potencial entre ellas. El analizador fundamentalmente separa las partículas cargadas del haz dependiendo de la energía incidente y del estado de carga de las partículas. Estas serán dirigidas a un detector situado al lado opuesto, pasando las partículas neutras hacia un detector ubicado en la dirección del haz, como se muestra en la figura 17.

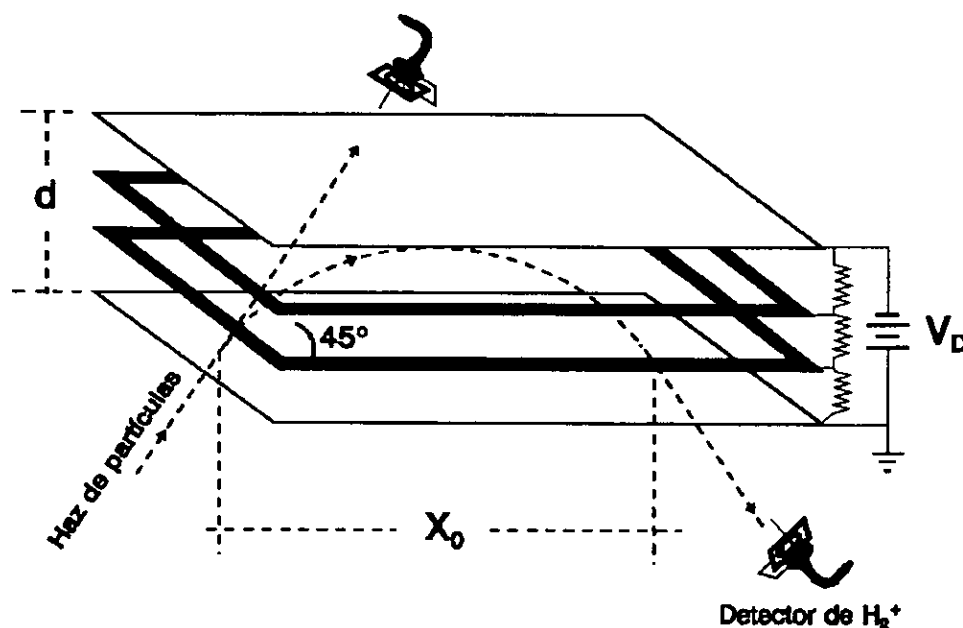


Fig. 17. Analizador Parabólico

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

aceleración de las partículas.

La relación entre el voltaje aplicado a las placas V_a y el voltaje de aceleración V_0 está dado por

$$V_D = (0.6) V_0 \quad (50)$$

Esta relación fue determinada experimentalmente y calibrada previamente.

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 M Ω .

Las partículas resultantes de las colisiones se detectan con la última componente del sistema de detección que es el multiplicador de partículas ó channeltron (CEM); éste detecta los iones H_2^+ deflectados en el analizador.

Los CEM [58] 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 contruidos de un vidrio especial de plomo con silicio. Cuando es procesado apropiadamente, este vidrio exhibe las propiedades de conductividad eléctrica y emisión secundaria. Estas superficies de vidrio soportan repeticiones cíclicas entre vacío y atmósfera sin que su comportamiento de conductor se vea afectado.

El funcionamiento de los CEM es el siguiente. Cuando un ion incide en la cara de entrada se producen típicamente de 2 a 3

electrones secundarios. La emisión secundaria se lleva a cabo dentro de los primeros 200 Å de la superficie. 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, (figura 18) hasta que a la salida emerge un pulso de 10^7 a 10^8 electrones. Para la detección de iones positivos la entrada se pone a un voltaje negativo de 1200 a 3000 volts; la salida está a tierra. La superficie interior del CEM se encuentra una capa conductiva de varios cientos de miles de angstroms de espesor.

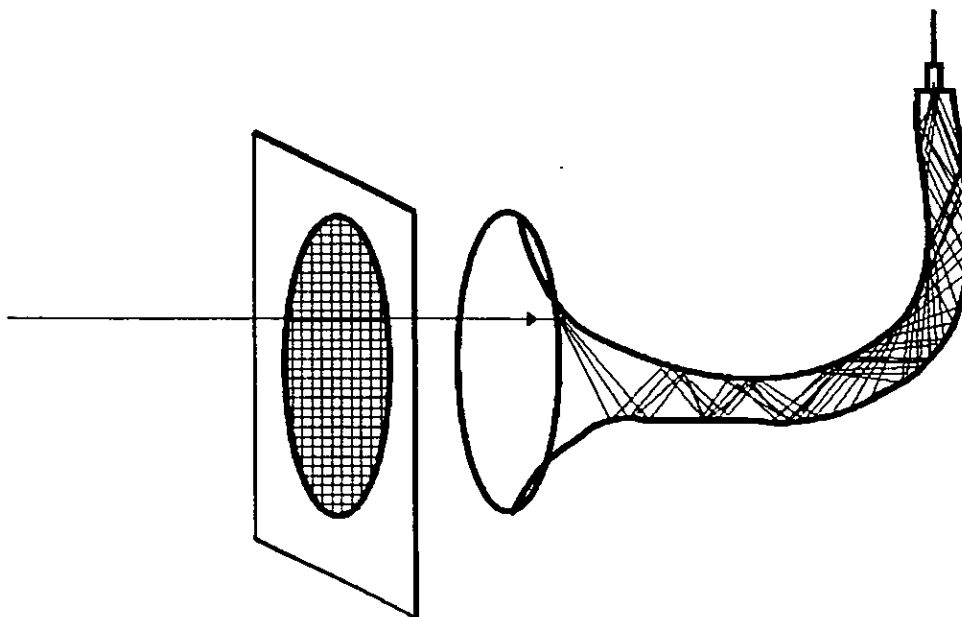


Fig. 18. Channeltron

De esta manera un sólo ion de H_2^+ que arranca al menos un electrón de la entrada del Channeltron, genera una cascada de

electrones en la salida del mismo. La rejilla que se muestra en la figura 18, sirve para repeler las partículas residuales que se forman dentro el sistema de detección.

Sistema de vacío

Cuando se realizan experimentos en física atómica y molecular es muy importante contar con un buen sistema de vacío, debido a que se debe de garantizar que las partículas que se producen en la fuente de iones conserven sus propiedades iniciales.

En este experimento se alcanza un vacío del orden de 10^{-7} torr, con la ayuda de un sistema que consta de: tres bombas mecánicas, una bomba difusora y tres bombas turbomoleculares.

La figura 19 muestra el esquema de las bombas mecánicas que se utilizaron en el experimento. Su función es la de desalojar los gases originados en el sistema por medio de un rotor, cuyo eje se encuentra sumergido en aceite lubricante. Con este tipo de bombas se logran alcanzar vacíos del orden de 10^{-2} y 10^{-3} torr [59]. Otra función importante de las bombas mecánicas es la de apoyo a otras bombas difusoras ó turbomoleculares, ya que éstas funcionan óptimamente cuando la diferencia de presiones entre la entrada y salida no es muy grande del orden precisamente de 10^{-2} y 10^{-3} torr.

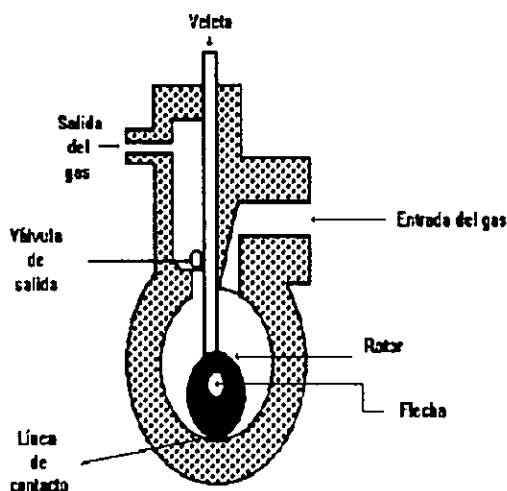


Fig. 19. Bomba Mecánica

La bomba difusora, cuyo esquema se muestra en la figura 20, no tiene partes móviles. El gas que se encuentra en el sistema se extrae por medio del flujo de vapores de aceite provocado al ser calentado éste por medio de una resistencia situada en la parte inferior de la bomba. Dichos flujos se mueven a alta velocidad y son muy densos. Los vapores de aceite son recuperados al condensarse en las paredes de la bomba, en la que se encuentra un serpentín donde circula agua fría recirculada el cual refrigera al vapor de aceite. El aceite empleado en la bomba difusora es Corning 750.

El intervalo óptimo de funcionamiento de la bomba difusora es de 10^{-4} a 10^{-6} torr. Un problema de estas bombas es que no son

"limpias", es decir, si los vapores de aceite no llegaran a ser enfriados, éstos entrarían dentro del tubo del acelerador provocando que se contamine el sistema.

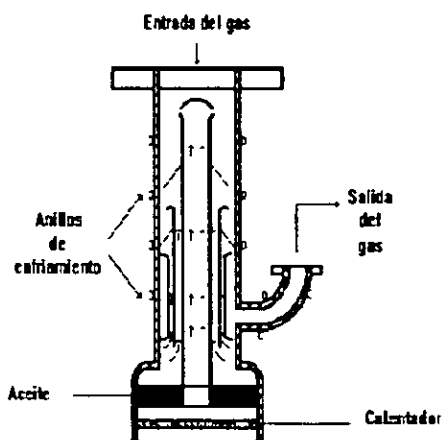


Fig. 20. Bomba Difusora

La siguiente bomba que se utilizó en el sistema experimental es la bomba turbomolecular, cuyo funcionamiento es parecido al de una turbina. Cuenta 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 [60], 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. El intervalo de operación de la bomba está entre 10^{-6} y 10^{-8} torr.

Existen dos tipos de bombas turbomoleculares, las longitudinales y las transversales. La diferencia entre ellas está dada por la colocación de la aspas dentro de la bomba. En las siguientes figuras 21 y 22 se muestran los esquemas de las bombas turbomoleculares.

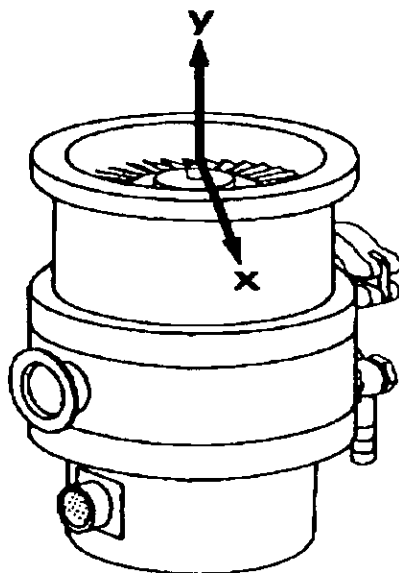
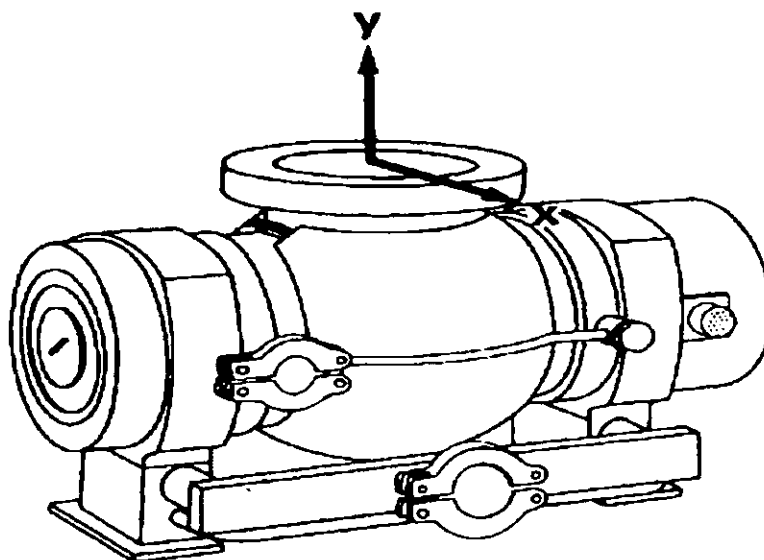


Fig. 21. Bomba Turbomolecular longitudinal



**Fig. 22. Bomba Turbomolecular
Transversal**

II.2 DISTRIBUCIONES ANGULARES

Se desea conocer el número de partículas que son desviadas, así como los procesos que están involucrados en la interacción entre el ion H_3^+ y Kriptón en un intervalo de energía de 1.0 a 5.0 keV. Por tal motivo, en este experimento se midieron distribuciones angulares absolutas. 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 del aparato, en incrementos de 0.1° .

El equipo está automatizado de manera que el sistema de detección permanece un determinado tiempo en cada posición (~ 20 pasos, del motor de pasos). En este tiempo los Channeltrones cuentan las partículas deflectadas a un cierto ángulo; los timers son los responsables de controlar esta variable del experimento.

Todo el acelerador se encuentra controlado por medio de una computadora PC, con la que se controlan todas las variables físicas del experimento y también registra los datos obtenidos.

II.3 DISTRIBUCIONES DE ENERGÍA

Para el estudio de las distribuciones de energía del fragmento H_2^+ , fué necesario realizar algunos cambios al analizador de la figura 17, ya que en el presente caso, además de separar los productos cargados, se requiere analizar la energía de los fragmentos cargados.

En este experimento juega un papel importante la resolución de energía del analizador, la que depende de la geometría del mismo, esto es

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\Delta x_1 + \Delta x_2}{x_0}$$

donde Δx_1 y Δx_2 son las dimensiones de los colimadores de entrada y salida, que en este caso fueron 0.36 mm a la entrada y a la salida una ranura de 0.01 mm de ancho por 1 cm de largo; x_0 es la separación entre ellos.

Experimentalmente, la resolución del analizador se encuentra a partir de las distribuciones de energía del H^+ a distintas energías.

Para este analizador la resolución encontrada fue de $\Delta V_D/V_D = \Delta E/E = 2.7 \times 10^{-3}$.

Otra parte fundamental, en el estudio de los espectros de energía es la calibración del analizador de partículas, calibrarlo significa, determinar la relación que existe entre el voltaje aplicado al analizador V_D y la energía E de la partícula a ser analizada.

Con los voltajes correspondiente a los máximos de los espectros mencionados anteriormente se construye la gráfica de voltaje de analizador (V_D) en función de la energía de aceleración (E). La gráfica es una línea recta como se muestra en la figura 23, cuya pendiente proporciona la constante del analizador. Por medio de esta constante se transforma la escala horizontal, de voltaje del analizador, a energía del fragmento en el sistema de laboratorio. La relación determinada experimentalmente está dada por

$$V_D = 0.63 V_0$$

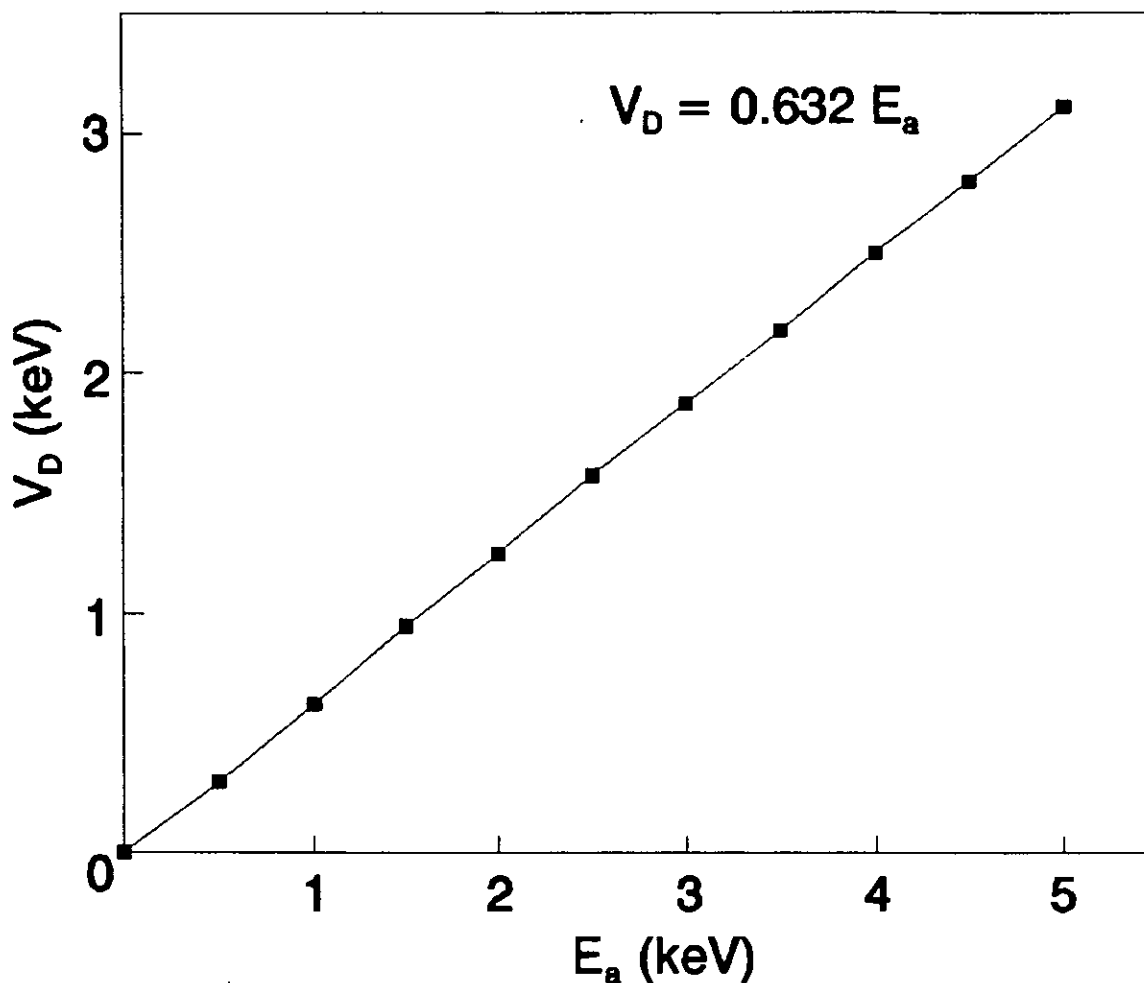


Fig. 23. Curva de calibración

Como se mencionó anteriormente, al conocer la constante del analizador, es posible saber la energía del fragmento que es analizado. En el caso de la disociación en dos cuerpos del H_3^+ , éste primero se excita por el proceso de colisión con Kr, y posteriormente se disocia. Esto significa que parte de la energía cinética se transforma en energía interna (Q) del H_3^+ ; de ésta, una

parte es la necesaria para que la disociación ocurra (E) y el exceso de ésta con respecto al umbral, se transforma en energía cinética de los fragmentos (W).

Las energías Q, E y W, no toman un sólo valor cada una, sino que en realidad se tiene una distribución, ya que la transición puede ocurrir a diferentes separaciones intermoleculares. Así, variando el voltaje del analizador y registrando el número de partículas H_2^+ en cada voltaje, se obtiene la distribución de energía.

II.4 CONCEPTO DE SECCIÓN TRANSVERSAL DIFERENCIAL Y TOTAL

Una cantidad importante en el desarrollo del experimento es la del camino libre medio, el cual define la distancia que recorrerá la partícula dentro del aparato experimental sin perder sus condiciones iniciales, esta cantidad esta dada por $L = 1/\eta\pi D^2$; la cantidad πD^2 que aparece en la expresión de camino libre medio, 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 , de la fórmula anterior se obtiene la relación existente entre esta sección transversal y el camino libre medio, donde hay η moléculas por centímetro cúbico: $L = 1/\eta\sigma$.

La noción de sección transversal diferencial es muy importante en el estudio de las colisiones, no sólo entre moléculas sino también entre corpúsculos como por ejemplo, electrones, rayos X, neutrones lentos, con moléculas (estudio de la estructura de moléculas); de neutrones y protones con núcleos atómicos, hiperones y mesones, etc. De ahí la necesidad de dar una definición general de la sección transversal diferencial.

Sea un haz de partículas A, monoenergéticas, con velocidad v_a . Si n_a es el número de estas partículas por cm^3 , la densidad de corriente del haz: $J_a = nv_a$, 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 mucho mayor

a la de una de las partículas incidentes A de tal manera que se puede despreciar el retroceso de B en cada colisión. En tales condiciones, sólo las partículas A serán desviadas después de la colisión con B, la partícula B está en reposo en el sistema de laboratorio.

Es interesante evaluar el número de partículas que son desviadas, por segundo, hacia un ángulo sólido $d\Omega$ definido por los ángulos polares θ , ϕ , figura 24, del tal forma que se puede definir

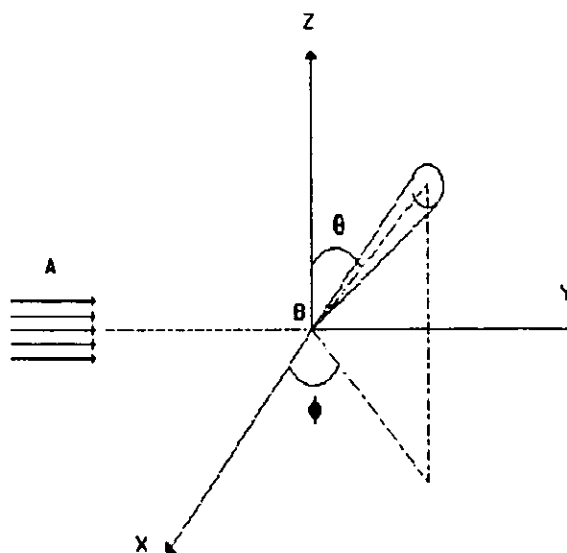


Fig. 24. Desviación de partículas

a $dN(\theta, \phi)$ como el número de partículas que por segundo dan a la dirección de su velocidad un ángulo $d\Omega$. La sección transversal diferencial $\sigma_{AB}d\Omega$ está definida por la relación

$$dN(\theta, \phi) = (J_A) \sigma_{AB}(\theta, \phi) d\Omega \quad (51)$$

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

Es posible asociar intuitivamente un área ficticia, expresada de la siguiente manera $\sigma_{AB}(\theta, \phi)d\Omega$, para cada dirección de las partículas desviadas, de tal manera 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 el 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

$$\sigma_{AB} = \int \sigma_{AB}(\theta, \phi) d\Omega = \int d\phi \int \sigma_{AB}(\theta, \phi) \sin(\theta) d\theta \quad (52)$$

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

$$N = n_B |J_A| \sigma_{AB} = n_A n_B |v_A| \sigma_{AB} \quad (53)$$

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.

II.5 CANTIDADES DIRECTAMENTE MEDIBLES Y CÁLCULO DE LAS SECCIONES DIFERENCIALES

Durante el desarrollo del experimento se pueden controlar las variables físicas, las cuales están relacionadas con el concepto de sección transversal diferencial. Esta relación 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 $N_i = I_0/e$.

2) La presión, que está implícita en el espesor del blanco (π).

Este espesor del gas en la celda de colisión (π) está dado por

$$\pi = \frac{N_A L P}{R T} \quad (54)$$

la cual está expresada 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 el blanco, cuyas unidades están dadas en cm;

T es la temperatura absoluta del gas;

N_A es el número de Avogadro y

R es la constante universal de los gases (8.31×10^7 erg / mol·°C)

Otra forma de notación del espesor (π) es

$$\pi = Q P \left[\frac{\text{átomos}}{\text{cm}^2} \right] \quad (55)$$

donde

$$Q = \frac{9.91 \times 10^{15}}{T L} \left[\frac{k \text{ átomos}}{\text{cm mol}} \right] \quad (56)$$

L y **T** son la trayectoria en la celda de colisión y la temperatura del gas respectivamente. Se observa que para una celda de dimensiones dadas y a temperatura ambiente, **Q** es una constante y π es una función de la presión solamente, esto es

$$\pi = P Q = 1.2 \times 10^{12} \left[\frac{\text{átomos}}{\text{cm}^2 \text{ mol}} \right] P \quad (57)$$

3) El número de partículas H_2^+ dispersadas a un ángulo θ que se registra en el detector, se relaciona con la intensidad del haz dispersado ($I_{\text{H}_2^+}(\theta)$) por medio de la relación

$$I_{H_2^+}(\theta) = \frac{N_{H_2^+}(\theta)}{t} \quad (58)$$

4) El valor del ángulo sólido se calculó de la siguiente relación

$$d\Omega = \left(\frac{r^2}{d^2}\right) 3.1416 \quad (59)$$

donde

d es la distancia del centro de la cámara de reacción al colimador colocado a la entrada del analizador parabólico.

r es el radio del orificio del colimador.

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

$$d\Omega = 7.85 \times 10^{-7} \text{ [steradianes]} \quad (60)$$

De las anteriores relaciones se puede obtener la sección transversal diferencial, para la producción del fragmento H_2^+ a un ángulo dado, mediante la fórmula

$$F = \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{N(\theta)}{N_i N_t d\Omega} \quad (61)$$

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 número de partículas incidentes por unidad de tiempo. (partículas/s). Como $I = q/t = N_i e$, entonces $N_i = I/e$; donde I es la corriente medida en la caja de Faraday.

N_t número de moléculas blanco por unidad de área (espesor del blanco, partículas/cm²). Esto es $N_t = p l = P/KT$, donde P es la presión en la celda de reacción (4×10^{-4} Torr) y T es la temperatura del sistema (300 °K).

$d\Omega$ ángulo sólido (steradianes). El ángulo sólido está dado por $d\Omega = (r^2/d^2) = 7.85 \times 10^{-7}$ steradianes, donde d es la distancia del centro del analizador parabólico y r el radio del orificio del colimador.

Escribiendo la ecuación (61) en términos de las cantidades directamente medibles en el experimento, se obtiene

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = K \frac{N(\theta)}{P I t_e} \quad ; \text{ con } K=2.62 \times 10^{-30} \quad (62)$$

$N(\theta)$ es el número de fragmentos de H_2^+ por unidad de ángulo sólido por segundo, detectados a un cierto ángulo θ , con respecto a la dirección del haz incidente.

La sección de dispersión total se puede obtener integrando la ecuación 62

$$\sigma = \int \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} d\Omega = 2\pi \int_0^{\theta} \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} \text{sen}(\theta) d\theta \quad (63)$$

Esta sección transversal total se calcula por integración numérica (regla de Simpson).

II.6 ERRORES EXPERIMENTALES

Es imposible que durante el desarrollo experimental se pueda tener control absoluto sobre las cantidades que son directamente medibles en el laboratorio, debido a diversos factores tales como, cambio en la corriente que alimenta a los aparatos electrónicos, precisión y uso de la electrónica.

Todo en conjunto juega un papel muy importante en el cálculo de las secciones transversales totales dando una idea de qué tan reproducible puede ser el experimento. Esta reproducibilidad está en función de los errores experimentales que dependen directamente de las cantidades físicas, como son las siguientes: corriente total de iones H_3^+ (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, todos estos errores se suman y con ello se obtiene la incertidumbre asociada a este experimento.

Las incertidumbres que se tienen son:

a) **Corriente total de iones H_3^+ (I_1):** Esta cantidad no permanece constante, debido a los cambios que se presentan en la corriente durante el tiempo en que se realizan las distribuciones angulares y de energía. 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, la corriente medida es del orden de 10^{-10} amp.

b) **Presión del gas (P):** La presión que se mide en la celda de reacción es de 4×10^{-4} Torr, y no varía mientras está corriendo el experimento, por lo que la incertidumbre porcentual de acuerdo al fabricante es del orden del 0.1% [61].

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

d) **Longitud efectiva (ℓ):** El error relativo asociado a la longitud efectiva de la celda de reacción es del 3.8%.

e) **Tiempo (t):** El error relativo asociado a esta variable del experimento está dada por los medidores del tiempo [62] (Timers), y es del 0.1%.

f) **Número de partículas (N):** El error relativo asociado al número de partículas detectadas en el multiplicador de electrones (CEM) está dado por

$$\Delta N = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (64)$$

Para $N > 16$ esta cantidad se hace despreciable, con respecto a la suma de los errores relativos debidos a las demás variables asociadas al experimento.

El error porcentual de la sección transversal diferencial está dada por

$$100\% \frac{d\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)}{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)} = \left(\frac{dI_A}{I_A} + \frac{dI_i}{I_i} + \frac{dt}{t} + \frac{dP}{P} + \frac{d\ell}{\ell}\right) 100\% \quad (65)$$

Al sustituir los porcentajes dados en los incisos anteriores en la ecuación anterior, encontramos que el error porcentual correspondiente a las secciones diferenciales es de 15%.

CAPÍTULO III

III.1 Resultados

El proceso de disociación inducida por colisión (CID) en diferentes sistemas ha sido estudiado exhaustivamente, tanto por teóricos como por experimentales, quienes han tratado de explicar su comportamiento logrando hasta este momento resolver algunos problemas en áreas como la astrofísica y la química.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos para la formación del ion H_2^+ a partir de la interacción del ion H_3^+ en Kriptón dentro de un intervalo de energía de 1.0 a 5.0 keV. Las técnicas de medición empleadas en este trabajo son las distribuciones angulares y de energía, las cuales son de las más importantes en experimentos de física atómica y molecular, debido a la gran versatilidad que éstas presentan en el análisis de sus resultados. El hecho de poder contar con teorías que expliquen estos fenómenos atómicos y moleculares, además de aparatos con los que se puedan realizar experimentos, y de alguna manera poder establecer una relación entre teoría y experimento, da como resultado avances importantes en el conocimiento del mundo que nos rodea.

La teoría atómica dice que, cuando un sistema atómico o molecular se ve afectado por agentes externos, éste cambia sus propiedades iniciales; por ejemplo, se excitan, capturan o pierden un electrón. De esta forma cuando un ion molecular H_3^+ choca con un blanco de Kriptón, afecta sus propiedades iniciales de diferentes formas. Si por ejemplo, el ion molecular H_3^+ se excita y se disocia,

puede producir las partículas H_2^+ y H , que es el tema de estudio del presente trabajo.

Los resultados obtenidos en este trabajo se presentan a continuación.

III.2 Distribuciones angulares y totales

Los fragmentos H_2^+ resultantes de la interacción entre el ion molecular H_3^+ y kriptón fueron medidos utilizando la técnica de distribuciones angulares, la cual provee de información acerca de los procesos que están involucrados en la interacción, así como también de la dependencia en energía de colisión del proceso. En este trabajo las distribuciones angulares se midieron en un intervalo angular de $\pm 5^\circ$ respecto al eje del acelerador.

Los resultados de las distribuciones angulares del fragmento H_2^+ a diferentes energías se muestran en la figura 25; las distribuciones angulares presentan simetría respecto a un máximo claramente definido en 0° . Este comportamiento se pudo comprobar, ya que se midió a ambos lados de la distribución angular aunque la figura 25 muestra únicamente un lado de la distribución.

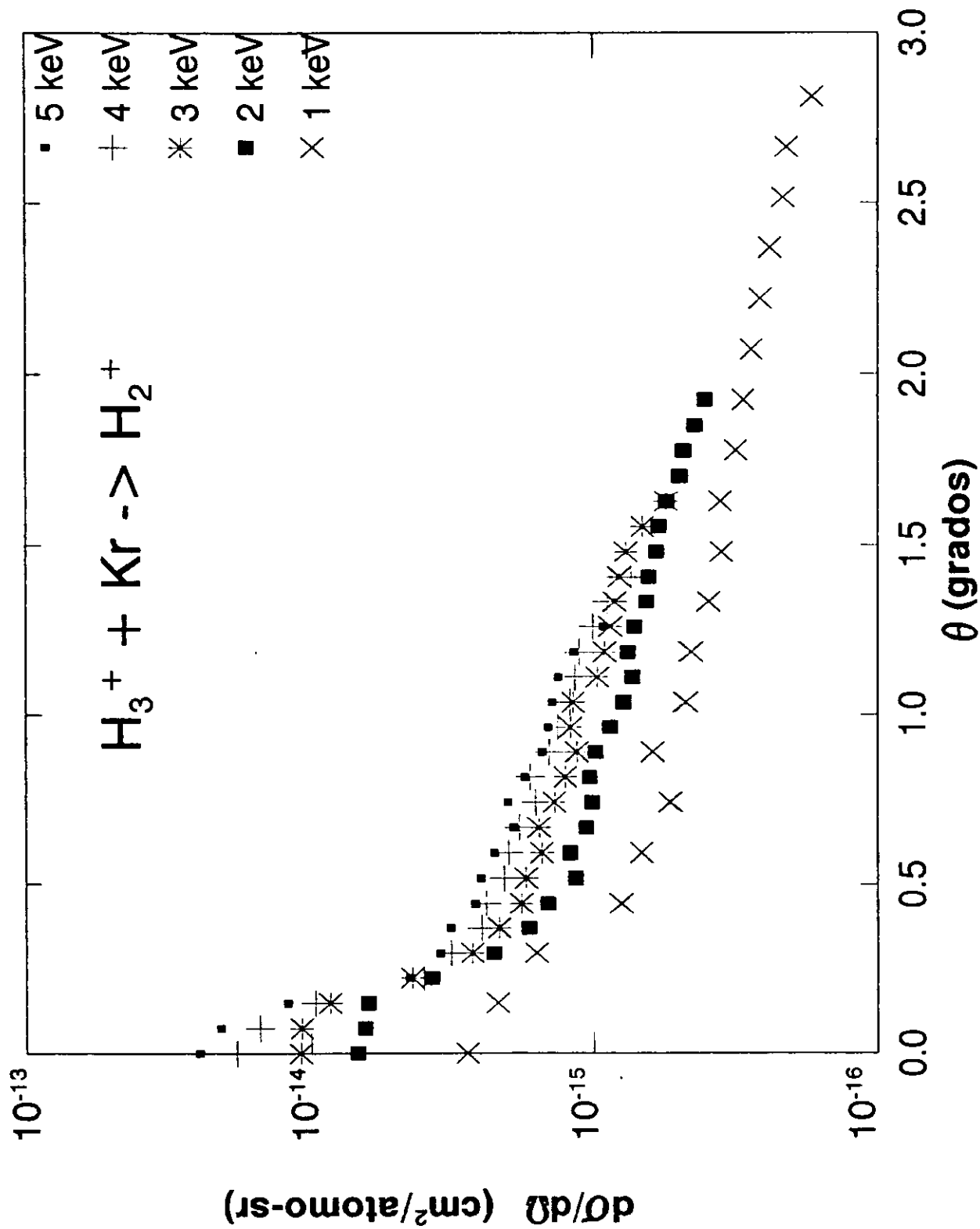


Fig. 25. Secciones Transversales Diferenciales

El máximo en las distribuciones angulares a cero grados indica que la máxima producción del ion H_2^+ se lleva a cabo predominantemente a un ángulo cero de dispersión. A medida que el ángulo de dispersión aumenta, la intensidad disminuye en forma suave, observándose algunas estructuras bien definidas en las distribuciones angulares conforme la energía de colisión disminuye; éstas se hacen menos pronunciadas conforme la energía de colisión aumenta. También es importante mencionar que las secciones transversales diferenciales son absolutas.

Tratando de interpretar los resultados, se analizaron los datos obtenidos mediante el uso de variables reducidas discutidas en el capítulo I. Estas variables se introdujeron mediante una ley de escalamiento, la cual a su vez está en función de los parámetros directamente medibles en el laboratorio; esto es

$$\left(\frac{M_2}{M_1} \frac{1}{E_i} \right) \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = f_{ab} \left(\frac{M_1}{M_2} E_i \theta^2 \right) = f_{ab}(W)$$

donde M_1 y M_2 son las masas de los fragmentos H_2^+ y H respectivamente, E_i es la energía de incidencia, $d\sigma/d\Omega$ es la sección diferencial transversal, θ^2 es cuadrado del ángulo de dispersión.

Para todas las energías, los datos experimentales caen en una curva universal, determinando con ello, que el proceso involucrado

en la colisión es independiente de la energía del ion incidente, y que la excitación electrónica se produce a algunos estados repulsivos. Los resultados obtenidos de este análisis se muestran en la figura 26, además en la misma figura donde se puede observar tres estructuras bien definidas situadas entre 1.0 - 2.0 eV, 2.5 - 3.5 eV y 5.0 - 6.0 eV, las cuales se señalan por flechas en la figura 26.

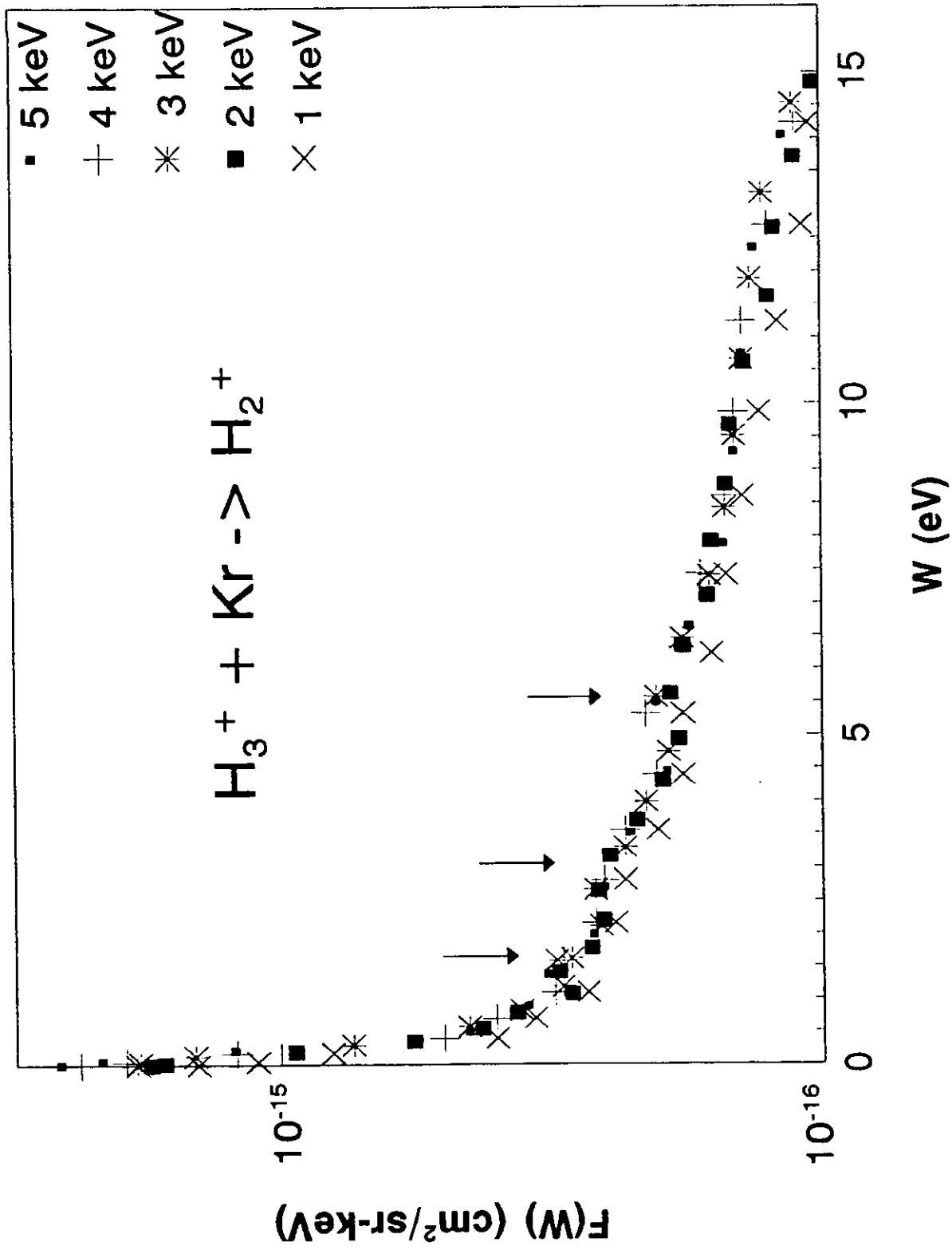


Fig. 26. Variables reducidas

Las estructuras que aparecen en las distribuciones angulares se deben a la existencia de diferentes canales en el proceso de disociación. Las estructuras que aparecen en las distribuciones angulares se pueden explicar, considerando la relación entre la diferencial del ángulo sólido en el sistema centro de masa y el sistema del laboratorio, la cual está dada por la siguiente ecuación, explicada en el capítulo I

$$d\Omega_{cm} = \frac{E_i}{W} \frac{d\Omega_{lab}}{\left(1 - \frac{M_1 E_i \theta^2}{M_2 W}\right)}$$

donde W es la energía de disociación, E_i es la energía del ion incidente, M_1 y M_2 son las masas de los fragmentos H_2^+ y H .

Un máximo en la distribución angular puede interpretarse como debido a una singularidad en la transformación. Haciendo uso de la ecuación anterior la energía de disociación puede determinarse a partir de la localización del máximo cuando

$$W = \frac{M_1}{M_2} E_i \theta^2$$

Los valores para la energía de disociación observados para las estructuras están entre 1.0 - 2.0 eV, 2.5 - 3.5 eV y 5.0 - 6.0 eV

respectivamente.

La sección transversal total absoluta se obtuvo mediante la integración numérica de la sección transversal diferencial de acuerdo a la siguiente ecuación

$$\sigma = 2\pi \int_0^\theta \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} \text{sen}(\theta) d(\theta)$$

Los resultados obtenidos para la sección transversal total absoluta se muestran en la figura 27, junto con los resultados experimentales que se emplean He y H₂ como blanco. Las secciones transversales totales absolutas para el caso de helio [50] como blanco fueron obtenidas realizando una integración numérica. Se reportan sólo las distribuciones angulares, las cuales fueron medidas en el mismo intervalo de energía de colisión del presente trabajo. Para el caso en que se empleó H₂ [63] como blanco, se observa que el comportamiento cualitativo difiere de los resultados reportados para los casos del He y Kr como blanco, pero, la magnitud de la sección transversal total es del mismo orden de magnitud que la reportada para el caso del He [50].

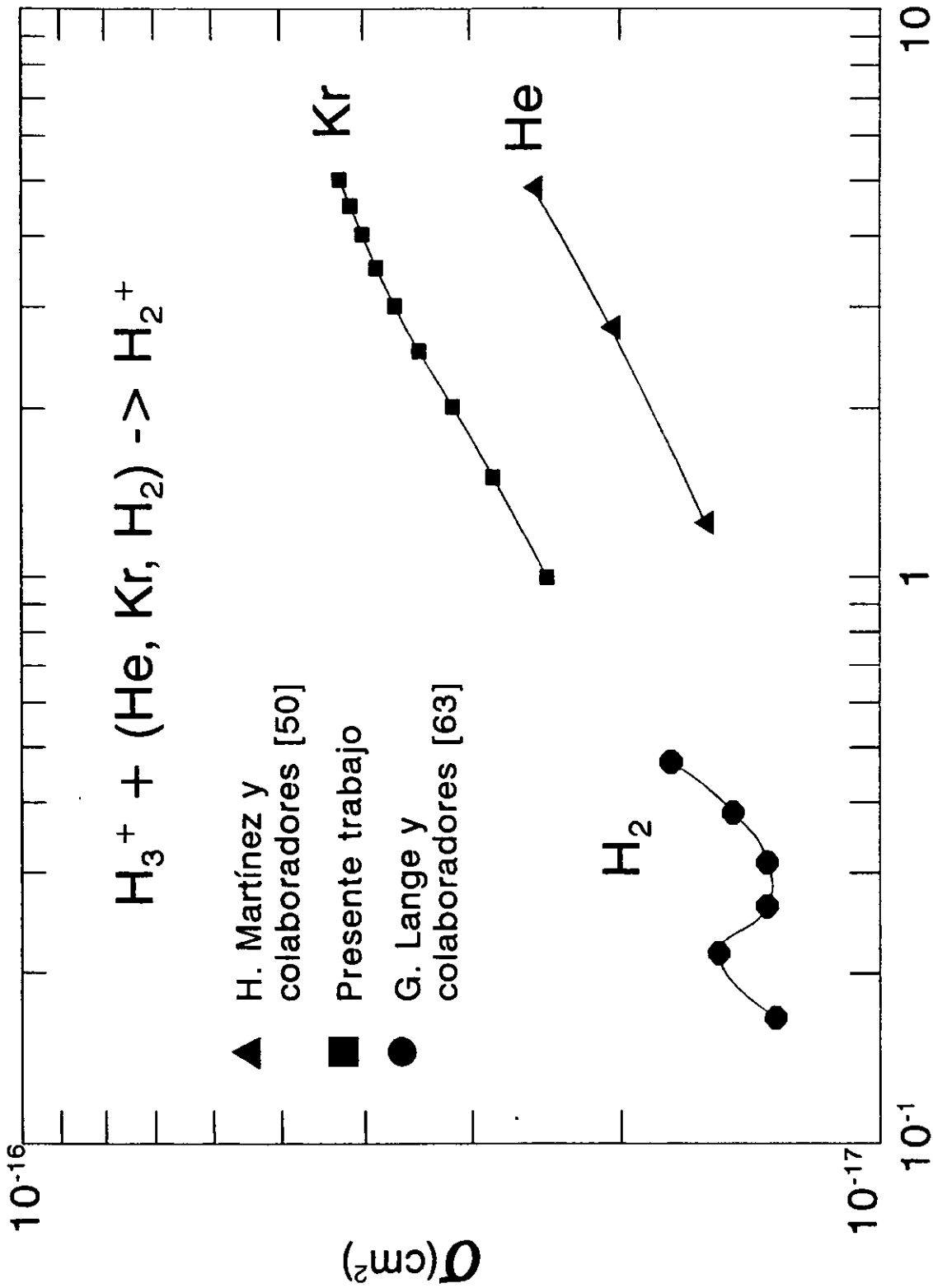


Fig. 27. Secciones Transversales Totales

La tabla 4 muestra los resultados de la secciones transversales totales para la producción del H_2^+ .

Energía (keV)	$H_3^+ + He \rightarrow H_2^+$ σ (cm ²)	$H_3^+ + H_2 \rightarrow H_2^+$ σ (cm ²)	$H_3^+ + Kr \rightarrow H_2^+$ σ (cm ²)
.167		1.32×10^{-17}	
.217		1.54×10^{-17}	
.263		1.35×10^{-17}	
.313		1.35×10^{-17}	
.383		1.48×10^{-17}	
.471		1.75×10^{-17}	
1.0			3.24×10^{-18}
1.25	1.67×10^{-17}		
1.5			3.28×10^{-18}
2.0			3.34×10^{-18}
2.5			3.44×10^{-18}
2.75	2.05×10^{-17}		
3.0			3.67×10^{-18}
3.5			3.86×10^{-18}
4.0			4.01×10^{-18}
4.5			4.14×10^{-18}
4.83	2.53×10^{-17}		
5.0			4.26×10^{-18}

Tabla 4

Se puede apreciar de la figura 27 que, en el caso de Helio como blanco, la sección transversal total muestra la misma tendencia cualitativa que cuando se empleó el gas de Kriptón, pero con un factor de 1.65 más bajo.

Este hecho indica que la probabilidad de que se produzca el ion H_2^+ cuando se emplea Helio como blanco es menor que cuando se emplea Kriptón, en el intervalo de energía del presente trabajo.

III.3 Distribuciones de Energía

Cuando una partícula colisiona contra otra, como consecuencia de esta interacción ambas partículas cambian las propiedades que tenían antes de la colisión. Los principios de conservación de momento y de energía ayudan a explicar que pasa con el momento que la partícula incidente le transmite a la otra, así como también qué le ocurre a la energía del sistema antes y después del choque. Goh [43] justifica el hecho de que es despreciable el momento que le transmite la partícula incidente al blanco, dentro del intervalo de energía de colisión del orden de keV; en cuanto a la energía de excitación que el proyectil adquiere de la energía de colisión ésta se transforma en energía interna del sistema sobre el límite de disociación. Una parte de esta energía se transforma en energía translacional de los fragmentos (W) y otra parte en pérdida de energía interna del sistema (E). Estas energías se reflejan en las distribuciones de energía, las cuales, normalmente presentan estructuras a ambos lados del máximo central pudiéndose identificar

estas estructuras como procesos importantes en la disociación.

Como parte de los objetivos de este trabajo se planteó la necesidad de conocer a qué estados electrónicos excitados pertenecían estas estructuras. Para cumplir este objetivo, se utilizó la técnica de distribuciones de energía para el estudio de la reacción $H_3^+ + Kr$ y cuyo fragmento detectado fue el ion H_2^+ .

Las distribuciones de energía medidas en el sistema de referencia de laboratorio (LF) para la producción del fragmento H_2^+ producidos por la disociación molecular del ion H_3^+ al incidir en Kriptón a un ángulo de incidencia de cero grados ($\theta=0^\circ$) y a energías de colisión de 2.0 y 4.0 keV, se muestran en las figuras 28 y 29 respectivamente.

Como se puede observar de estas figuras, las distribuciones de energía muestran una cierta simetría respecto al pico principal. Para comprobar que esta simetría se mostraba siempre en las distribuciones de energía del fragmento medido, el experimento se llevo a cabo cuando menos unas cinco veces para cada energía de aceleración durante un período de varios meses. Se comprobó que la disociación inducida por colisión siempre mostraba la misma característica.

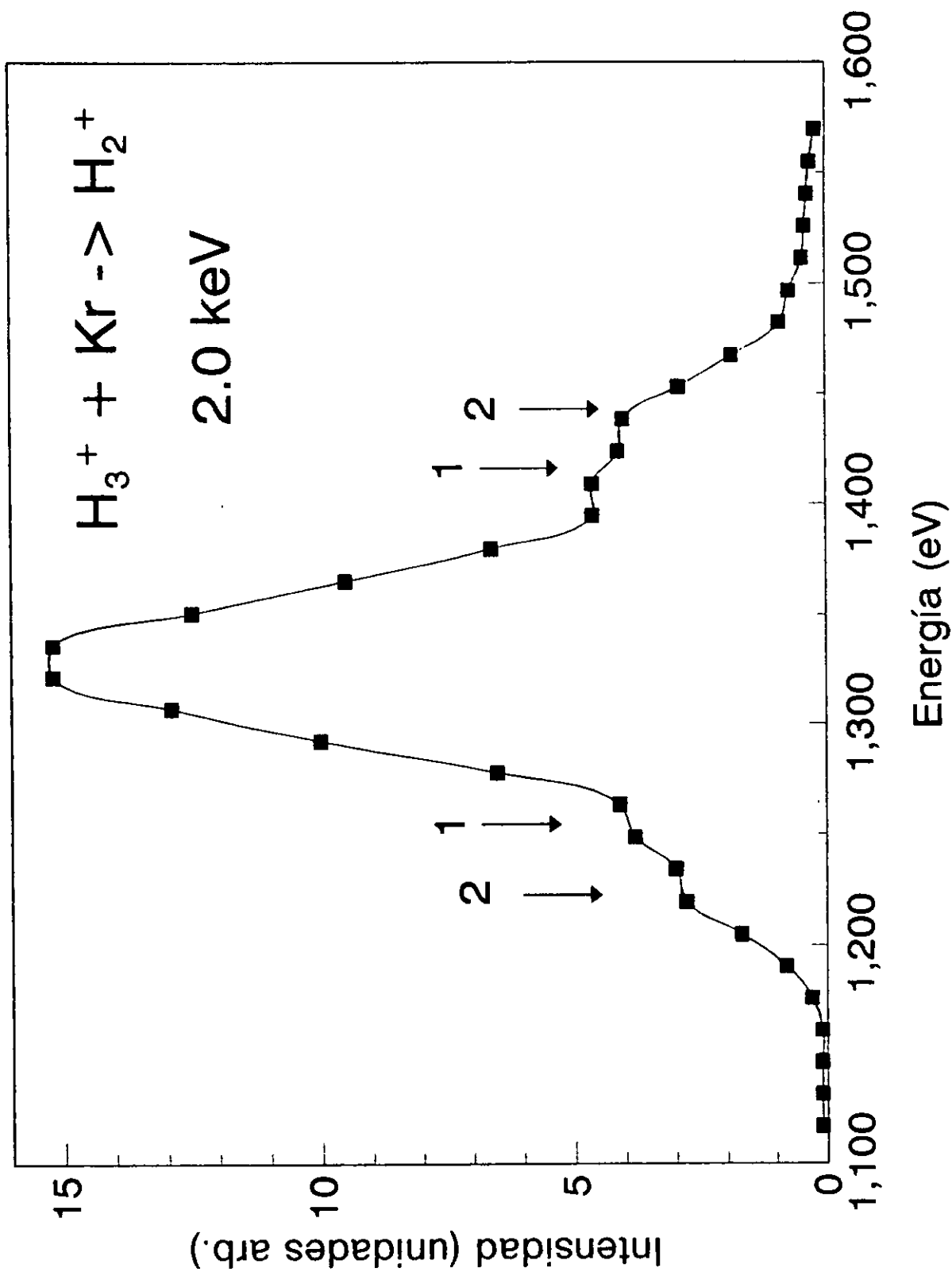


Fig. 28. Distribución de Energía

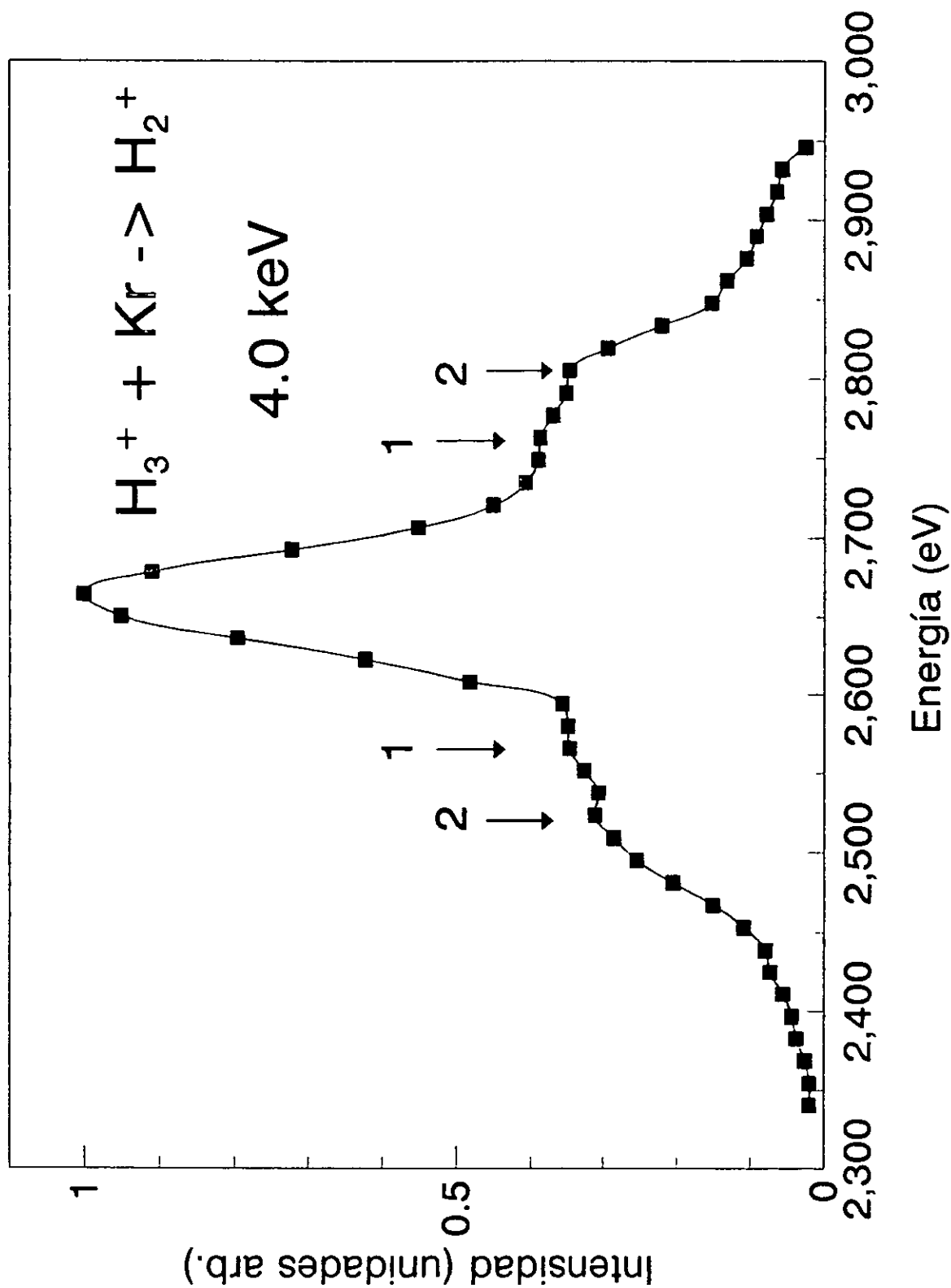


Fig. 29. Distribución de Energía

A partir de las mediciones de la posición del pico central de las distribuciones de energía del ion H_2^+ , se determinó el valor de la pérdida de energía $Q(W=0)$. Este procedimiento se hizo para las energías del ion incidente H_3^+ de 2.0 y 4.0 keV, haciendo uso de la ecuación

$$Q(W=0) = V_0 - \left(\frac{m+M}{M} \right) V$$

donde M y m son las masas del fragmento observado y no observado respectivamente. Esta ecuación se obtuvo de despejar Q de la ecuación (29), considerando $W = 0$.

Después de analizar varias medidas, los valores que se encontraron fueron: para el caso de la energía de colisión de 2.0 keV, $Q(W=0) = 6.5 \pm 0.8$ eV y para la energía de colisión de 4.0 keV, $Q(W=0) = 7.0 \pm 0.8$ eV, con una variación de una desviación estándar. Los valores encontrados se compararon con los reportados por H. Martínez y colaboradores [50], para la reacción de H_3^+ en Helio, y con los reportados por I. Alvarez y colaboradores [49] para la reacción de HD_2^+ en Helio. Hay un buen acuerdo y son consistentes con los cálculos realizados por Kawaoka [14] y Talbi [64].

En las distribuciones de energías (figuras 28 y 29), se pueden observar dos pares de picos bien definidos a ambos lados del pico central, (señalados con flechas en la figura). El hecho de que los pares de picos en la distribución de energía aparezcan, es un

indicio de que los productos derivados de la disociación molecular se producen hacia adelante o hacia atrás. Esto significa que cuando el ion incidente colisiona con el blanco, la posición del ion no está definida y pueden disociarse en todas las posibles direcciones. Pero como el contador de partículas está situado a un ángulo cero cuenta únicamente los productos en esta dirección, contando las que se disocian hacia adelante y hacia atrás.

De la correlación entre las energías correspondientes a los picos hacia adelante (V_1) y hacia atrás (V_2) se pueden determinar los valores asociados a la energía cinética W_i y la pérdida de la energía $Q_i(W_i)$. Estas cantidades fueron calculadas por medio de las ecuaciones

$$Q_i(W_i) = V_0 - \left(\frac{m+M}{4M}\right) [\sqrt{V_1} + \sqrt{V_2}]^{\frac{1}{2}}$$

$$W_i = \frac{1}{m} [(M+m) V + M(V_0 - Q_i) - 2\sqrt{(M+m) M V (V_0 - Q_i)}]$$

En ellas se sustituyen los valores de las energías correspondientes a los picos en las distribuciones de energía, obteniendo los siguientes valores: para una energía de colisión de 2.0 keV, el valor de la pérdida total de energía (Q_1) es 13.7 ± 1.6 eV (con $W_1 = 6.9 \pm 0.8$ eV); para una energía de colisión de 4.0 keV el valor de la pérdida total de energía (Q_1) es de 13.1 ± 1.6 eV

(con $W_1 = 6.0 \pm 0.7$ eV). Estos valores corresponden al primer par de picos de las distribuciones de energía.

Para el segundo par de picos, el valor de la pérdida total de energía (Q_2) es de 9.5 ± 1.1 eV (con $W_2 = 3.0 \pm 0.4$ eV) para una energía de colisión de 2.0 keV; y los valores obtenidos para la energía de colisión de 4.0 eV son de $Q_2 = 8.9 \pm 1.1$ eV (con $W_2 = 2.9 \pm 0.4$ eV). Estos valores implican una excitación a los estados electrónicos situados energéticamente entre 11.5 y 15.3 eV para la primera estructura, y para la segunda estructura se encuentran dentro de 7.8 y 10.6 eV.

En cuanto a los valores de la energía cinética W_i , éstos se encuentran dentro de un intervalo de 5.3 a 7.7 eV para la primera estructura, y de 2.5 a 3.4 eV para la segunda estructura.

En la tabla 5 se enlistan los resultados obtenidos

Energía keV	Pico Central $Q(W=0)$ eV	Estructura 1 $Q_1(W_1)$ eV	Estructura 2 $Q_2(W_2)$ eV
2	$Q = 6.5 \pm 0.8$	$Q_1 = 13.7 \pm 1.6$ $W_1 = 6.9 \pm 0.8$	$Q_2 = 9.5 \pm 1.1$ $W_2 = 3.0 \pm 0.4$
4	$Q = 7.0 \pm 0.8$	$Q_1 = 13.1 \pm 1.6$ $W_1 = 6.0 \pm 0.7$	$Q_2 = 8.9 \pm 1.1$ $W_2 = 2.9 \pm 0.4$
INTERVALO		$Q_1 = 11.5-15.3$ $W_1 = 5.3 - 7.7$	$Q_2 = 7.8-10.6$ $W_2 = 2.5-3.4$

Tabla 5

Ahora, una vez conocidos los valores de las Q_i y W_i , es posible identificar qué estados electrónicos están presentes en la interacción. Con este propósito se dibujo la figura 30, la cual muestra los límites de disociación para el estado base y los estados excitados más bajos del ion H_3^+ dados para la simetría de triángulo equilátero (D_{3h}). Estos últimos fueron calculados por Kawaoka y Borkman [14].

Después de ocurrida la colisión, el centro de masa del $(H_3^+)^*$ se mueve con una energía $E_0 - Q$, donde Q es la pérdida de energía. La energía potencial del ion $(H_3^+)^*$, se transforma arriba del límite de disociación, en energía cinética (W_i) de los fragmentos en el sistema centro de masa (c.m.) del ion H_3^+ . Considerando estas condiciones, se pueden interpretar las estructuras del espectro de energía del laboratorio como transiciones electrónicas.

Una vez obtenidos los valores para las energías Q_i y W_i es posible identificar los estados electrónicos que están involucrados en la interacción. De esta manera se cumple con uno de los principales objetivos de este trabajo. El procedimiento para identificar los estados electrónicos involucrados en el proceso de colisión es el siguiente. Considerando los valores de los límites de disociación y los valores de las energías Q_i y W_i obtenidos a partir del análisis realizado, éstos se suman a partir de los estados excitados $^1E'$ y $^3E'$. En la figura 30 se encuentran dibujados los valores de los límites de disociación de los estados excitados $^1E'$ y $^3E'$, así como también los valores obtenidos de las energías de las estructuras de las distribuciones de energía.

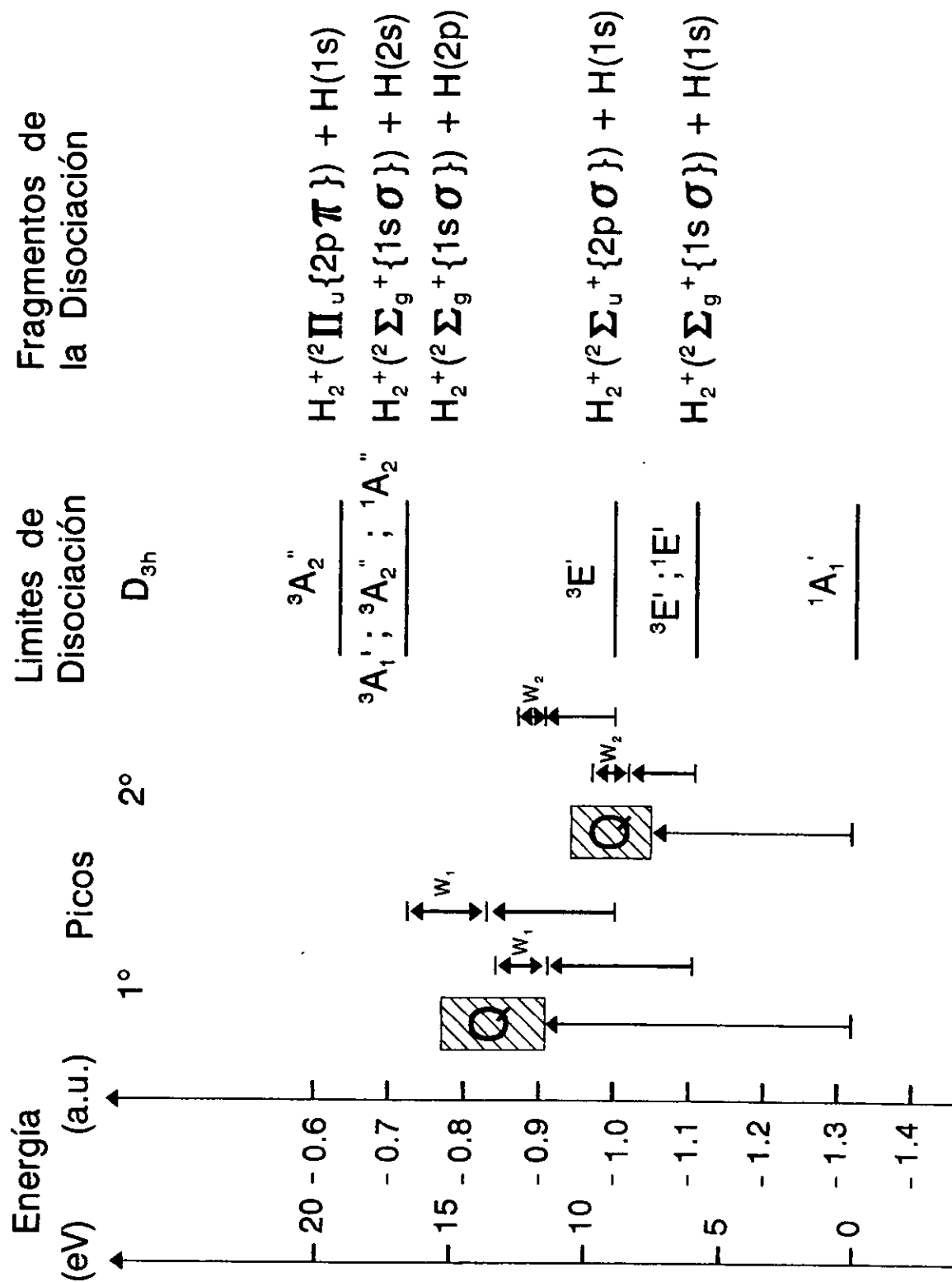
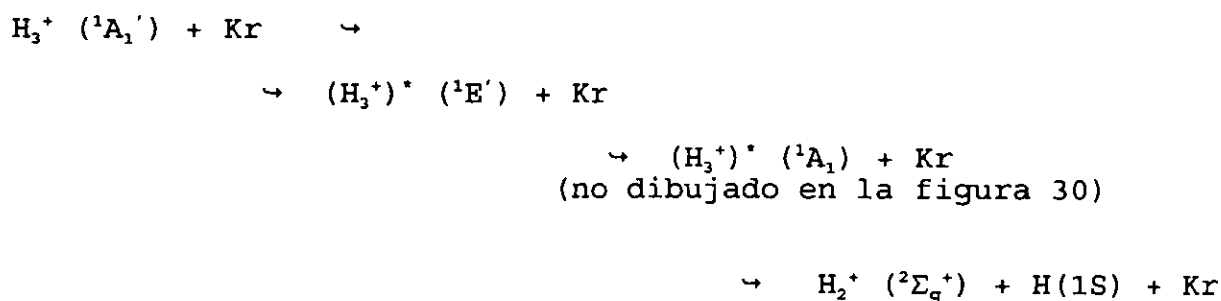
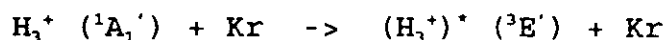


Fig. 30. Límites de Disociación

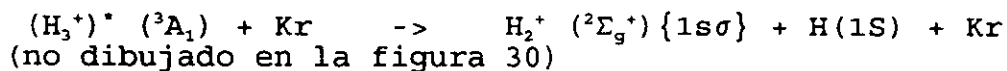
Para la primera estructura, se puede ver en la figura 30, que el fragmento tiene una pérdida de energía Q_1 entre 11.5 y 15.3 eV, y que la energía cinética total disponible W_1 en el centro de masa (c.m.) se encuentran entre 5.3 y 7.7 eV. Se puede también observar en esta figura que las únicas transiciones posibles son



y también

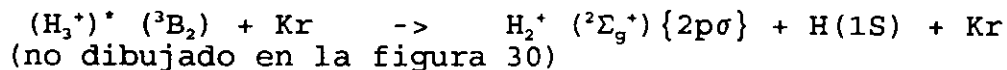


al estado



cuyo límite de disociación esta en -1.1026 a.u.

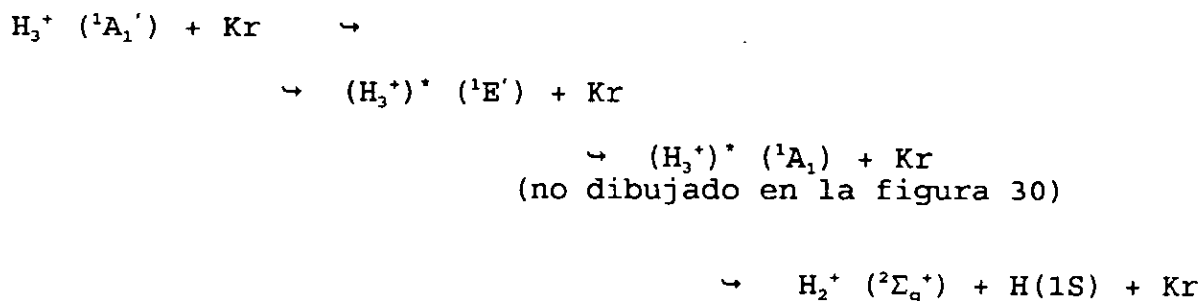
O al estado



cuyo límite de disociación es -1.0 a.u.

Por otra parte, para el caso de la segunda estructura marcada con una flecha y el número dos en las figuras 28 y 29, se consideró que la pérdida total de energía Q_2 está dada entre 7.8 y 10.6 eV, y que la energía cinética disponible W_2 en el c.m. está dada en el intervalo de 2.5 a 3.4 eV. Con el propósito de identificar las posibles transiciones involucradas en el proceso de disociación, se pueden sumar estas energías cinéticas disponibles W_2 a los límites de disociación de los estados excitados $^1E'$ y $^3E'$ (ver la figura 30).

El resultado que se obtiene es que la única posible transición asociada a los valores obtenidos de Q_2 y W_2 , es la transición electrónica del estado base $^1A_1'$ del ion H_3^+ a un estado repulsivo $^1E'$. Esto es



Como se puede ver en la figura 30. La transición electrónica a partir del estado base $^1A_1'$ del H_3^+ al estado repulsivo $^3E'$ no es energéticamente posible, debido a que no hay energía disponible en el sistema.

Estas transiciones electrónicas muestran un buen acuerdo con

resultados experimentales previamente reportados por H. Martínez y colaboradores [50] para el ion H_3^+ y por I. Alvarez y colaboradores [49] para la molécula HD_2^+ usando Helio como blanco.

Es importante mencionar que, los valores encontrados para las W_i a partir de los cálculos realizados para las estructuras, que aparecen en las distribuciones de energía, fueron consistentes con los encontrados en las distribuciones angulares, (figura 26), medidas a partir de las energías de colisión de 2.0 y 4.0 keV, obteniendo los valores de 3.0 y 6.0 eV aproximadamente.

Estos resultados son importantes debido a que muestran la consistencia interna del sistema experimental.

III.4 Condiciones de operación de la fuente de iones

Otro objetivo que se planteó fué el de cuantificar la influencia de las condiciones de operación de la fuente de iones sobre los resultados experimentales.

Se sabe que los grados de libertad del haz de iones incidente producido en la fuente de iones influyen en el proceso de disociación. Investigaciones previas [65] han reportado que las secciones transversales de la formación del ion H_2^+ a partir de la disociación inducida por colisión, muestran una dependencia sobre las condiciones de operación de la fuente de iones. Estas

investigaciones han mostrado que las secciones transversales dependen de los estados vibracionales del ion incidente antes de la colisión. En este trabajo no se observaron cambios en los valores absolutos de las variables físicas con respecto a la fuente de iones. Las condiciones de operación de la fuente de iones durante el experimento fueron: presión total de la fuente de iones, en el intervalo de 0.1 - 0.5 mTorr; la corriente del filamento, de 12 - 16 A; el voltaje de extracción, 40 - 60 V. Con estas condiciones se obtuvo un haz constante durante un período de 8 horas.

Tampoco se observaron cambios en las distribuciones debidos a la presión del blanco, la cual se mantuvo en un intervalo de 0.1 - 1.0 mTorr.

CAPÍTULO IV

IV.1 Conclusiones

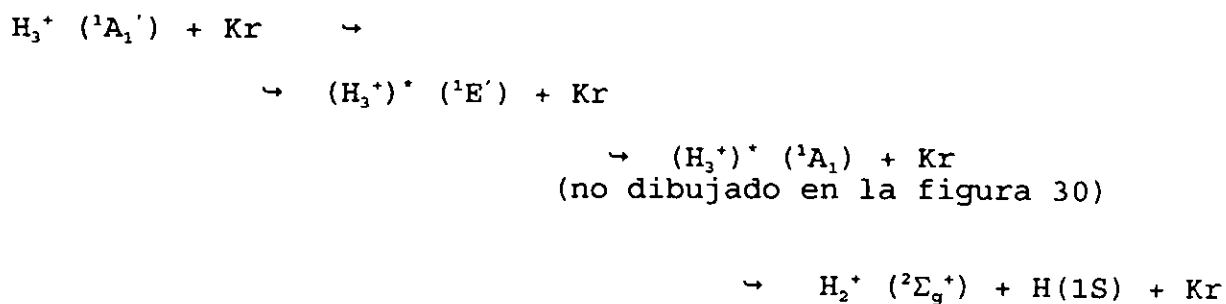
Los resultados derivados del presente trabajo de investigación han valido ser publicados en la revista **International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes**, 173, 17-26 (1998).

A manera de poder observar que resultados se obtuvieron, y con el propósito de resumirlos, a continuación se enlistan los siguientes incisos, concluyendo así con los objetivos planteados al inicio de la investigación:

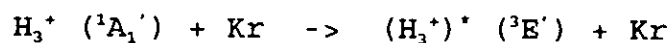
a) Se muestran las secciones diferenciales en ángulo y las secciones transversales totales absolutas para la producción del fragmento H_2^+ producido a partir de la reacción $H_3^+ + Kr$, las cuales se compararán con los resultados previos los cuales emplearon Helio y H^2 como blanco, observando el mismo comportamiento cualitativo salvo por un factor, pero del mismo orden en la magnitud, en el valor de la sección transversal total absoluta.

b) De la gráfica de las distribuciones angulares en términos de variables reducidas, se determinó que el proceso es independiente de la energía, además de se pueden observar algunas estructuras en las distribuciones angulares. Esto hace suponer la existencia de posibles transiciones que se encuentran asociadas al proceso de disociación molecular.

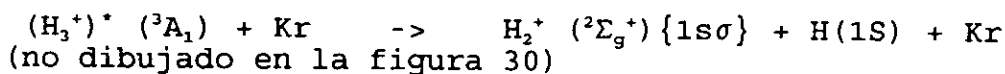
c) A partir de las distribuciones angulares y de energía del fragmento H_2^+ , fue posible asociar al proceso de disociación las siguientes transiciones



y también

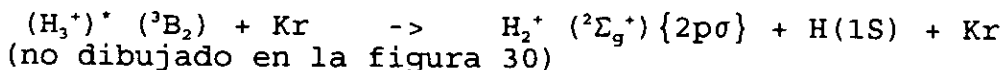


al estado



cuyo límite de disociación esta en -1.1026 a.u.

O al estado



cuyo límite de disociación es -1.0 a.u.

Estas transiciones electrónicas están en buen acuerdo con reportes experimentales previamente publicados por H. Martínez y colaboradores [50] y por I. Alvarez y colaboradores [49] para HD_2^+ .

d) Las secciones transversales totales que se presentan en este trabajo para la formación del ion H_2^+ a partir de la interacción del H_3^+ con Kriptón, muestran el mismo comportamiento cualitativo que las secciones reportadas de la interacción del ion H_3^+ en Helio. Sin embargo, el valor de la sección transversal cuando se emplea Helio como blanco es un factor de 1.65 más bajo. Este hecho es indicativo de que la probabilidad para producir iones de H_2^+ es más baja cuando se utiliza Helio como blanco que cuando se emplea Kriptón. También, el orden de magnitud de la sección transversal total para la producción del fragmento H_2^+ proveniente de la disociación molecular del H_3^+ en H_2 a bajas energías, es la misma que la encontrada para los casos del Helio y Kriptón.

f) Se comprobó que el valor de las secciones transversales no mostraba ningún cambio dentro de los intervalos de operación de la fuente de iones en el presente trabajo, indicando de esta manera las secciones transversales no dependen de variaciones en la fuente de iones.

Considerando las metas planteadas originalmente, en este trabajo se lograron obtener resultados que permiten tener una idea más amplia del proceso de disociación y su fragmentación en H_2^+ ,

además de contribuir en la resolución de problemas como la caracterización de fuentes de iones, estimación de los estados electrónicos involucrados y cálculo de la energía de excitación del sistema.

REFERENCIAS

1. A. Carrington, I. R. Macnab y A. Montgomerie, *J. Phys. B.* 22, 3551 (1989).
2. B. Grémanud, D. Delande y N. Bily, *J. Phys. B.* 31, 383-392 (1998).
3. R. Jaquet, W. Cencek, W. Kutzelnigg y J. Rychlewski, *J. Chem. Phys.* 108, 2837 (1998); T. Ishida y G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.* 107, 3558, (1997); W. Zhu, T. Peng y J. Z. H. Zhang, *J. Chem. Phys.* 106, 1742 (1997).
4. J. K. G. Watson, *Chemical Physics* 190, 291 (1995); Bianca M. Dinelli, C. Ruth Le Sueur, Jonathan Tennyson y Roger D. Amos, *Chem. Phys. Lett.* 232, 295 (1995).
5. W. Cencek, J. Rychlewski, R. Jaquet y W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* 108, 2831 (1998).
6. J. O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.* 6, 795 (1938).
7. G. Herzberg, *Trans. R. Soc. Can.* 5, 3 (1967).
8. G. Herzberg, *Trans. R. Soc. Can.* 20, 151 (1982); G. Herzberg, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 38, 27 (1987).
9. T. Oka, In *Molecular Ions: Spectroscopy, Structure and Chemistry*, T. A. Miller y V. E. Bondybey, Eds. North-Holland, Oxford, 73 (1983).
10. J. Lequeux y E. Roueff, *Phys. Rev.* 200, 241 (1991).
11. E. Herbst y W. Klemperer, *Astrophys. Journal* 185, 505 (1973); W. D. Watson, *Astrophys. Journal* 183, 117 (1973).
12. J. Troe, *Chem. Phys.* 190, 381 (1995).
13. S. J. Kim et al, *Nature* 353, 536 (1991).
14. Kawoaka y Borkman, *J. Chem. Phys.* 54, 4234 (1971).
15. M. Born y K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* Oxford, Appendix VII (1954).
16. Citado en: *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, Walter S. Struve, John Wiley & Sons (1989).
17. J. M. Combes y R. Seiler, *Quantum Dynamics of Molecules* R. G. Woolley, Ed Plenum New York, p. 435 (1980).

18. B. T. Sutcliffe, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 89, 2321 (1993).
19. Citado en: G. Handler y J. R. Arnold, J. Chem. Phys. 27, 144 (1957).
20. J. Hirschfelder, H. Eyring y N. Rosen, J. Chem. Phys. 4, 121 (1936).
21. J. Hirschfelder, H. Eyring y N. Rosen, J. Chem. Phys. 4, 130 (1936).
22. J. Hirschfelder, H. Diamond y H. Eyring, J. Chem. Phys. 5, 695 (1937).
23. D. Stevenson y J. Hirschfelder, J. Chem. Phys. 5, 933 (1936).
24. J. O. Hirschfelder, J. Chem. Phys. 6, 795 (1938).
25. J. O. Hirschfelder y C. N. Weygandt, J. Chem. Phys. 6, 806 (1938).
26. C. A. Coulson, Proc. Cambridge Philos. Soc. 31, 244 (1935).
27. R. E. Christoffersen, J. Chem. Phys. 41, 960 (1964).
28. J. B. Anderson, J. Chem. Phys. 96, 3702 (1991).
29. G. D. Carney y R. N. Porter, J. Chem. Phys. 60, 4251 (1974).
30. G. D. Carney y R. N. Porter, J. Chem. Phys. 65, 3547 (1976).
31. W. Ketterle, H. P. Messmer y H. Walther, Europhys. Lett. 8, 333 (1989).
32. G. D. Carney, Mol. Phys. 39, 923 (1980).
33. G. C. Schatz, Rev. Mod. Phys. 61, 669 (1989).
34. C. F. Giese y W. R. Gentry, Phys. Rev. A 10, 2156 (1974).
35. W. Meyer, P. Botschwina y P. G. Burton, J. Chem. Phys. 84, 891 (1986).
36. S. Miller y J. Tennyson, Chem. Phys. Lett. 145, 117 (1988).
37. J. R. Henderson and J. Tennyson, Chem. Phys. Lett. 173, 133 (1990).
38. D. Talbi y R. P. Saxon, J. Chem. Phys. 89, 2235 (1988).
39. L. J. Schaad y W. V. Hicks, J. Chem. Phys. 61, 1934 (1974).

40. R. N. Zare, J. Chem. Phys. 47, 204 (1967).
41. R. Ahlrichs, C. Votava y C. Zirz, J. Chem. Phys. 66, 2771 (1977).
42. P. E. S. Wormer y F. de Groot, J. Chem. Phys. 90, 2344 (1989).
43. S. G. Goh y J. B. Swan, Phys. Rev. A 24, 1624 (1981).
44. E. W. Thomas, R. L. Fitzwilson, I. Sauers y J. C. Ford, J. Chem. Phys. 63, 4092 (1975).
45. G. H. Dunn, R. Geballe y D. Pretzer, Phys. Rev. 128, 2200 (1962).
46. J. Tennyson y O. L. Polyansky, Phys. Rev. 50, 314 (1994).
47. L. Wolniewicz y Juergen Hinze, J. Chem. Phys. 101, 9817 (1994).
48. H. Martínez y A. Amaya-Tapia, Chem. Phys. 211, 299 (1996).
49. I. Alvarez, H. Martínez, C. Cisneros y J. de Urquijo, Phys. Rev. A 45, 285 (1992).
50. H. Martínez. I. Alvarez, J. de Urquijo, C. Cisneros y A. Amaya-Tapia, Phys. Rev. A 36, 5425 (1987).
51. O. Yenen y D. H. Jaecks, Phys. Rev. A 32, 836 (1985).
52. H. Martínez, J. M. Hernández, P. G. Reyes, E. R. Marquina y C. Cisneros, Nuc. Inst. and Meth. in Phys. Res. B 124, 464 (1997).
53. L. Wahlin, Nuc. Inst. and Meth. 55, 27 (1969).
54. H. Martínez, Tesis Licenciatura Facultad de Ciencias, UNAM, (1981).
55. H. Martínez, Tesis Doctoral Facultad de Ciencias, UNAM, (1987).
56. J. A. Ray et al, J. Appl. Phys. 42, 3260 (1964).
57. G. A. Harrower, Rev. Sci. Inst. 26, 850 (1955).
58. Channeltron Electron Multiplier, Handbook for mass spectrometry applications, Galileo Electro-Optics Corporation 1991.
59. Mellisinos, Experiments an Modern Physics, Academic Press (1966).

60. A. Roth, Vacuum Technology, Segunda Edición (1978).
61. Manual MKS Baratron Electronic Pressure Meter Type 114 (1990).
62. Manual Ortec Timers Modelo 719, (1982).
63. G. Lange, B. Huber and K. Wiesenmann, Z. Physik A281, 21 (1977).
64. D. Talbi and R. P. Saxon, J. Chem. Phys. 89, 2235 (1989).
65. J. F. Williams and D. N. F. Dunbar, Phys. Rev. 149, 69 (1966).