

247. 49



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE CIENCIAS

Estudio Comparativo de la Producción de
Iones Positivos Provenientes de la
Disociación Colisional de HD_2^+ en
Argón y en H_2

T E S I S

Que para obtener el Título de

F I S I C O

Presenta

José Alberto Ranz Corres

MÉXICO, D.F., 1987



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Prólogo

Justificación del Trabajo

- i) Utilidad y Empleo**
- ii) Puntos Básicos**

Generalidades

- i) Estructura de Moléculas Simples y Potenciales Moleculares**
- ii) Análisis de Colisiones Disociativas**
 - ii 1) Distribuciones Angulares**
 - ii 2) Distribuciones en Energía**
- iii) Resultados de la Disociación Colisional al Emplear H_2 como Blanco**

Técnicas Experimentales para Medir la Producción de Iones Positivos de HD_2^+ en Argón

- i) Breve Descripción de Dispositivos Experimentales**
 - i 1) Fuente de Iones**
 - i 2) Sistema de Aceleración y Enfoque**
 - i 3) Filtro de Velocidades**
 - i 4) Celdas de Interacción**
 - i 5) Sistemas de Detección**

ii) Errores

Resultados de la Producción de Iones positivos de HD_2^+ en Argón

i) Distribuciones Angulares y de Energía

ii) Comparación de Datos Obtenidos Usando Argón como Blanco con los Reportados para el H_2

iii) Discusión y Conclusiones

Justificación del Trabajo

i) Utilidad y Empleo

El estudio de la estructura de las moléculas y sus reacciones forma hoy en día un vasto campo de la física conocido como física molecular. Este nombre sin embargo, no muestra realmente su extenso campo de trabajo, que abarca áreas que podrían parecer tan alejadas como la astronomía y la aeronáutica. Más específicamente, se han encontrado resultados que son muy útiles para la física de plasmas, la obtención de energía, la ingeniería química, el estudio del medio interestelar y de las capas superiores de la atmósfera, así como el modelaje de fuentes de rayos laser y la construcción de reactores de fusión. Así mismo, en las últimas décadas se han realizado grandes avances con la interacción de la parte teórica y experimental, los cuales tienen su más firme comprobación en la descripción de moléculas diatómicas y triatómicas, es decir, en los sistemas moleculares más simples conocidos.

A pesar de los grandes avances teóricos tales como la ecuación de Schrödinger, la aproximación de Born-Oppenheimer y el método de determinantes de Slater, en general es imposible analizar detalladamente los sistemas de muchas partículas. Aún en el parecer sistemas tan simples como el HD_2^+ no se ha podido obtener un modelo teórico confiable empleándose para su análisis técnicas de espectroscopía traslacional. La fidelidad de los resultados dependen básicamente del modelo empleado y de los métodos matemáticos de aproximación. Los métodos numéricos y la computación igualmente han permitido el empleo de modelos más realistas y soluciones más exactas.

Sin embargo, y a pesar de todos los métodos que puedan desarrollarse en un futuro, la comprobación de las estructuras moleculares mediante el empleo de haces atómicos y moleculares, de rayos laser, de sofisticadas técnicas de detección y de métodos computacionales seguirán siendo los más importantes en el desarrollo de nuevas teorías y avances tecnológicos.

ii) Puntos Básicos

El trabajo estudia la disociación colisional de la molécula triatómica HD_2^+ al incidir sobre Argón.

Los resultados que se analizan de esta disociación son las distribuciones angulares de: H^+ , D^+ , HD^+ y D_2^+ a energías de 2.5, 3, 4.15 y 5 KeV. del ión incidente HD_2^+ .

La distribución de energía también es medida para cada producto disociado a un ángulo de cero grados en el sistema de laboratorio para una energía colisional de 3.75 keV.

En un trabajo previo¹ ya se obtuvieron los resultados al emplear H_2 como blanco, el cual servirá de referencia para el análisis del experimento realizado con Argón.

Los resultados son discutidos bajo tres diferentes hipótesis sobre procesos de excitación:

i) Excitación electrónica a un nivel de cruce, donde la sección eficaz depende débilmente de la velocidad de incidencia de la molécula en la región de baja energía estudiada (1-5 keV.).

ii) Excitación electrónica con un salto energético significativo, donde la sección eficaz aumenta rápidamente con el aumento en la energía colisional para el intervalo de bajas energías estudiadas (1-5 keV.).

iii) Excitación colisional directa hacia el continuo vibracional en una colisión adiabática, donde la sección eficaz disminuye al incrementarse la energía colisional.

El hecho de que dos o más fragmentos de la molécula disociada se separen del centro de masa muchas veces es debido a una transición electrónica vertical a un estado repulsivo de la molécula.

Bajo ciertas condiciones es posible determinar la energía de disociación

por medio de la distribución angular de los productos separados.

Generalidades

i) Estructura de moléculas simples y potenciales moleculares.

De las muchas aplicaciones de la mecánica cuántica a problemas específicos que han sido realizadas durante las últimas décadas las más satisfactorias para la química y la física molecular han sido los valiosos cálculos referentes a la estructura de las moléculas simples y sus potenciales intermoleculares.

Estos resultados nos muestran una valiosa teoría que en conjunción con la aplicación de poderosos métodos experimentales nos enseñan las causas por las cuales los átomos permanecen unidos en una molécula estable y las razones de los enlaces químicos.

La contribución de la mecánica cuántica a la química y a la física molecular nos da la pauta hacia la justificación de antiguos argumentos intuitivos anteriores a esta teoría, dando lugar a una formulación más consistente y precisa de estos fenómenos.

Una molécula es una estructura compuesta por una serie de átomos unidos de cierta forma, tal que la estructura completa es estable. La energía necesaria para separar esta estructura se llama energía de disociación.

Primeramente se analizará la forma en que los átomos se unen para crear una molécula estable². Se consideran funciones de onda que describen átomos individuales que se combinan con funciones de espín. La representación de estos sistemas se hace mediante el empleo de un determinante. El hecho de utilizar un determinante para representar una función de onda es que este da una función antisimétrica ante el intercambio de dos renglones. El determinante que se emplea para esta descripción es:

$$\Psi_1 = \det \begin{pmatrix} U_a(1)\alpha(1) & U_b(1)\alpha(1) \dots & U_m(1)\beta(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ U_a(n)\alpha(n) \dots & \dots & U_m(n)\beta(n) \end{pmatrix}$$

Donde:

Ψ_1 es una representación de la molécula.

$U_a(n)$ representa la función de onda correspondiente al átomo a y al electrón n .

α y β corresponden a las funciones de espín.

A pesar de que la matriz es cuadrada m no es necesariamente igual a n , ya que algún átomo puede tener dos funciones de espín correspondiendo ya sea al espín $+1/2$ o al espín $-1/2$, que en el caso de nuestro determinante corresponden a α y β .

Igualmente pueden existir tantas Ψ como funciones antisimétricas existan en los electrones, es decir, mientras no violen el principio de exclusión de Pauli.

Aún teniendo en consideración que este método es sólo válido bajo la suposición de que la interacción entre los electrones de diferentes átomos, y la interacción entre los electrones de un átomo y el núcleo de los otros átomos es despreciable, este constituye el más poderoso instrumento teórico con el que disponemos.

El análisis anterior describe las relaciones para orbitales S , sin embargo, para orbitales P se tienen que considerar las funciones determinantes que contienen a las tres funciones $2P$ del átomo. Un sistema de este tipo en el que hay un gran número de orbitales posibles se dice que tiene una degeneración orbital. Pero aún en la ausencia de degeneración orbital, el número de funciones determinantes es muy grande ya que hay muchas formas en que las funciones de espín se pueden acomodar en los orbitales. Esta es básicamente la razón por la cual el empleo de las computadoras se hace indispensable para los cálculos teóricos, que posteriormente la experimentación directa tratará de comprobar.

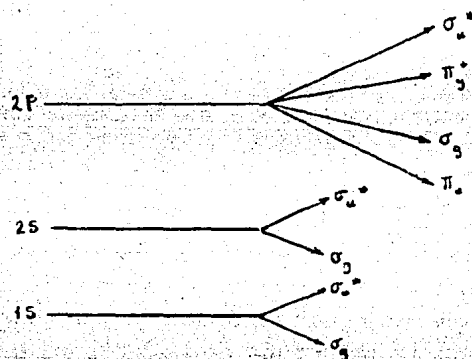
A continuación se expondrá brevemente la teoría de moléculas diatómicas:

En una molécula diatómica los electrones no se mueven en un campo de fuerzas centrales por lo que el momento angular orbital L del electrón no permanece constante durante el movimiento. En este caso la torca respecto al centro de la molécula que actúa sobre el electrón es perpendicular al eje que

pasa por los dos núcleos, por lo que su componente respecto al eje principal es constante. Los diferentes estados de momento angular respecto al eje internuclear se ven en la siguiente tabla:

$$\bar{m}_l : 0 \pm 1 \pm 2 \pm 3 \dots$$

$$\lambda : \sigma \quad \pi \quad \delta \quad \phi \dots$$



Configuración electrónica de una molécula diatómica homonuclear

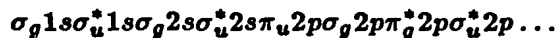
Excepto los estados σ , todos los otros estados de momento angular tienen degeneración de segundo orden a causa del signo doble de m_l , es decir, el estado σ puede acomodar dos electrones debido al espín, en cambio, los estados restantes pueden acomodar hasta cuatro electrones.

Dentro de las moléculas diatómicas existen dos tipos, las homonucleares y las heteronucleares.

i) Homonucleares

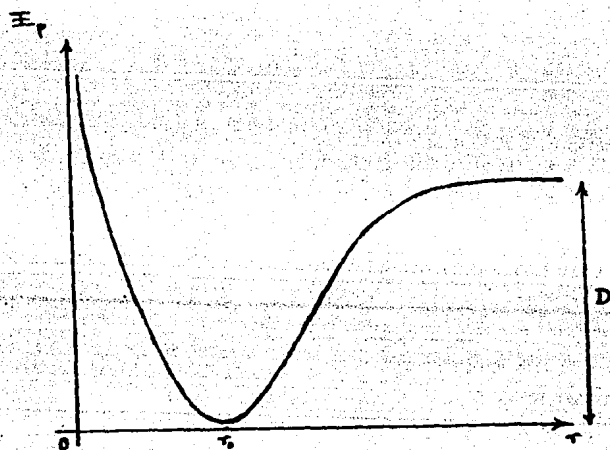
Las moléculas homonucleares son aquellas moléculas diatómicas que tienen dos átomos del mismo elemento. Cuando los átomos se encuentran a gran distancia sus funciones de onda no se ven afectadas por las del otro átomo, sin embargo, cuando se acercan lo suficiente sus funciones de onda se pueden estudiar combinándolas linealmente, como ya se expuso en el método matricial, dando lugar a funciones de onda Ψ_{par} y Ψ_{impar} , denominados estados g y u respectivamente, o ligante y antiligante, así, los niveles de energía electrónicos en moléculas diatómicas homonucleares son:

Siendo los estados antiligantes aquellos en que la molécula es inestable, y denotados por un asterisco en el superíndice. Así pues, la configuración electrónica se ve de la siguiente forma, pudiendo los orbitales π ocupar hasta cuatro electrones.



De donde el criterio de estabilidad de una molécula nos dice que una molécula homonuclear es estable si el número relativo de pares de electrones en estado ligante es mayor que los electrones en un estado antiligante.

Una de las formas más usadas y aproximadamente correctas del potencial para los estados ligantes de una molécula diatómica está dada por el potencial de Morse.



Potencial de Morse

$$E_p = D(1 - e^{-a(r-r_0)})^2$$

Donde las constantes D , a , y r_0 son parámetros característicos de cada molécula. r_0 es la separación de equilibrio, D es la energía de disociación y a es un factor vibracional.

ii) Heteronucleares

En este caso, la molécula no tiene un centro de simetría, y no se pueden clasificar sus estados según sean ligantes o antiligantes. Para describir estas moléculas sólo se consideran los electrones que están en la última capa sin llenar y sin tener electrones con espines acoplados. El razonamiento aplicado es similar al de las moléculas homonucleares, sin embargo, como las cargas nucleares son diferentes, la distribución no es simétrica, y da lugar a una molécula polarizable. El tipo de enlace más común para estas moléculas es el iónico.

Una expresión que sigue una descripción bastante precisa de la energía potencial para un enlace iónico esta dada por dos términos. El primero es simplemente la atracción coulombiana entre los iones. El segundo término describe la repulsión de los núcleos y de las capas cerradas, y esta formado por la expresión²:

$$b/r^9$$

Donde b es una constante a determinar y la distancia elevada a la novena potencia es debida al mejor ajuste con los datos experimentales.

El estudio de las moléculas diatómicas es una parte indispensable en el conocimiento de las estructuras moleculares, ya que constituyen las estructuras más simples de analizar desde el punto de vista teórico y experimental, y son el primero y más necesario paso hacia el estudio de moléculas con más de dos nucleos atómicos.

Ahora bien como el estudio a realizar es referente a la disociación colisional de una molécula triatómica, es decir el HD_2^+ , se analizará de una manera más detallada su estructura.

El análisis teórico para esta molécula se realiza de la misma forma que para moléculas diatómicas, utilizando los determinantes de Slater.

Tenemos que las funciones de onda antisimétricas para el HD_2^+ son 12, donde algunas de estas son:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \begin{pmatrix} U_a(1)\alpha(1) & U_b(1)\alpha(1) \\ U_a(2)\alpha(2) & U_b(2)\alpha(2) \end{pmatrix}.$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \begin{pmatrix} U_a(1)\alpha(1) & U_c(1)\alpha(1) \\ U_a(2)\alpha(2) & U_c(2)\alpha(2) \end{pmatrix}.$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \begin{pmatrix} U_b(1)\alpha(1) & U_c(1)\alpha(1) \\ U_b(2)\alpha(2) & U_c(2)\alpha(2) \end{pmatrix}.$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \begin{pmatrix} U_a(1)\beta(1) & U_b(1)\alpha(1) \\ U_a(2)\beta(2) & U_b(2)\alpha(2) \end{pmatrix}.$$

El siguiente paso de este procedimiento sería encontrar el valor esperado de la energía para todas las funciones de onda posibles, así, de esta forma si defino $H_{mn} = \int \Psi_m^* H \Psi_n d\tau$ se puede ver que $H_{mn} = 0$ a menos que Ψ_m y Ψ_n tengan los mismos valores para $\sum m_s^3 - m_s$ son las proyecciones del espín -. Tenemos que H no depende de las coordenadas de espín, así que la integración sobre estas coordenadas da un producto de integrales ortogonales de las funciones de espín de los varios electrones, por lo tanto si esta condición no ocurre no puede existir un operador de intercambio de espines debido a que el número de espines positivos y negativos es diferente en las dos funciones, siendo las integrales cero. Un par de ecuaciones que cumplen esto son Ψ_1 y Ψ_2

⇒

$$H_{1,2} = \int \Psi_1^* H \Psi_2 d\tau$$

$$H_{1,2} = \sum_P \sum_{P'} (-1)^{P'+P} \int P' U_a^*(1)\alpha(1) U_b^*(2)\alpha(2) H P U_a(1)\alpha(1) U_c(2)\alpha(2) d\tau$$

Donde P y P' son los operadores de intercambio.

Finalmente, y utilizando la notación de Dirac se obtiene que:

$$H_{1,2} = \langle ab|H|ac\rangle - \langle ab|H|ca\rangle$$

Una vez encontrados todos los términos en H se substituyen en el determinante de 12 por 12 y se obtienen las energías aproximadas de estados excitados, una de las cuales es la del estado base.

$$\det \begin{pmatrix} H_{1,1} - \Delta_{1,1}W & H_{1,2} & \dots & H_{1,12} \\ H_{2,1} & H_{2,2} - \Delta_{2,2}W & \dots & H_{2,12} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{12,1} & H_{12,2} & \dots & H_{12,12} - \Delta_{12,12}W \end{pmatrix} = 0$$

Donde

$$\Delta_{m,n} = \int \Psi_m^* \Psi_n d\tau$$

Este procedimiento aún realizandolo por medio de una computadora resultaría muy tardado y laborioso. Existe en la literatura⁴ un análisis similar para la molécula H_3^+ que se expondrá a continuación. El resultado obtenido para el H_3 sólo podrá ser considerado como una aproximación del HD_2^+ , ya que a pesar de que la estructura electrónica entre las dos moléculas es la misma, su efecto isotópico es distinto. En este análisis se consideraron seis funciones con las que se harían las combinaciones lineales, de tal forma que se obtuviera la configuración más estable para la molécula.

Estas funciones son:

$$\Psi_1 = U_a(1)U_b(2) + U_b(1)U_a(2)$$

$$\Psi_2 = U_a(1)U_c(2) + U_c(1)U_a(2)$$

$$\Psi_3 = U_b(1)U_c(2) + U_c(1)U_b(2)$$

$$\Psi_4 = U_a(1)U_a(2) + U_a(1)U_a(2)$$

$$\Psi_5 = U_b(1)U_b(2) + U_b(1)U_b(2)$$

$$\Psi_6 = U_c(1)U_c(2) + U_c(1)U_c(2)$$

Después por métodos computacionales y variación de parámetros se observó cual debería ser la configuración más estable. Primeramente se mantuvieron fijas dos distancias internucleares y todos los exponentes orbitales de las funciones de onda, para así poder tratar de determinar la distancia internuclear restante y por lo tanto determinar la configuración de la molécula. En los primeros cálculos al utilizar tres orbitales $1s$, las distancias internucleares de 1.66 Bohr y los exponentes orbitales de 1.4 se observó un pronunciado mínimo en energía para un ángulo de 60 grados, sugiriendo que un triángulo equilátero determinaba la configuración más estable. Para comprobar las medidas obtenidas a una mejor aproximación se consideraron tres orbitales más $1s'$ a distancias internucleares de 1.625 Bohr con $\alpha(1s) = 1.4$ y $\alpha(1s') = 0.725$ como exponentes orbitales. Los resultados fueron básicamente similares con la excepción de que las energías del estado base fueron menores. La comprobación experimental de estos resultados está dada en un trabajo realizado por S.C. Goh y J.B. Swan⁵

Ahora bien, las moléculas también tienen movimientos vibracionales y rotacionales, sin embargo, el proceso de excitación en el que se esta interesado es rápido comparado con estos movimientos, es decir, para la más baja energía incidente usada en el experimento (1-5 keV.), el tiempo de las interacciones es del orden de 10^{-15} segundos, en cambio, el período vibracional es del orden de 10^{-14} segundos y de 10^{-12} para el movimiento rotacional², es decir 10 y 1000 veces más lento, por lo tanto se puede considerar a la molécula prácticamente detenida en el momento de la colisión. Debido a lo anterior, analizar el movimiento rotacional de la molécula no tendría ningún sentido útil. El movimiento vibracional se analizará superficialmente ya que la diferencia entre el tiempo de colisión y el del movimiento vibracional es de 10, y en algún momento podría afectar al experimento. Específicamente se encontrarán las frecuencias normales de vibración de la molécula triatómica.

La energía cinética y potencial en término de coordenadas generalizadas es:

$$T = 1/2 \sum_i M_i q_i^2$$

$$V = 1/2 \sum_{i,k} c_{ik} q_i q_k$$

Utilizando el cambio de coordenadas

$$q_k = \sum_{l=1}^{3N} B_{kl} Q_l$$

Donde las Q_l son las coordenadas normales

Ahora, si suponemos la condición $\sum_l B_{kl}^2 = 1$, que nos asegura que la transformación deja inalterada una suma de cuadrados, por ser una transformación ortogonal obtenemos:

$$T = 1/2 \sum_l M_l Q_l^2$$

$$V = 1/2 \sum_l \lambda_l Q_l^2$$

Substituyendo en la ecuación de Schödinger se obtiene :

$$\sum_{l=1}^{3N} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Q_l^2} + \frac{2}{\hbar} (E - 1/2 \sum_{l=1}^{3N} \lambda_l Q_l^2) \Psi = 0$$

Esta ecuación es separable y se puede obtener una solución de la forma

$$\Psi = \Psi_1(Q_1) \Psi_2(Q_2) \dots \Psi_{3N}(Q_{3N})$$

Por lo tanto para una k dada se tiene que:

$$\frac{d^2\Psi_k}{dQ_k^2} + \frac{2}{\hbar}(W - 1/2\lambda_k Q_k^2)\Psi_k = 0$$

Esta ecuación es idéntica al oscilador armónico con solución

$$\Psi_k = N_k e^{-\alpha Q_k^2/2} H_k(\sqrt{\alpha} Q_k)$$

Donde H_k son los polinomios de Hermite

Por lo tanto los niveles de energía están dados por:

$$W = (k + 1/2)h\nu_k \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

con ν_k representando una frecuencia del k -ésimo modo normal de vibración

$$\nu_k = \frac{\sqrt{\lambda_k}}{2\pi}$$

donde las λ_k se calculan con la ecuación secular:

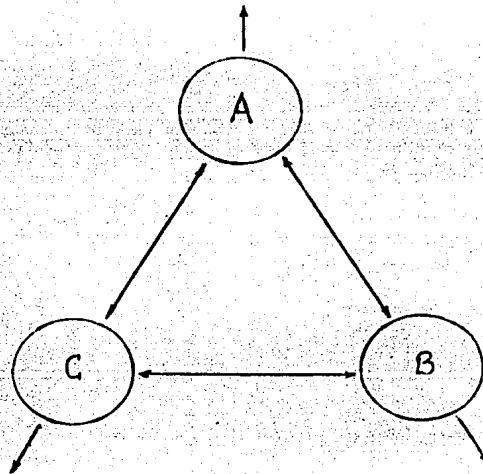
$$\det \begin{pmatrix} \frac{c_{11}}{M_1} - \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{c_{22}}{M_2} - \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{c_{33}}{M_3} - \lambda_3 \end{pmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow \lambda_1 = \frac{c_{11}}{M_1}, \quad \lambda_2 = \frac{c_{22}}{M_2}, \quad \lambda_3 = \frac{c_{33}}{M_3}.$$

donde M_i y $c_{i,k}$ están dadas en las ecuaciones para la energía potencial y cinética; así, para el caso particular de la molécula de H_3^+

$$M_1 = M_2 = M_3 = M_H$$

Las c_{ik} dependen de la disposición espacial que se muestra en la siguiente figura:



Interacción entre los 3 átomos de la molécula H_3^+

Así que:

$$V = 1/2(aQ_1^2 + bQ_2^2 + bQ_3^2)$$

de donde

$$c_{11} = c_{22} = 2(a + b); \quad c_{33} = 4b$$

Se observa experimentalmente⁴ que las frecuencias normales de vibración son:

$$\nu_1 = 3354\text{cm}^{-1}; \quad \nu_2 = \nu_3 = 2790\text{cm}^{-1}$$

ii) Análisis de Colisiones Disociativas

Para los experimentos de física molecular generalmente se emplean dos técnicas de detección, la espectroscopía electrónica y el análisis por productos de colisión.

De estos dos métodos la técnica de colisiones se ha convertido actualmente en la más valiosa herramienta experimental con la que disponemos y la que se utilizará en el presente trabajo.

La investigación de productos de la colisión de partículas producidas por disociación de haces moleculares es una importante fuente de información directa de los mecanismos de disociación y de la estructura de estos iones. En ocasiones el momento de las partículas dispersadas también es registrado.

El proceso disociativo es aquel en el que la molécula bajo estudio se separa en dos o más partes, pudiéndose inferir algunas de sus características y propiedades mediante el análisis detallado de sus productos, los cuales son estudiadas en este experimento particular por medio de sus distribuciones angulares y de energía como a continuación se expondrá.

ii 1) Distribuciones Angulares

En este experimento se observan los ángulos en el sistema de laboratorio a los que los fragmentos disociados son emitidos. En base a esto puede determinarse la energía sobre el nivel de disociación del ion (W) si su canal es conocido (HD^+ y D_2^+).

Se estudiarán 3 procesos de excitación, para los cuales se derivarán leyes particulares.

a) Excitación electrónica en un nivel de cruce. En este caso la sección eficaz depende sólo levemente de la energía colisional, dependiendo principalmente de factores geométricos tales como la separación atómica entre los átomos o la orientación de la molécula en el momento de la colisión. Para hacer este análisis se supondrán las siguientes condiciones.

i) Como ya se dijo antes, el proceso de captura debe ocurrir en un tiempo

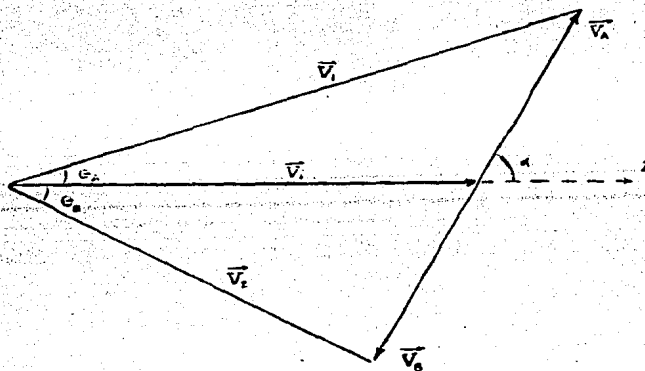
mucho menor que el movimiento vibracional o rotacional de la molécula.

ii) La energía de disociación debe ser mucho mayor que las energías rotacionales, aun para la menor energía empleada en el experimento. Esto es esencial para asegurar que los productos disociados sean emitidos en dirección a la línea que une a los dos núcleos en el momento del proceso de captura.

iii) Todas las orientaciones de los iones moleculares incidentes son igualmente probables.

iv) Las energías de disociación son pequeñas comparadas con las energías incidentes.

v) El centro de masa del ion incidente sufre solamente una pequeña deflexión debida a la colisión, así la diferencia angular entre el movimiento del fragmento y la dirección del haz incidente es debida puramente a las componentes transversales de la velocidad de los fragmentos disociados.



Relación entre los dos marcos de referencia

Para hacer este análisis se deberá relacionar la situación del proyectil tanto en el sistema centro de masa como en el laboratorio, el cual se realiza

en un trabajo dado en las referencias generales.

La velocidad relativa de los dos marcos de referencia se encuentra sobre el eje Z, esto implica que:

$$\phi_A = \Phi \quad \phi_B = \pi + \Phi \quad (\text{Proyección azimutal})$$

y por la ley de los senos:

$$\frac{\text{sen}\theta_1}{v_A} = \frac{\text{sen}\alpha}{v_1}$$

$$\frac{\text{sen}\theta_2}{v_B} = \frac{\text{sen}\alpha}{v_2}$$

y como v_A y $v_B \ll v_i$ (condición iv) $\Rightarrow v_1 \approx v_2 \approx v_i$

$$\text{sen}\theta_A = \left(\frac{v_A}{v_i}\right) \text{sen}\alpha = \left(\frac{m_B E_A}{m_A E_i}\right)^{1/2} \text{sen}\alpha \dots (A)$$

$$\text{sen}\theta_B = \left(\frac{v_B}{v_i}\right) \text{sen}\alpha = \left(\frac{m_A E_B}{m_B E_i}\right)^{1/2} \text{sen}\alpha \dots (B)$$

Derivando ... (A) obtengo:

$$\cos\theta_A d\theta_A = \left(\frac{m_B E_A}{m_A E_i}\right)^{1/2} \cos\alpha d\alpha$$

$$d\alpha = \frac{\cos\theta_A d\theta_A}{\cos\alpha} \left(\frac{E_i m_A}{E_A m_B}\right)^{1/2}$$

$$\text{sen}\alpha d\alpha = \left(\frac{E_i m_A}{E_A m_B} \right) \frac{\cos\theta_A \text{sen}\theta_A}{\cos\alpha} d\theta_A$$

y a primera aproximación $\cos\theta_A \approx 1$

$$\text{sen}\alpha d\alpha = \left(\frac{E_i m_A}{E_A m_B} \right) \frac{\text{sen}\theta_A}{\cos\alpha} d\theta_A$$

$$\text{sen}\alpha d\alpha d\Phi = \left(\frac{E_i m_A}{E_A m_B} \right) \frac{\text{sen}\theta_A}{\cos\alpha} d\theta_A d\phi_A$$

$$\left(\frac{E_i m_A}{E_A m_B} \right) \frac{\text{sen}\theta_A d\theta_A d\phi_A}{\sqrt{1 - \text{sen}^2\alpha}} \approx \left(\frac{E_i m_A}{E_A m_B} \right) \frac{\text{sen}\theta_A d\theta_A d\phi_A}{\left(1 - \left(\frac{m_A E_i}{m_B E_A} \theta_A^2 \right) \right)^{1/2}}$$

$$d\Omega = \left(1 - \left(\frac{m_A E_i}{m_B E_A} \theta_A^2 \right) \right)^{-1/2} \left[\frac{E_i m_A}{E_A m_B} \right] d\omega_A$$

La cual relaciona el elemento de ángulo sólido en los dos marcos de referencia.

El siguiente paso es encontrar la 'sección eficaz' de los productos de la colisión (realmente no podemos tomar el nombre de sección eficaz ya que esta mide los procesos dispersados y no disociados) esto es:

$$\frac{d\sigma}{d\omega}$$

Para esto queremos saber cual es el número de fragmentos encontrados en la sección diferencial del ángulo sólido $d\Omega$.

Por lo tanto:

$$dN_A = NN_t \int dR_{12} \int dR_3 \rho(R_{12}, R_3) \sigma_e(R_{12}, R_3, \alpha) \frac{d\Omega}{4\pi}$$

donde:

N = Número de proyectiles.

N_t = Número de partículas en el blanco.

σ_e = Sección eficaz de excitación.

$\rho(R_{12}, R_3) dR_{12} dR_3$ = Probabilidad de que la configuración molecular se encuentre entre R_{12} y $R_{12} + \Delta R_{12}$ y R_3 y $R_3 + \Delta R_3$

$\frac{d\Omega}{4\pi}$ = El elemento de área en el sistema de centro de masa.

Donde R_3 es la distancia del centro de masa al producto disociado que se está midiendo y R_{12} es la distancia entre los productos disociados.

Así si cambiamos el sistema de referencia de centro de masa al laboratorio obtenemos con $E_A = E_d$:

$$dN_A = \frac{NN_t}{4\pi} \int dR_{12} \int dR_3 \rho \sigma_e \frac{E_i m_A}{E_d^{1/2} m_B} \frac{d\omega_A}{\left(E_d - \left(\frac{m_A E_i \theta_A^2}{m_B}\right)\right)^{1/2}}$$

así relacionando dN_A con $\frac{d\sigma_A}{d\omega}$ se tiene que

$$\frac{d\sigma_A}{d\omega} = \frac{1}{NN_t} \frac{dN_A}{d\omega_A}$$

Donde el subíndice A indica a la partícula que se está midiendo.

⇒

$$\frac{m_B}{m_A} \frac{1}{E_i} \frac{d\sigma_A}{d\omega} = \frac{1}{4\pi} \int dR_{12} \int dR_3 \frac{\rho \sigma_e}{E_d^{1/2} \left(E_d - \left(\frac{m_A E_i \theta_A^2}{m_B}\right)\right)^{1/2}}$$

$$= f\left(\frac{m_A}{m_B} E_i \theta_A^2\right) \dots (1)$$

Utilizando el mismo procedimiento para B se obtiene que:

$$\frac{m_A}{m_B} \frac{1}{E_i} \frac{d\sigma_B}{d\omega} = f\left(\frac{m_B}{m_A} E_i \theta_B^2\right) \dots (2)$$

Las ecuaciones ... (1) y ... (2) dan una descripción para este proceso en término de variables reducidas relacionando para cualquier energía las distribuciones angulares con las energías de disociación probables y las masas de los productos.

De las ecuaciones anteriores podemos observar que se introdujo una función f que depende de las masas de los productos disociados, de la energía incidente, y del ángulo al que se observa uno de los fragmentos. Existen dos puntos referentes a la función que se van a considerar. El primero se refiere a consideraciones geométricas, es decir, los factores geométricos tales como la separación atómica y la orientación de la molécula en el instante de la colisión sólo afectan el ancho de la función y no su estructura general. Para observar el segundo punto debemos referirnos a la fórmula integral de f .

$$f\left(\frac{m_A}{m_B} E_i \theta_A^2\right) = \frac{1}{4\pi} \int dR_{12} \int dR_3 \frac{\rho\sigma_e}{E_d^{1/2} \left(E_d - \left(\frac{m_A E_i \theta_A^2}{m_B}\right)\right)^{1/2}}$$

En esta forma se ve que cuando

$$E_d = \frac{m_A}{m_B} E_i \theta_A^2$$

se produce una discontinuidad, sin embargo esta situación no se observa experimentalmente ya que los aparatos de medición tienen sólo una cierta resolución, formandose en las gráficas un pico pronunciado pero finito.

Ahora si se analiza la integral con más cuidado se puede observar que esta no está definida para todos los valores de E_d como se verá a continuación:

Primero se considerará que σ_e es pequeña para un proceso de excitación determinado, y a ρ constante para cada intervalo considerado, y ya que las integrales operan sobre R_{12} y R_3 desarrollando alrededor de E_d se obtiene que:

$$\frac{\gamma d\sigma_A}{E_i d\omega} = \frac{1}{E_d} \sum_{n=0}^{\infty} a_n \sigma_{e2} \left(\frac{E_i \theta_A^2}{\gamma E_d} \right)^n \dots (3)$$

donde

$$\gamma = \frac{m_A}{m_B}$$

De esta expresión se observan serias dificultades cuando $E_d = 0$, ya que en este caso la expresión no está definida, es decir se presenta un pico infinito en la distribución angular, que como se observará después, corresponde a una energía de disociación pequeña.

Si nuevamente se observa la fórmula ... (3) se encontrará que la suma únicamente converge cuando $E_i \theta_A^2 < \gamma E_d$ lo que hace imposible una interpretación exacta de los resultados experimentales cuando la condición anterior no se cumple

Como conclusión para este proceso, se puede decir que cuando se grafica en término de variables reducidas si encontramos una sola curva para cualquier energía incidente se sugiere un proceso de excitación cuasi-adiabático en un nivel de cruce localizado.

b) Excitación electrónica con un salto significativo en energía. En este caso la sección eficaz de excitación dependerá de la energía incidente. A pesar de esto, las suposiciones dadas para el caso anterior aún serán válidas y por lo tanto la ley derivada seguirá siendo aplicable; La función f graficada en papel semilogarítmico tendrá la misma forma independientemente de la energía incidente, sin embargo, estas curvas irán aumentando en valor absoluto según la energía de la colisión aumente.

c) Excitación colisional directa hacia el continuo vibracional en una colisión adiabática. En este proceso la disociación de los fragmentos es causada por la polarización que induce fuerzas de tensión sobre el proyectil⁶.

El potencial de interacción V causa un impulso vibracional P_V que se transmite al sistema de las dos masas, y es:

$$P_V = - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial V}{\partial R_{AB}} dt = - \frac{1}{V_i} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial V}{\partial R_{AB}} dZ_c$$

⇒

$$E_V = (2\mu_{AB}V_i^2)^{-1} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial V}{\partial R_{AB}} dZ_c \right|^2 = \frac{1}{E_i} g(b, \theta, R_{AB})$$

Donde:

Z_c es el eje de la colisión

V_i es la velocidad incidente del proyectil

$g(b, \theta, R_{AB})$ es una función arbitraria

E_V es la energía vibracional

μ_{AB} es la masa reducida de los fragmentos

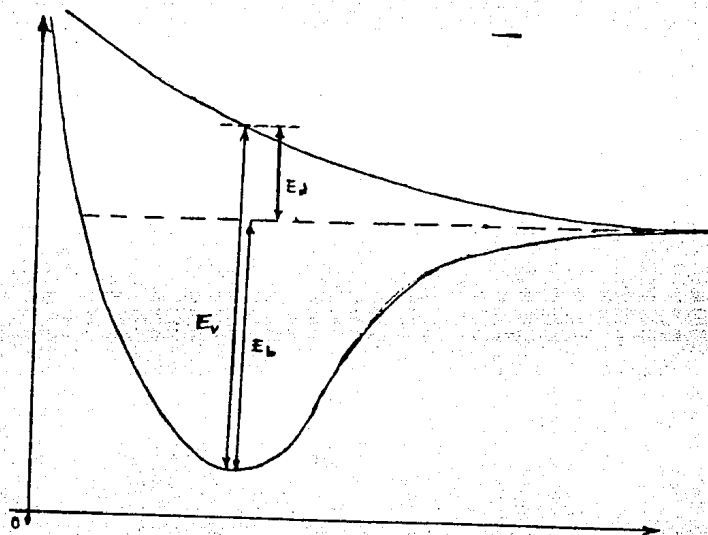
R_{AB} es la separación entre las dos masas disociadas

b es el parámetro de impacto

θ describe la orientación del vector que une las dos masas disociadas con el haz incidente en el marco de referencia del laboratorio al tiempo del impacto.

La ecuación para E_V muestra que la energía vibracional sólo depende de factores geométricos.

Ahora bien, la energía de disociación E_d está dada por $E_d = E_V - E_b$ donde E_b es la energía de amarre, es decir, la energía que tiene la molécula desde su estado vibracional inicial hasta el continuo, y E_d es la energía sobre el nivel de disociación. Esquemáticamente se tiene lo siguiente:



Si suponemos que la dependencia de E_V con respecto al parámetro de impacto va como el inverso de una potencia se tiene explícitamente que:

$$E_V = \frac{g(\theta, R_{AB})}{E_i b^n} = E_d + E_b$$

De donde se sigue que¹

$$\frac{m_B}{m_A E_i} \frac{d\sigma_A}{d\omega} = \frac{1}{E_i^{\frac{1}{n}}} f\left(\frac{m_A}{m_B} E_i \theta_A^2\right)$$

$$\frac{m_A}{m_B E_i} \frac{d\sigma_B}{d\omega} = \frac{1}{E_i^{\frac{1}{n}}} f\left(\frac{m_B}{m_A} E_i \theta_B^2\right)$$

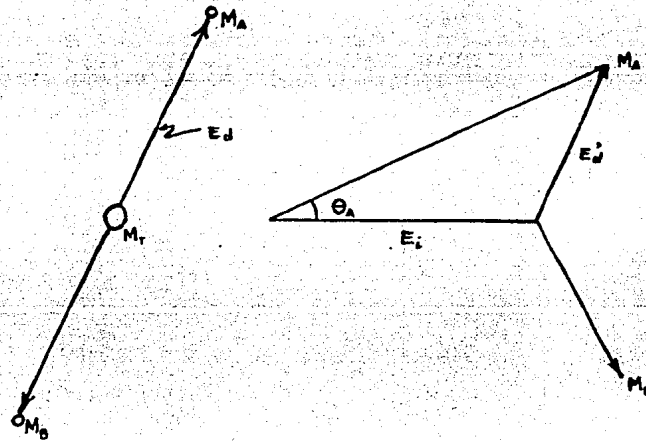
Ahora bien, debido a la dependencia de E_V con respecto al parámetro de impacto, se muestra que para una disociación colisional directa, el lado derecho de la ecuación decrece al incrementarse la energía colisional E_i , así, un proceso en el que se encuentran distribuciones angulares que decrecen al incrementarse la energía colisional sugieren este proceso.

Con este análisis queda claro que las gráficas obtenidas al calcular la sección diferencial del fragmento deseado son una huella digital del proceso de disociación encontrado.

ii 2) Distribuciones en Energía

Para analizar las distribuciones en energía se necesitará nuevamente analizar a los dos sistemas de referencia considerados.

Esquemáticamente se tiene:



Relación entre los dos marcos de referencia

La conservación del momento para el sistema centro de masa S' esta dada por:

$$m_A V_{A'} = m_B V_{B'}$$

de donde se encuentra que:

$$E_d = \frac{m_A}{2m_B} (m_A + m_B) V_A'^2$$

siendo m_A la masa detectada en el laboratorio.

Ahora para poner la energía de disociación en término de medidas obtenidas en el laboratorio se tiene que:

$$V_A'^2 = V_A^2 + V_{cm}^2 - 2V_A V_{cm} \cos \theta_A$$

⇒

$$E_d = \frac{m_A m_T}{2m_B} (V_A^2 + V_{cm}^2 - 2V_A V_{cm} \cos \theta_A) \dots (1)$$

con $m_T = m_A + m_B$

$$\frac{m_A V_A^2}{2} = E_d' \Rightarrow V_A^2 = 2 \frac{E_d'}{m_A}$$

$$\frac{m_T V_{cm}^2}{2} = E_i \Rightarrow V_{cm}^2 = 2 \frac{E_i}{m_T}$$

substituyendo en ... (1) obtengo:

$$E_d = \frac{1}{2} \frac{m_A}{m_B} m_T \left(2 \frac{E_d'}{m_A} + 2 \frac{E_i}{m_T} \pm 4 \sqrt{\frac{E_d' E_i}{m_T m_A} \cos \theta_A} \right)$$

finalmente

$$E_d = \frac{m_T}{m_B} E_d' + \frac{m_A}{m_B} E_i \pm \frac{2}{m_B} \sqrt{E_d' E_i m_A m_T \cos \theta_A}$$

De aquí podemos obtener la energía de disociación en función de las masas de los fragmentos estudiados, de la energía incidente, y de la energía medida en laboratorio.

Como nuestro análisis se quiere realizar a un ángulo de cero grados en el sistema de laboratorio $\cos\theta_A \rightarrow 1$ y la fórmula final queda como:

$$E_d = \frac{m_T}{m_B} E'_d + \frac{m_A}{m_B} E_i \pm \frac{2}{m_B} \sqrt{E'_d E_i m_A m_T}$$

donde E_d es la energía final del fragmento A en el laboratorio.

iii) Resultados de la disociación colisional al emplear H_2 como blanco

Como punto general para todos los productos de disociación se observó una excitación electrónica fuertemente dependiente de la velocidad, sin embargo, para cada fragmento se observaron otras características que se analizarán a continuación.

iii 1) Fragmento H^+

Se midieron las distribuciones angulares de este producto a seis energías diferentes. Se graficaron según las leyes ya derivadas anteriormente. En las gráficas no se observaron estructuras demasiado definidas, así cuando los valores fueron multiplicados por una constante arbitraria para cada energía la curva mostraba una pequeña protuberancia que se desviaba de la curva original.

Al graficar esta protuberancia una vez cortada la posible contribución de otros procesos se observó una curva universal que indicaba la posible existencia de un estado electrónico determinado. También se observó que la porción de ángulos pequeños estudiada en el experimento no responde de la misma manera que la porción de ángulos grandes, es decir, en esta región debe ocurrir otro proceso de disociación diferente al estudiado anteriormente.

La localización del máximo más notable en la distribución angular corresponde a $E_d = 6.7$ eV. con puntos medios en 5.4 eV. y 8.9 eV. Estos valores concuerdan bastante bien con los que se obtienen al medir la distribución de energía, de donde se observan dos procesos de disociación distintos que corresponden a una energía de disociación pequeña (responsable del pico a 0 grados en la distribución angular) y un pico centrado en $E_d = 6.7$ eV. La aparentemente exagerada anchura de la distribución de energía del H^+ no es un problema de resolución instrumental sino que es debido a la considerable separación del H^+-D_2 en el instante de la colisión dando lugar a un gran número de estados vibracionales.

También se observaron indicios de disociación colisional directa para energías de disociación pequeñas.

iii 2) Fragmento D^+

Los resultados obtenidos muestran una estructura fuertemente dependiente de la energía sobre un fondo que decrece monótonamente y que sigue en forma regular la ley de escalamiento descrita por las ecuaciones ... (1) y ... (2)

Es por tanto posible distinguir dos procesos disociativos. Uno es debido a la excitación electrónica en un nivel de cruce ya que el estado encontrado es independiente de la energía incidente. El otro muestra una dependencia energética que sugiere gran excitación no localizada. Este fenómeno se presenta para ángulos grandes.

El máximo de la estructura observada está en $\gamma E_i \theta^2 = 16$. KeV-deg², al que le corresponde una energía de disociación de 5.1 eV. en un intervalo entre 2.7 y 10.5 eV. En la distribución de velocidades se observa un triplete con energías de 2.5, 5.1 y 8 eV.

Al comparar el fragmento D^+ con el H^+ se observaron diferentes valores para el pico de la energía de disociación y diferente configuración en las distribuciones de velocidad, que junto con el hecho de que para energías de disociación pequeñas el H^+ registra indicios de colisión directa sugiere que estos productos surgen de diferentes procesos de excitación correspondientes a diferentes geometrías del HD_2^+ , es decir, se observa un efecto isotópico.

iii 3) Fragmento HD^+

En la distribución de energía se encontraron dos picos poco definidos en 1 y 3.3 eV. De los dos picos encontrados se observó consistencia con el que aparece en las distribuciones angulares para $\sqrt{\gamma E_i} \theta = 3.3$. El pico de 1 eV. no se observa en las distribuciones angulares por razones instrumentales.

iii 4) Fragmento D_2^+

En la distribución de energía se obtuvieron dos vestigios de pico en $E_d = 1.8$ y 6.7 eV. Al igual que con el caso anterior sólo se pudo analizar la distribución angular que corresponde a la energía de disociación para $\sqrt{\gamma E_i} \theta = 4.7$, es decir, 6.7 eV. que concuerda con lo observado en la distribución de

velocidad.

Ahora, el hecho de que los picos de los fragmentos D_2^+ y H^+ tengan la misma energía de disociación sugiere que provienen de un estado de Rydberg doblemente ionizado con el carozo en estado repulsivo. En tal caso la disociación de este carozo doblemente ionizado proviene a su vez de dos iones H^+ y D_2^+ . Esta debe ser la razón más factible por la que los espectros de energía disociada del $D_2^+ + H^0$ y $D_2^0 + H^+$ es la misma. Por último se sugiere que los fragmentos H^+ y D_2^+ provienen de modos vibracionales del HD_2^{++} en la colisión al igual que los productos D^+ y HD^+ corresponden al mismo modo vibracional

Técnicas experimentales para medir la producción de iones positivos de HD_2^+ en Argón

i) Breve descripción de dispositivos experimentales

Ya que el énfasis del presente trabajo es el análisis de los resultados experimentales de los procesos de disociación del HD_2^+ en Argón y no el estudio de los dispositivos experimentales para este fin, estos sólo serán descritos someramente, los cuales se encuentran ampliamente estudiados en las referencias 7 y 8.

i1) Fuente de Iones

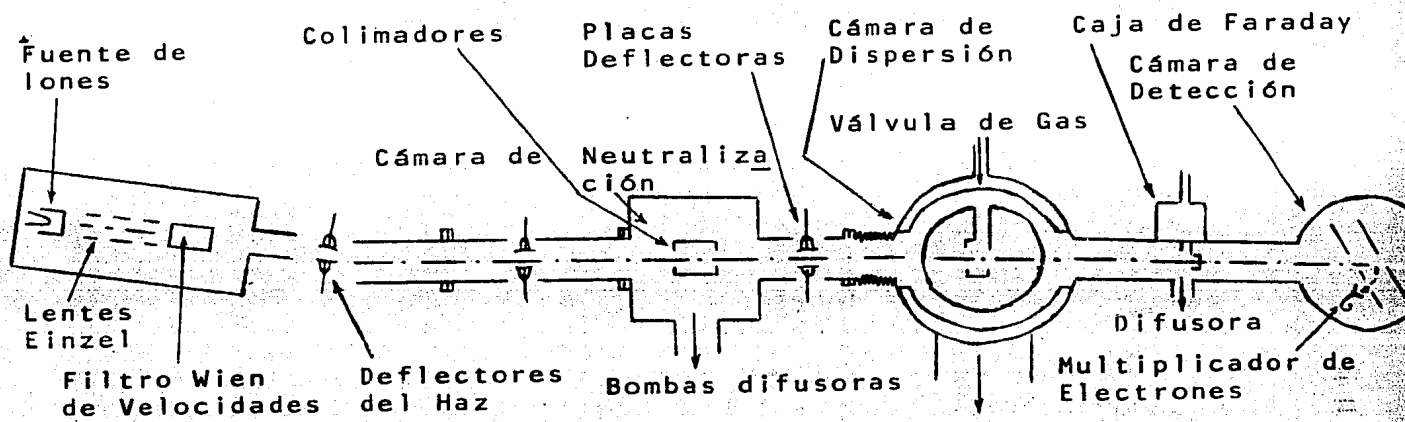
La primera parte del dispositivo es el lugar donde se crean los proyectiles para hacerlos incidir sobre el blanco que previamente se haya escogido, en nuestro caso la fuente empleada es un colutrón, la cual puede producir proyectiles con energías del orden de unos pocos keV. y con una confiabilidad para la energía de un proyectil de 0.1 eV. , la cual, para el experimento que se está realizando es adecuada.

i2) Sistema de Aceleración y Enfoque

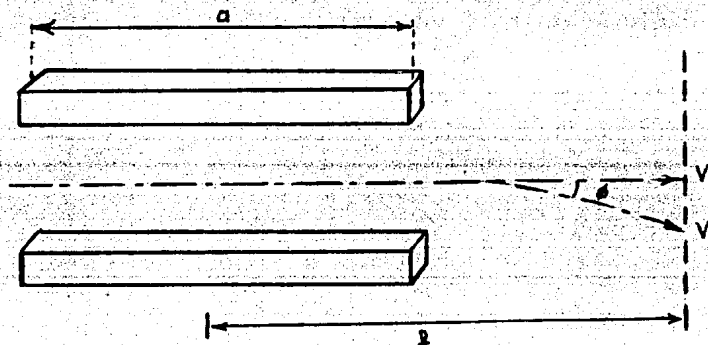
Las lentes electrostáticas se emplean para enfocar haces de partículas cargadas en diversos dispositivos experimentales. Generalmente se colocan después de la fuente de partículas cargadas. Cuando el aparato consta de dos electrodos a diferente potencial, además de enfocar, este puede acelerar o desacelerar las partículas. Cuando son de tres elementos, estos se conectan de tal forma que el único propósito del dispositivo sea el de enfocar. En el caso de nuestro interés, se empleó una lente 'Einzel' porque no se deseaba modificar la energía de los iones hidrogénicos, sino únicamente enfocarlos.

i3) Filtro de Velocidades

Posteriormente se emplea un analizador de velocidades. El dispositivo separador está formado por un campo magnético y un campo eléctrico cruzado; de esta forma un ión con velocidad v y masa m_0 moviéndose a través del filtro de velocidades no es deflectado si $Bev = eE$ es decir:



Aparato empleado en el Experimento



Separador de Haz

$$E = B \sqrt{\frac{2ev}{m_0}}$$

Así los iones de diferente masa m sufren una fuerza centrípeta

$$mv_x^2 R^2 = evB - e\mathcal{E}$$

6

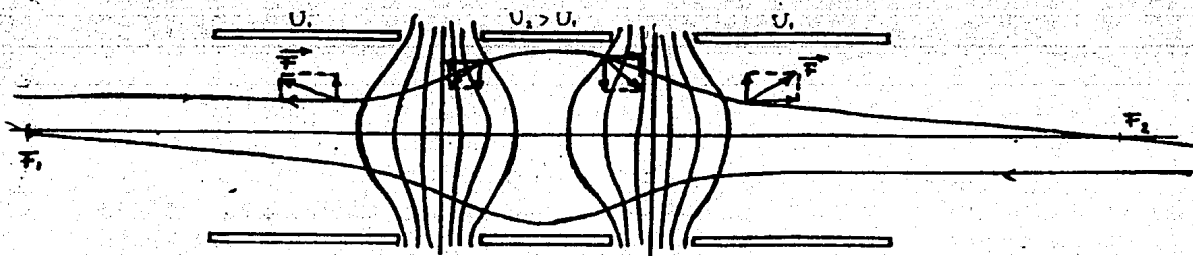
$$\frac{mv_x^2}{R} = e\mathcal{E} \left[\sqrt{\frac{m_0}{m}} - 1 \right]$$

de donde se puede obtener el radio de curvatura desviado con una dispersión de:

$$D = \frac{\frac{1}{2} l a \mathcal{E} \left[\sqrt{\frac{m_0}{m}} - 1 \right]}{V}$$

Sus principales características son el tener pequeñas dimensiones, movilidad, dispersión ajustable, y requerirse un sistema simple de vacío.

El filtro de velocidades es en si un filtro de Wien



lente 'Einzel'

La longitud del filtro es L y si $a_m = a_e$, es decir, el radio de curvatura producido por los campos eléctrico y magnético es igual, la dirección del haz es una línea recta.

Ahora si suponemos $L \ll a_m$ los planos de H_o y H_i coinciden en el centro y los puntos focales se encuentran en S_o y S_i , esto implica que el sistema tiene una dispersión de velocidad tal que la imagen está desplazada según $D = a_m^{-1} \beta L S$ donde S es la distancia del centro del filtro al plano imagen.

Ahora como los iones son acelerados por un potencial dado V con $\beta = \frac{1}{2} \gamma$ y $\gamma = \frac{\Delta M}{M}$ el sistema posee un cierto astigmatismo producido por el filtro, pero como f es grande comparado con la distancia a la imagen el efecto es despreciable

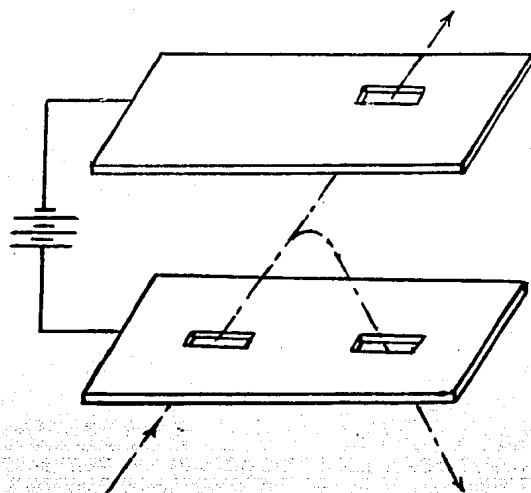
i4) Celdas de interacción

El ión de HD_2^+ pasa por una celda de interacción, la cual consta de un cilindro de 2.5 cm. de largo y 2.5 cm. de diámetro. Su entrada tiene 1 mm. de diámetro y su salida tiene un diámetro de 6 mm. Todas las aberturas tienen bordes de navaja. La presión del gas, en este caso Argón, fué medida por un manómetro capacitivo. En esta parte del dispositivo experimental es necesario un eficiente sistema de bombeo, ya que se debe mantener la celda de interacción a una presión típica de 3×10^{-4} torr. y sus alrededores a 5×10^{-7} . Entre la celda de interacción y el sistema de detección se encuentra una caja de Faraday con el objeto de medir el total de iones incidentes.

i5) Sistemas de Detección

El sistema detector se encarga de medir los fragmentos disociados. Este rota en un plano horizontal alrededor del centro geométrico de la celda de interacción mediante un sistema de rotación controlado por computadora que da una gran precisión. Los ángulos mayores de siete grados en este sistema no son medibles. Las trayectorias y aberturas fueron escogidas de tal manera que la desviación cuadrática media en la resolución angular fuera del orden de 0.1 grado.

Los productos disociados fueron energéticamente separados por un analizador parabólico electrostático a 45 grados que se bosquejará a continuación:



Analizador parabólico electrostático

La ley que describe el movimiento de las partículas es:

$$Y = \left(\frac{q\mathcal{E}}{8mV_0} \sec^2\theta \right) X^2$$

Donde para un ángulo de 45 grados $Y = 0.25 X$.

Dependiendo de la abertura B todos los productos cercanos a 45 grados pasarán, de donde se obtendrá el fragmento buscado. Finalmente los productos encontrados serán contados por un multiplicador de electrones de dínodo continuo. (chaneltrón).

iv) Errores

Para corregir nuestros resultados se tomaron en cuenta las siguientes fuentes de error:

Longitud de la celda de gas	12%
Resolución angular.....	0.1 grados
Calibración del detector.....	3%
Ruido del detector.....	menos del 8%

La necesidad de conocer estas medidas y sus errores surge directamente de la expresión que relaciona la sección eficaz con otros parámetros tales como el número de partículas incidentes, la eficiencia del detector, el tiempo de captura de datos, la presión registrada, la longitud de la celda de gas, el ángulo subtendido por el sistema y la corriente registrada. La fórmula mencionada es la siguiente:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{N(\theta)}{It\Pi\Delta\Omega\epsilon}$$

donde $\Pi = LP$.

De estas medidas se tuvieron secciones eficaces totales y diferenciales con una incertidumbre total del 10%.

Resultados de la producción de iones positivos de HD_2^+ en Argón

i) Distribuciones Angulares y de Energía

Al observarse la sección diferencial angular de los diferentes productos disociados al graficarse en término de variables reducidas se obtuvo para el H^+ y el D_2^+ un incremento al aumentar la energía incidente, lo cual hace suponer que se trata de un proceso del tipo ii), es decir, un proceso de excitación fuertemente dependiente de la velocidad.

Para el D^+ y el HD^+ se observó un decremento en el valor absoluto de la sección diferencial graficada en término de variables reducidas para un intervalo de energías alrededor de los 3 keV., para posteriormente a 4.15 y 5 keV. de energía incidente volver a aumentar, lo que hace suponer que para energías bajas se produce un proceso de disociación por colisión directa, pero una vez alcanzada cierta energía entre 3 y 4.15 keV. se tiende al proceso del tipo ii).

1).-Fragmento H^+

El comportamiento general de las distribuciones angulares graficadas en término de variables reducidas para todas las energías es el de una curva monótona decreciente con pequeñas oscilaciones superimpuestas que se desplazan a valores mayores de $\left(\frac{m_A}{m_B} E_i \theta^2\right)^{1/2}$ a medida que E_i aumenta. Así mismo el valor absoluto de $\frac{1}{E_i} \frac{m_B}{m_A} \frac{d\sigma}{d\Omega}$ aumenta a medida que E_i aumenta.

Por razones de claridad se han graficado separadamente los resultados para energías de 2.5 y 3 keV. y para 4.15 y 5 keV. Se observa de las figuras que las oscilaciones son menos pronunciadas al aumentar la energía. (figuras 1 y 2)

Debido al corrimiento de los máximos es difícil calcular energías de disociación de manera general. Como la distribución en energía se midió para 3.75 keV. se optó por analizar la distribución angular que más se acercara a este valor, es decir, la distribución angular de 4.15 keV. a fin de comparar los datos obtenidos de una y otra forma.

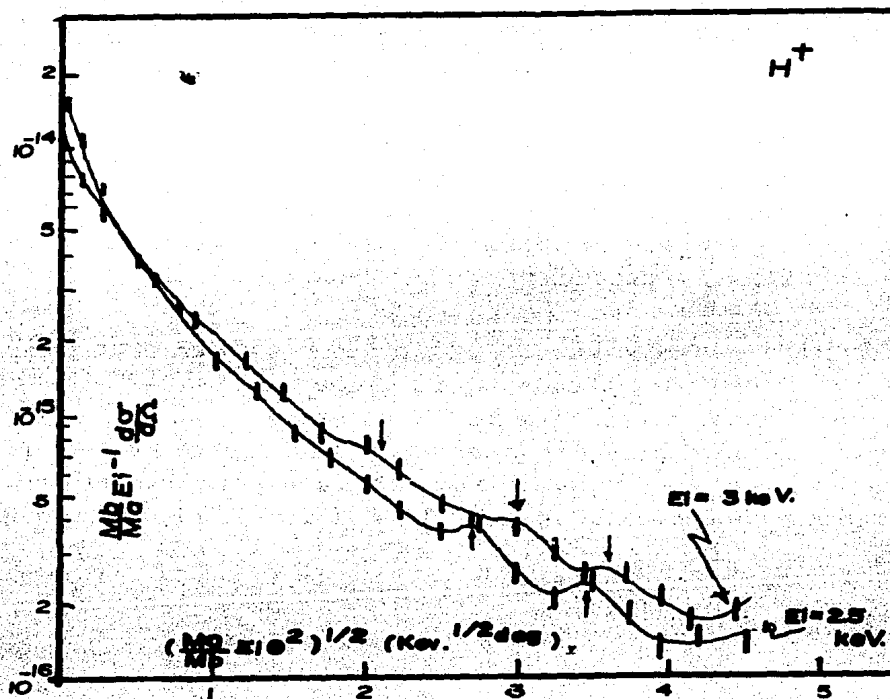


Fig 1.- Distribución angular del fragmento H^+ empleando variables reducidas para energías de 2.5 y 3 keV.

En la gráfica de la distribución angular en término de variables reducidas se observaron 3 picos definidos en $\sqrt{\gamma E \theta^2} = 2.2, 3.0$ y 3.5 los cuales empleando las técnicas antes expuestas corresponden a energías de disociación de 1.47, 2.74 y 3.88 eV. aproximadamente. En las distribuciones de energía se observan picos en 2.74 y 3.88 eV. que corresponden aproximadamente con los observados en las distribuciones angulares. (figura 3)

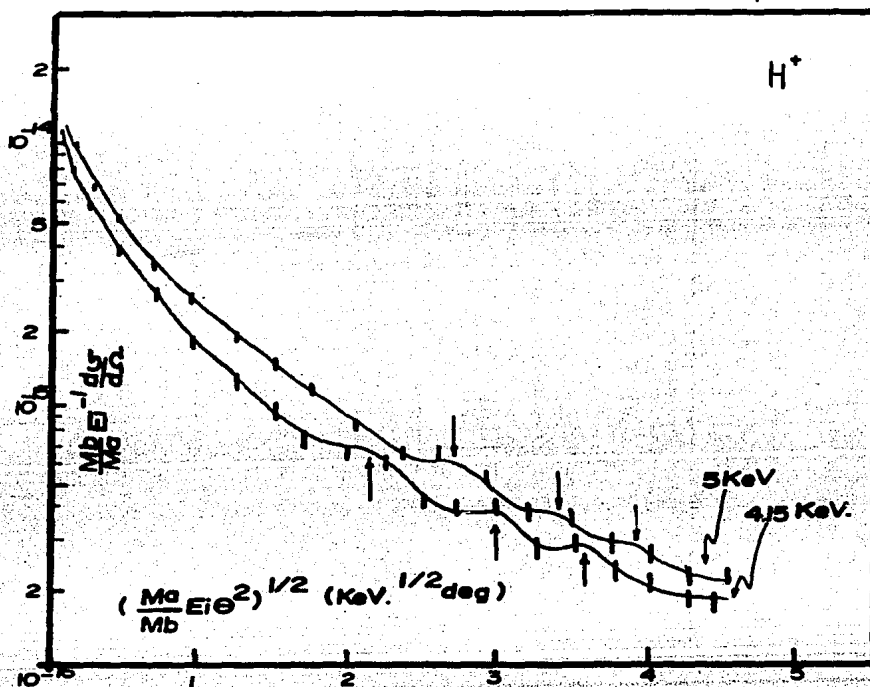


Fig 2.- Distribución angular del fragmento H^+ empleando variables reducidas para energías de 4.15 y 5 keV.

El pico correspondiente a 1.47 no se observa en la distribución de energía probablemente debido a razones instrumentales ya expuestas en el caso del H_2 .

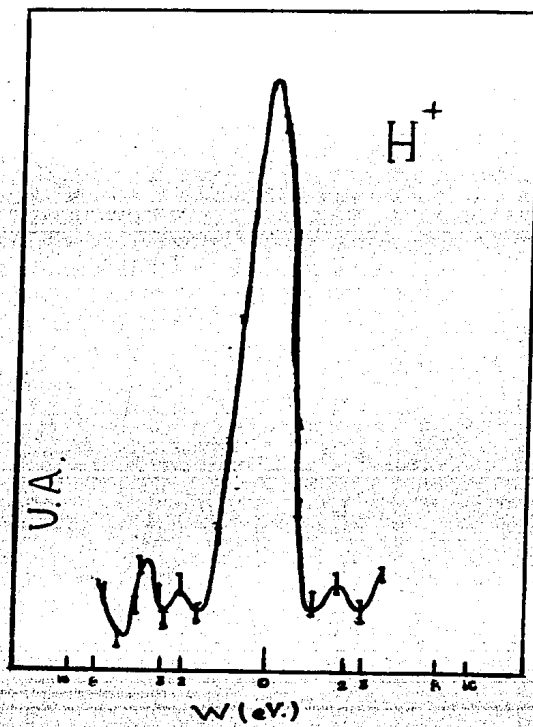


Fig 3.- Distribución en energía para el fragmento H^+

2).- Fragmento D^+

Las gráficas de la distribución angular (figuras 4 y 5) para el D^+ a energías incidentes de 2.5, 3, 4.15 kev. tomadas para ángulos mayores y menores que cero mostraron una notable simetría.

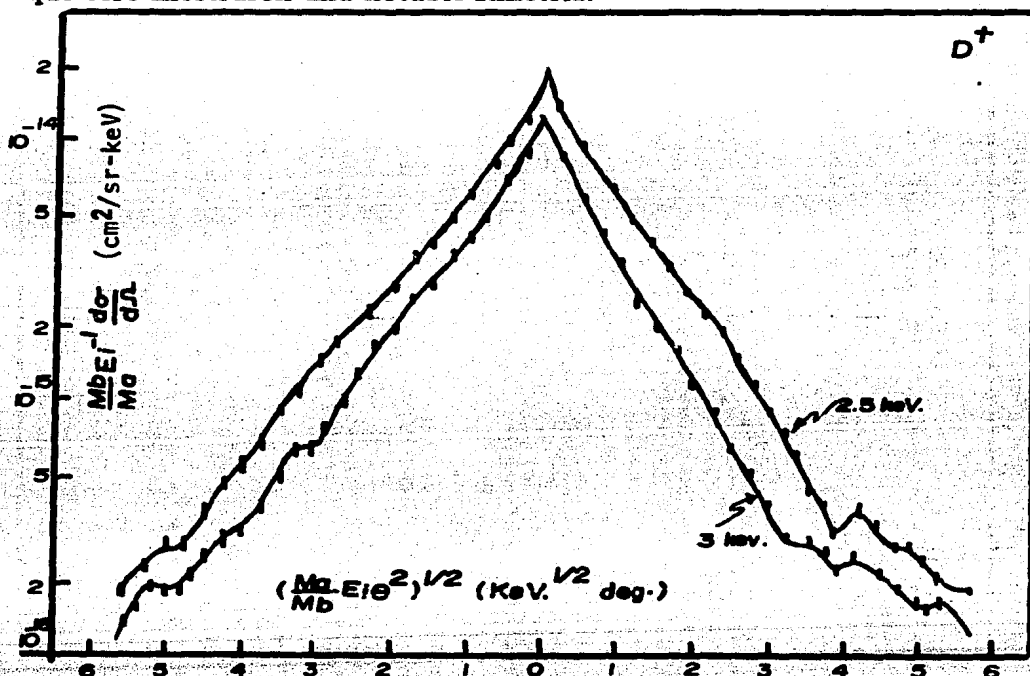


Fig 4.- Distribución angular del fragmento D^+ empleando variables reducidas para energías de 2.5 y 3 keV.

Al igual que en las distribuciones angulares del H^+ con el hidrógeno ionizado se observó un corrimiento hacia la derecha a medida que la energía aumentaba, por lo tanto, se decidió nuevamente analizar la gráfica energética de 4.15 keV. la cual presentaba 3 ligeros picos a $\sqrt{\gamma E \theta^2} = 2.95, 4.19$ y 5.18 en la gráfica de variables reducidas, a los cuales les corresponden energías sobre el nivel de disociación de 2.66, 5.34 y 8.17 eV. los que concuerdan a los encontrados en las medidas de distribución de energía. (figura 6).

Fig 5.- Distribución angular del fragmento D^+ empleando variables reducidas para una energía de 4.15 keV.

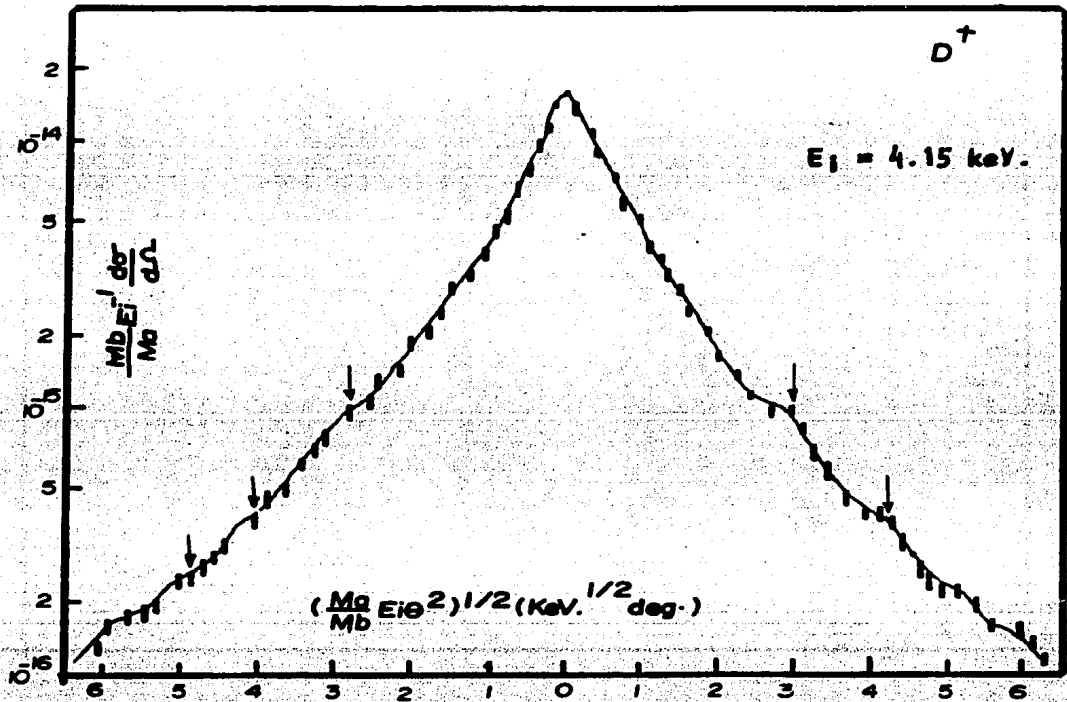
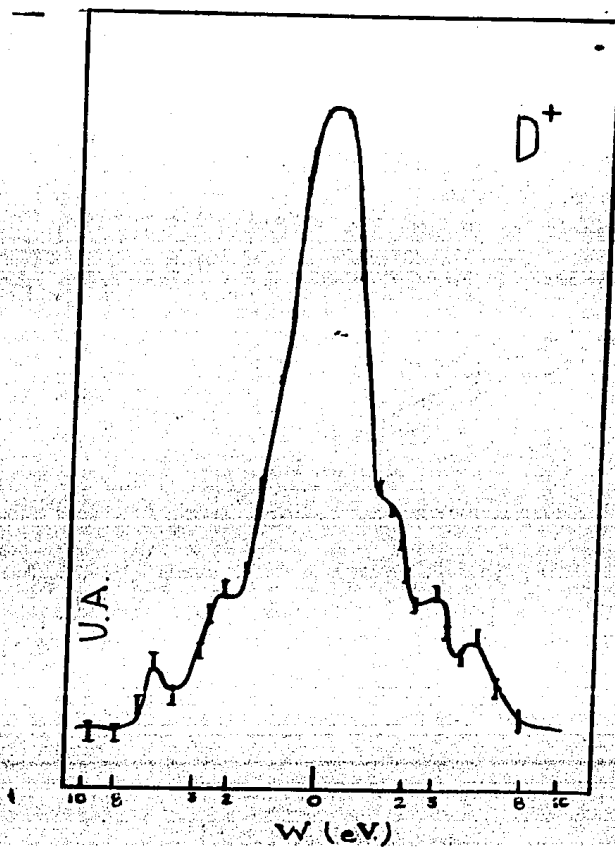


Fig 6.- Distribución en energía para el fragmento D^+



3).- Fragmento HD^+

Al igual que en el caso del H^+ sólo se registró la distribución angular a ángulos menores que cero. Las gráficas de las distribuciones registradas (figuras 7 y 8) se comportaron de una manera muy diferente a las obtenidas para el H^+ y el D^+ en el sentido que no se observaron picos bien definidos, sino, que la característica principal fué la desviación de una curva exponencial, que da lugar a un máximo.

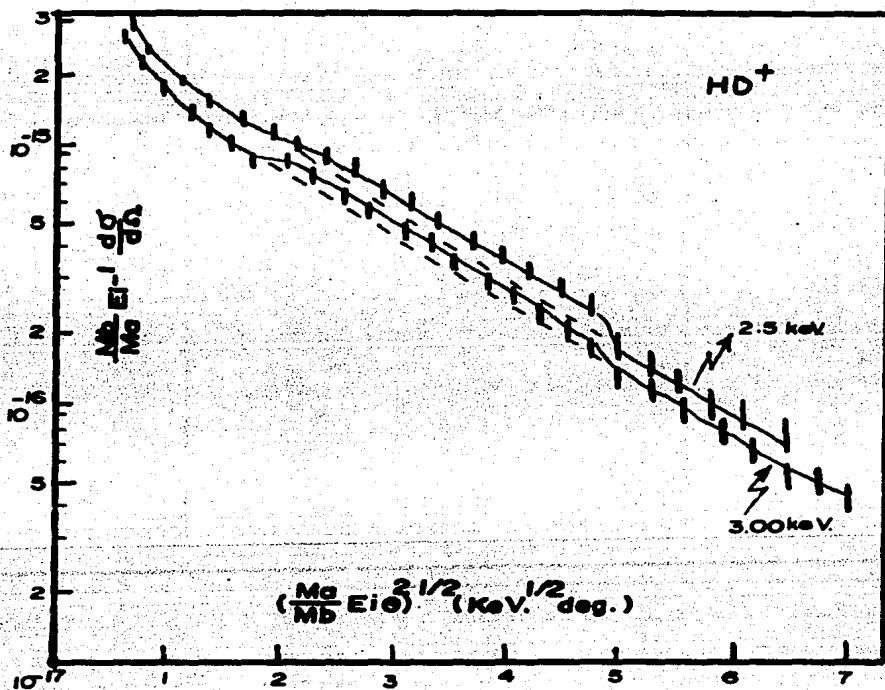


Fig 7.- Distribución angular del fragmento HD^+ empleando variables reducidas para energías de 2.5 y 3 keV.

La forma de las distribuciones angulares, en este ion hace suponer que las distribuciones de energía tienen a lo más un pico que representaría el único estado disociativo distinguible.

Como característica principal vuelve a aparecer un corrimiento para energías mayores, encontrándose la mitad del máximo para la energía de 4.15 keV. aproximadamente a $\sqrt{\gamma E \theta^2} = 3.3$, lo que corresponde a una energía sobre el nivel de disociación de 3.31 eV., siendo esta apenas perceptible en las medidas de distribución de velocidades. (figura 9) También se registra en la distribución de velocidades un pico sumamente pronunciado alrededor de los 9 eV. de energía de disociación que no fué observado en las distribuciones angulares.

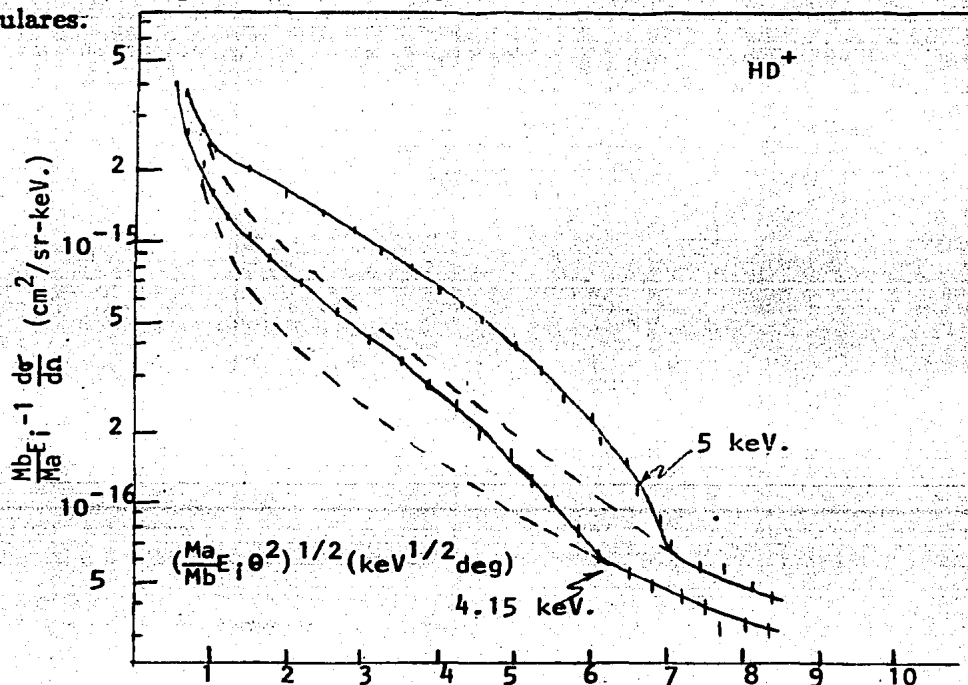
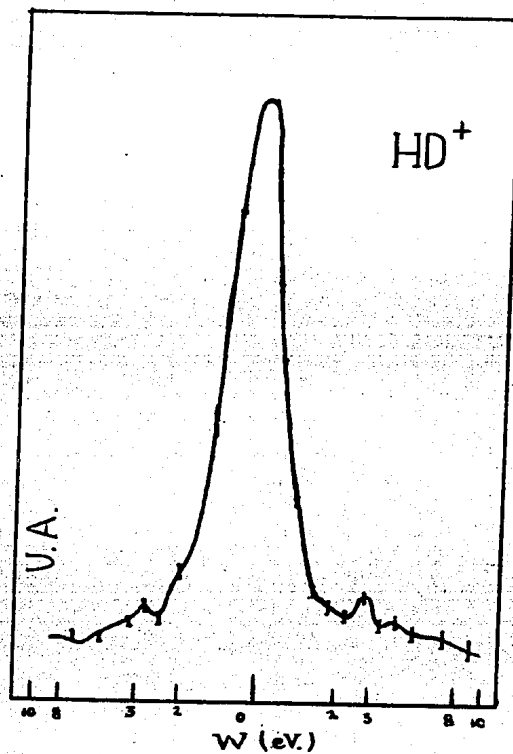


Fig 8.- Distribución angular del fragmento HD^+ empleando variables reducidas para energías de 4.15 y 5 keV.

Fig 9.- Distribución en energía para el fragmento HD^+



4).- Fragmento D_2^+

La distribución angular (figura 10) mostró al igual que con el fragmento HD^+ una curva que se desviaba aún más levemente de la exponencial, creandose un pequeño máximo en $\sqrt{\gamma E \theta^2} = 3.15$, lo que corresponde a una energía de disociación de 3.1 eV. El hecho de que no aparezca otra estructura sugiere que las demás energías de disociación del fragmento no provienen de estados repulsivos. De igual manera podemos de esta forma inferir que la distribución energética debe ser una curva suave sin estructuras demasiado definidas, notandose únicamente pequeños máximos alrededor de los 6.5 eV., los que no aparecen en las distribuciones angulares. (figura 11).

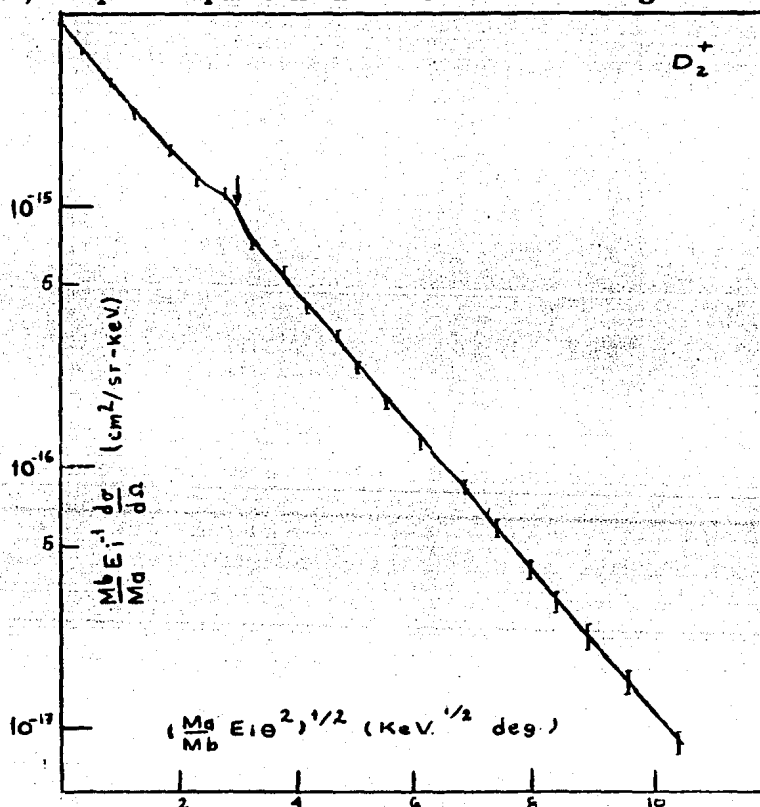
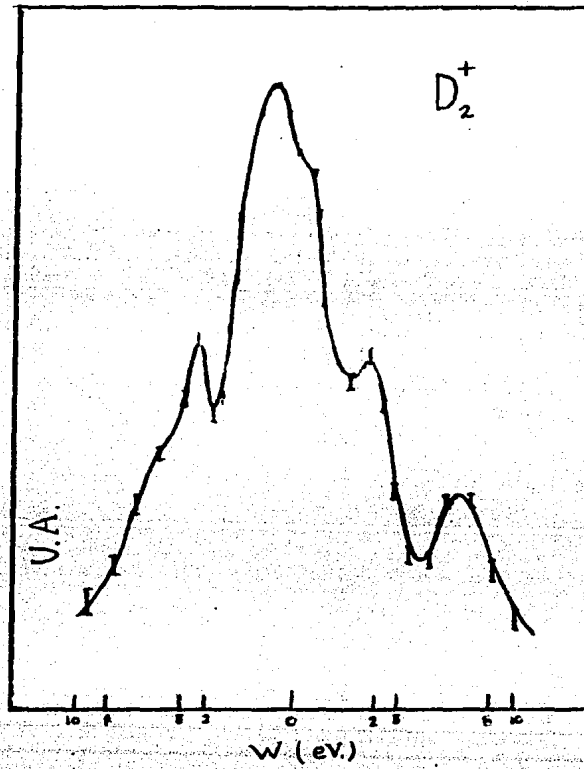


Fig 10.- Distribución angular del D_2^+ empleando variables reducidas a 4.15 keV.

Fig 11.- Distribución en energía para el fragmento D_2^+



Comparación de datos obtenidos usando Argón como blanco con los reportados para el H_2

1).- Fragmento H^+

Para este fragmento existe una diferencia muy clara entre los registros en los dos procesos de colisión tanto en la estructura de las gráficas como en las energías sobre el nivel de disociación detectadas, ya que en el caso del Argón aparece un triplete en 1.5, 2.7, y en 3.9, lo que no ocurre al emplearse la molécula de hidrógeno como blanco, ya que esta sólo presenta un máximo a 6.7 eV. La razón de esta diferencia estriba principalmente en la estructura del blanco empleado, ya que en el caso del H_2 se tiene un blanco molecular, y es probable que parte de la energía sea transferida al blanco en forma de energía vibracional, lo que no ocurre con el Argón.

2).- Fragmento D^+

Al comparar este resultado con el obtenido para la molécula de hidrógeno se vió que su comportamiento podía ser explicado de la misma manera, es decir, por la presencia de dos procesos de disociación, uno de los cuales era fuertemente dependiente de la velocidad de incidencia, y el otro suponía una excitación electrónica en un nivel de cruce, es decir, independiente de la energía incidente. Para el caso del Argón también se observaron dos procesos disociativos, sin embargo estos correspondían a disociaciones del tipo ii) y iii).

Las características semejantes en los dos casos son las energías de disociación obtenidas. Estas forman un triplete en 2.66, 5.34 y 8.17 eV. para el Argón, y de 2.5, 5.1 y 8 eV. para el H_2 . Al igual que en el caso del H_2 la comparación entre el H^+ y el D^+ muestra diferentes valores para el pico de disociación e indicios para el D^+ de colisiones directas, lo que sugiere en ambos casos procesos de disociación básicamente diferentes, resultado de un efecto isotópico.

3).- Fragmento HD^+

Nuevamente para este fragmento se observa una notable similitud, ya que tanto las distribuciones angulares como la energía de disociación corres-

ponden a las obtenidas al utilizar a la molécula de hidrógeno como blanco; la única diferencia que se presentó fué debida al hecho que para el Argón se registró un pico sumamente pronunciado alrededor de 9 eV. de energía de disociación, el cual no aparece en los resultados del H_2 .

4).- Fragmento D_2^+

Al analizar este fragmento se observa una diferencia en la energía de disociación encontrada con respecto a la reportada para la molécula de Hidrógeno, ya que esta registra dos picos en 3 y 6.5 eV. aproximadamente, siendo solamente el pico en 6.5 encontrado en la colisión con el H_2 .

Una consideración importante es el hecho que las gráfica de los fragmentos HD^+ y D_2^+ tiene aproximadamente la misma forma, y su pico de disociación igualmente se encuentra alrededor de los de 3 eV. ,lo que hace suponer que el fenómeno de la disociación para bajas energías al incidir sobre Argón para estos fragmentos es el mismo, desviándose solamente para energías de disociación mayores, ya que para el HD^+ y el D_2^+ se registraron energías de disociación aproximadas de 9 y de 6.5 eV. respectivamente, las que igualmente no aparecieron en las distribuciones angulares.

5).- Secciones Totales

Al hacer la comparación entre las secciones totales para los dos blancos se obtuvieron los siguientes resultados:

En general se obtuvo una sección total preferentemente creciente para energías de incidencia mayores en todos los fragmentos registrados con excepción-del D^+ y el HD^+ al hacerse incidir sobre Argón. La magnitud de las secciones totales para todos los productos, y para los dos blancos empleados resultó ser del mismo orden de magnitud, es decir, de $\approx 10^{-17}$

En el caso del H_2 las secciones totales aumentan al aumentar la energía incidente, fenómeno que no ocurre en el caso del Argón que se observa una disminución en la sección total para los fragmentos D^+ y HD^+ para un intervalo de energía incidente alrededor de los 3 keV. (figura 12)

Las relaciones entre las secciones totales para el Argón y las distribuciones angulares en variables reducidas mostraron una gran similitud, ya que ambas curvas presentaban el tipo de proceso de excitación para el fragmento estudiado. Este hecho hace suponer que al menos con el Argón existe una relación entre la sección diferencial total y el proceso que se está observando.

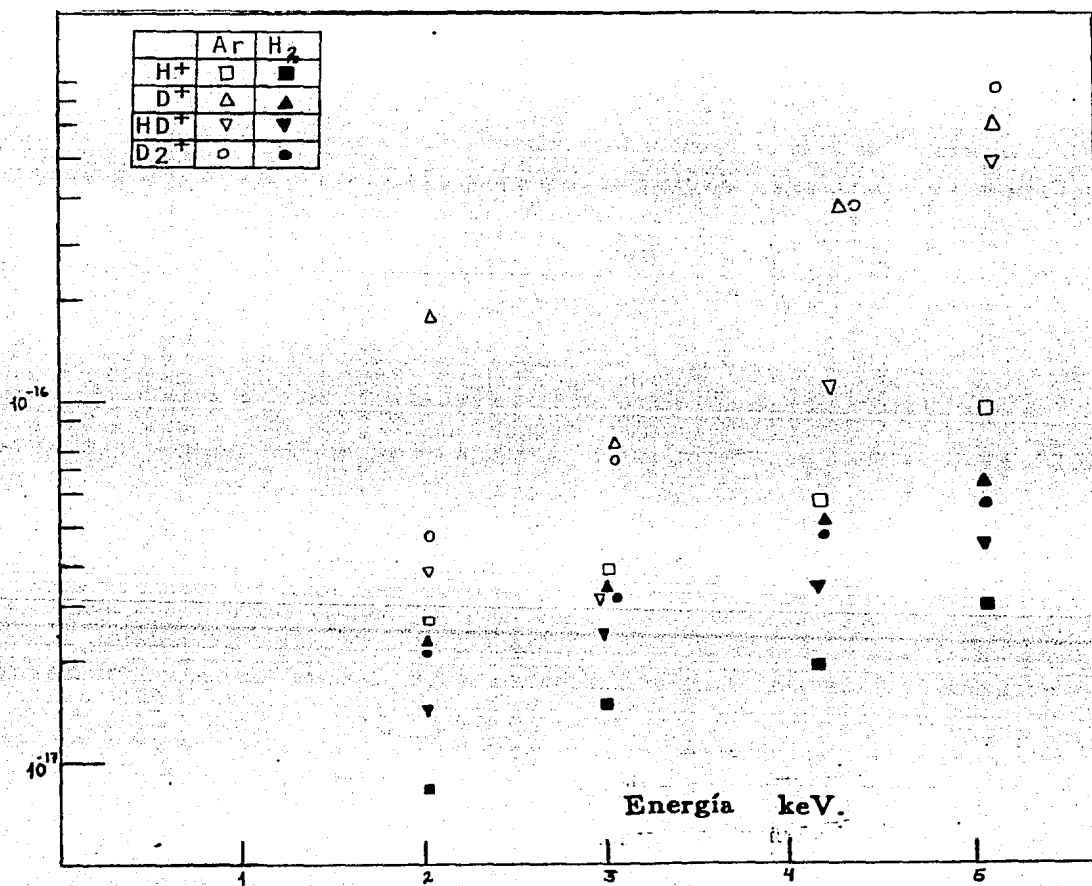


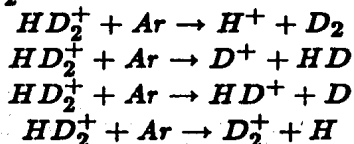
Fig 12.- Sección diferencial total para cada fragmento a energías de 2.5, 3, 4.15 y 5 keV. del ion incidente.

Tabla final de datos obtenidos para el Argón y el H_2
para todos los procesos de disociación estudiados

	H^+	D^+	HD^+	D_2^+	H^+	D^+	HD^+	D_2^+
	Distribución en Energía				Distribución Angular			
Ar		2.6			1.5	2.7		
	2.7	5.4	3.3		2.7	5.3	3.1	3.1
	3.9	8.0		6.7	3.9	8.2		
H_2		2.5		1.8				
		5.1	3.3			5.1	3.1	
	6.7	8.0		6.7	6.7			6.7

Discusión y Conclusiones

Un punto importante que debe observarse en este análisis es el hecho de que los únicos canales de disociación que se tomaron en cuenta en la separación del ion HD_2^+ fueron:



sin embargo, para los iones H^+ y D^+ se producen más canales de disociación tales como el $H^+ + D + D$, etc. Estos procesos apesar de tener una cierta probabilidad de ocurrir no se toman en cuenta en el análisis de este trabajo, suponiéndose que su probabilidad de ocurrencia es cero.

Ahora bien, a pesar de emplearse las mismas técnicas de detección y medición para los fragmentos del HD_2^+ , así como la misma energía de incidencia, el hecho de emplear dos blancos tan diferentes como la molécula de Hidrógeno y el átomo de Argón produjeron resultados diferentes tanto en las distribuciones angulares de los productos como en las distribuciones de energía de los mismos.

Sin embargo, para dos fragmentos (D^+ y HD^+) se obtuvieron resultados similares que sugieren el hecho de que aún dentro de las grandes diferencias de los blancos se pueden encontrar procesos para el HD_2^+ que aparentemente no dependen del blanco empleado.

Considerando por separado al ión HD_2^+ al incidir sobre Argón se obtuvieron resultados de la distribución angular con variables reducidas que concordaban notablemente bien con los resultados obtenidos para las distribuciones en energía. El hecho que el Argón sea un gas noble harían esperar que las interacciones entre los proyectiles fueran producidas por excitación colisional directa, lo que haría que las distribuciones angulares en variables reducidas decrecieran con el aumento en la energía incidente, sin embargo esto no ocurre así, sino que los procesos de disociación son producidos por una excitación electrónica acompañada de un salto energético.

A diferencia del proceso empleando H_2 como blanco para los frag-

mentos H^+ y D_2^+ no se observaron estados de Rydberg, siendo la única característica en común el hecho de que sus procesos de excitación son fuertemente dependientes de la velocidad, los que pueden ser asociados al igual que con el D^+ y el HD^+ a factores vibracionales durante la colisión, sufriendo estos últimos indicios de colisión directa para una energía incidente de entre 3 y 4.15 keV.

Finalmente se puede decir que para el experimento empleando Argón como blanco se obtuvieron resultados muy satisfactorios, ya que las energías de disociación predichas mediante la distribución angular con las gráficas de variables reducidas coinciden aproximadamente con las encontradas en las distribuciones de velocidad.

El hecho de que la comparación entre el Argón y el H_2 sólo para los fragmentos D^+ y HD^+ hayan resultado parecidas nos sugiere la importancia que tiene el blanco en el análisis y nos permite no sólo analizar los procesos disociativos del HD_2^+ , sino la influencia de la estructura del blanco.

BIBLIOGRAFIA

Obras de consulta General

Physical Review A Volume 26, Number 1 July 1982.

Angular distribution for H^- formation in single collisions of H^+ on Mg.

I. Alvarez, C. Cisneros and A. Russek.

Physical Review A Volume 14, Number 1 July 1976.

Angular distribuciones and total cross sections for D^- formation from interaction of D_2^+ with cesium.

I. Alvarez, C. Cisneros, C.F. Barnet, J.A. Ray y A. Russek

Physical Review A Volume 19, Number 2 February 1979.

Electron capture to D_3^+ and D_3^0 repulsive states by D_3^+ in Cs.

C. Cisneros, I. Alvarez, R. García, Barnett, Ray y Russek

Physical Review A Volume 14, Number 2 August 1976.

Negative-ion formation from dissociative collisions of H_2^+ , H_3^+ and HD_2^+ in H_2 , He and Xe.

I. Alvarez, C. Cisneros, C.F. Barnett and J.A. Ray

Mecánica Clásica.

Lipshitz-Landau

Addison-Wesley Publising Company.

Referencias

1) Collisional dissociation of HD_2^+ molecular ions in H_2 : 1.5-5.0 keV.

I. Alvarez, C. Cisneros, et all.

Aún no publicado.

2) Introduction to Quantum Mechanics

L. Pauling y E. B. Wilson

Mc Graw Hill. 1935.

- 2) Química General
Linus Pauling
Editorial Aguilar.
- 2) Introduction to the theory of ion-atom collisions
M. R. C. McDowell y J.P. Coleman
North-Holland Publishing Company. 1970.
- 2) Física: Fundamentos Cuánticos y Estadísticos.
Alonso y Finn
Fondo de cultura económica.
- 3) Introduction to Quantum Mechanics
L. Pauling, E. Wilson
Mc Graw Hill. 1935.
- 4) The Journal of Chemical Physics Vol. 41, Num. 4 1964.
Configuration-interaction study of the Ground State of
 H_3^+ molecule.
Ralph E. Christoffersen.
- 5) Physical Review A Volume A Number 24 Page 1624 1981.
S. C. Goh and J. B. Swan
- 6) Physica
A Modified Born approximation for Moderate-Energy
Atomic and Molecular Collisions
A. Russek, Volume 48, 165 (1970)
- 6) Physical Review A Volume 8, Number 6 Page 2898 1973.
Vibrational-Rotacional Excitation in Atom-Diatomic-Molecule
Collisions.
J.W. Ioup and A. Russek
- 7) Tesis de Licenciatura.
Poblaciones relativas de los iones hidrogénicos
producidos en una fuente de descarga en arco.
Luis Gutierrez 1986.
- 8) The Review of scientific instruments Vol. 26 Num. 9 1955

**Measurement of electron energies by deflection in a uniform
electric field.
G.A. Harrower**